

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**Utilização da técnica de espectrometria de fluorescência de  
raios X para determinação de resíduos catalíticos  
em polímeros comerciais**

TESE DE DOUTORADO

Kátia Messias Bichinho

Porto Alegre, 2008

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**Utilização da técnica de espectrometria de fluorescência de  
raios X para determinação de resíduos catalíticos  
em polímeros comerciais**

TESE DE DOUTORADO

Kátia Messias Bichinho

Porto Alegre, dezembro de 2008

Dra. Adriane Simanke

BRASKEM S.A.

Dr<sup>a</sup>. Vera Maria da Costa Dias

Fundação de Ciência e Tecnologia do

Estado do Rio Grande do Sul

Prof<sup>a</sup>. Dra. Sandra Maria Maia

Instituto de Química

Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Clarisse Maria Sartori Piatnicki

Instituto de Química

Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof. Dr. João Henrique Zimnoch dos Santos

Instituto de Química

Universidade Federal do Rio Grande do Sul

*Ao meu marido Gilvan, pelo amor incondicional.*

## *AGRADECIMENTOS*

---

Ao prof. Dr. João Henrique Zimnoch dos Santos, pela motivação e incentivo incansáveis durante a realização deste trabalho.

À minha mãe e irmãos, pela compreensão e apoio.

Ao corpo docente do Instituto de Química desta Universidade, pela excelente formação profissional a mim proporcionada ao longo destes anos.

Aos componentes da banca do exame de qualificação, Dr. Carlos Rodolfo Wolf, Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Clarisse Maria Sartori Piatnicki e Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Márcia Messias.

À dedicação e atenção dos componentes desta banca, em especial à Dr<sup>ª</sup>. Vera Maria da Costa Dias, pelo exemplo e incentivo.

Ao Prof. Dr. João Henrique Zimnoch dos Santos, por sua incansável dedicação e motivação em suas atividades de orientação.

Ao corpo docente do Instituto de Química desta Universidade, pela excelente formação que recebi ao longo desses anos.

Ao Programa de Pós Graduação em Química desta Universidade, em especial à Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Nádyá Pesce da Silveira, pela compreensão.

Ao Eng<sup>o</sup> Eduardo Magalhães Ballvé e colegas da CORSAN, pelo apoio especial nesta etapa final.

Às instituições, pelos programas de incentivo à educação e pesquisa:

Fundação de Ciência e Tecnologia

Instituto de Química desta Universidade

Instituto de Física desta Universidade

Laboratório Nacional de Luz Síncrotron

A quantificação de teores de resíduos catalíticos em resinas produzidas pela indústria petroquímica constitui-se em etapa importante para controlar a qualidade do produto. Embora teoricamente ofereça condições interessantes, ressaltando a possibilidade de análise direta de matrizes poliméricas em corpos de prova com espessuras e tamanhos variados, procedimentos simplificados para a preparação das amostras, tempo e custo operacional baixos para a quantificação, uma rápida busca na literatura aponta que a técnica de XRF é pouco utilizada para esse fim.

No presente trabalho, estudos foram desenvolvidos para avaliar a adequação da técnica de XRF para a quantificação de teores residuais de metais em polímeros comerciais. Para tanto, polietilenos produzidos por catalisadores Ziegler-Natta, Philips e metallocenos foram analisados por XRF. Padrões sintéticos a partir de cera comercial foram confeccionados visando à determinação quantitativa de resíduos metálicos e foram comparados àqueles preparados através de mistura de polietileno isento de metais, empregado como matriz, com óxido metálico pulverizado, seguido pelo processamento de moagem, para homogeneização adequada. A homogeneidade de distribuição dos metais nos padrões sintéticos foi avaliada estatisticamente e considerada adequada para aplicação em determinações quantitativas. Disponível comercialmente, o material de referência certificado ERM – EC680 (IRMM) foi utilizado nos estudos. Os limites de detecção obtidos para os metais estudados nas diferentes amostras de polietilenos por WDXRF foram: 12 mg kg<sup>-1</sup> para Mg, 0,8 mg kg<sup>-1</sup> para Ti, 1,6 mg kg<sup>-1</sup> para Cr, 1,2 mg kg<sup>-1</sup> para Zr e 1,9 mg kg<sup>-1</sup> para V. Por SR – TXRF, o limite de detecção obtido para V foi igual a 1,4 µg L<sup>-1</sup>. Por razões comparativas, a determinação de resíduos metálicos foi avaliada também por RBS.

Commercial polyethylenes produced by Ziegler-Natta, Philips and metallocene technology were analyzed by X-ray fluorescence spectroscopy. Synthetic standards using wax matrix was shown to be suitable for the calibration curve in comparison to those prepared by milling and grinding virgin polymer mixed with standard metal oxide as matrix. The detection limits obtained for the studied metal in different polymers by WDXRF were: 12 mg kg<sup>-1</sup> for Mg, 0.8 mg kg<sup>-1</sup> for Ti, 1.6 mg kg<sup>-1</sup> for Cr, 1.2 mg kg<sup>-1</sup> for Zr and 1.9 mg kg<sup>-1</sup> for V. By SR – TXRF, the detection limit obtained for V was 1,4 µg L<sup>-1</sup>. For comparative reasons, the determination of residual metal content by Rutherford backscattering spectrometry (RBS) and total-reflection X-ray fluorescence spectrometry (TXRF) is also discussed.

**ÍNDICE GERAL**


---

<i>ÍNDICE GERAL</i> .....	IX
LISTA DE ABREVIATURAS .....	XI
ÍNDICE DE FIGURAS .....	XIII
ÍNDICE DE TABELAS .....	XV
1 INTRODUÇÃO .....	1
1.1 Histórico .....	8
1.2 Mecanismos de interação da radiação com a matéria.....	10
1.2.1 Absorção fotoelétrica .....	15
1.2.2 Espalhamento Compton .....	18
1.2.3 Espalhamento Rayleigh.....	19
1.3 Fontes geradoras de raios X.....	20
1.3.1 Geração de raios X primários.....	24
1.3.2 Geração de raios X característicos .....	25
1.3.3 Geração de raios X por luz síncrotron.....	25
1.4 Fundamentos da Espectrometria de Fluorescência de Raios X com Dispersão em Comprimento de Onda – WDXRF.....	28
1.5 Fundamentos da Espectrometria de Fluorescência de Raios X com Dispersão em Energia – EDXRF .....	32
1.6 Principais efeitos de matriz.....	37
1.7 Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford - RBS.....	41
2 OBJETIVO.....	42
3 MATERIAIS E MÉTODOS .....	45
3.1 Materiais e reagentes .....	45
3.1.1 Amostras.....	45
3.1.2 Reagentes químicos.....	45
3.1.3 Material de referência certificado .....	45
3.1.4 Equipamentos .....	46
3.2 Confeção dos padrões sintéticos .....	46
3.2.1 WDXRF .....	46
3.2.2 Testes para solubilização da matriz de polietileno em pó.....	48
3.3 Preparação das amostras .....	49
3.3.1 Fluorescência de raios X por dispersão em comprimento de onda – WDXRF..	49
3.3.2 Espectrometria de retro-espalhamento Rutherford – RBS.....	49
3.3.3 Fluorescência de raios X por reflexão total – TXRF .....	49

3.4	Equipamentos .....	52
3.4.1	Espectrometria de fluorescência de raios X por dispersão em comprimento de onda – WDXRF .....	52
3.4.2	Espectrometria de retro-espalhamento Rutherford .....	53
3.4.3	Espectrometria de fluorescência de raios X por reflexão total – TXRF .....	54
3.4.4	Cálculo do limite de detecção para as análises quantitativas por XRF .....	54
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	56
4.1	Interpretação dos espectros qualitativos típicos obtidos para cada tipo de polietileno, por WDXRF .....	56
4.2	Avaliação de procedimentos para confecção de padrões sintéticos para XRF.....	60
4.3	Avaliação dos teores residuais de Zr obtidos com a utilização de padrões sintéticos, por WDXRF .....	66
4.4	Interpretação dos resultados obtidos para a determinação de teores residuais de metais em polietilenos comerciais, por WDXRF .....	68
4.5	Comparação entre a interpretação dos espectros qualitativos e os resultados quantitativos obtidos por WDXRF.....	69
4.6	Avaliação dos resultados obtidos para teores residuais de V em amostras de EPDM contra padrões secundários (analisados por AAS), por WDXRF .....	69
4.7	Viabilidade da análise química quantitativa direta de polietilenos por RBS .....	71
4.8	Avaliação das diferentes rotas propostas para a digestão das amostras de polietilenos para análises por TXRF .....	73
4.9	Viabilidade da análise química quantitativa de polietilenos por TXRF .....	75
5	CONCLUSÕES .....	81
6	BIBLIOGRAFIA.....	84

## LISTA DE ABREVIATURAS

AAS.....	Espectrometria de absorção atômica (Atomic Absortion Spectrometry)
CRM.....	Material de Referência Certificado (Certified Reference Material)
EDXRF.....	Fluorescência de raios X por dispersão em energia (Energy Dispersive X-ray Fluorescence)
EPDM.....	Elastômero de etileno-propileno-dieno (ethylene-propylene elastomers)
ETAAS	Espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica (Electrothermal Atomic Absortion Spectrometry)
FAAS.....	Espectrometria de absorção atômica com chama (Flame Atomic Absortion Spectrometry)
ICP-MS	Espectrometria de massas com plasma de acoplamento indutivo (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry)
ICPOES	Espectrometria de emissão óptica com plasma de acoplamento indutivo (Inductively Coupled Plasma with Optical Emission Spectrometry)
IRMM	Instituto de Materiais de Referência e Medições da Europa (Institute for Reference Material and Measurements)
LD.....	Limite de Detecção
LNLS.....	Laboratório Nacional de Luz Síncrotron
NAA.....	Análise por ativação com nêutrons (Neutron Activation Analysis)
NIST	Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia dos Estados Unidos (National Institute of Standards and Technology)
PE.....	Polímero do tipo polietileno (PolyEthylene)
PEAD.....	Polímero do tipo polietileno de alta densidade (PolyEthylene High Density)
PP.....	Polímero do tipo polipropileno (PolyPropylene)
PVC.....	Polímero do tipo policloreto de vinila (PolyVinylChloride)
PET.....	Polímero do tipo polietileno tereftalato (PolyEthylene Terephthalate)
PET	Cristal analisador pentaeritritol (Pentaerythritol)
RBS.....	Espectrometria de retro-espalhamento Rutherford

(Rutherford Backscattering Spectrometry)

SR.....Radiação síncrotron (Synchrotron Radiation)

SRXRF.....Fluorescência de raios X com fonte de Radiação Síncrotron  
(Synchrotron Radiation X-ray Fluorescence)

TXRF.....Fluorescência de raios X por reflexão total  
(Total Reflexion X-ray Fluorescence)

WDXRF.....Fluorescência de raios X por dispersão em comprimento de onda  
(Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence)

XRF.....Fluorescência de raios X (X-ray Fluorescence)

## ÍNDICE DE FIGURAS

- Figura 1.1** – Representação esquemática da atenuação da intensidade do feixe de fótons incidentes ao atravessar uma material de espessura X.....Pag 11
- Figura 1.2** – Coeficiente de absorção de massa ( $\mu$ ) para alumínio puro, variando em função da energia da radiação incidente. Borda K corresponde à energia de absorção fotoelétrica para Al  $K\alpha$ .....Pag 13
- Figura 1.3** – Coeficiente de absorção de massa ( $\mu$ ) para chumbo puro, variando em função da energia da radiação incidente. Borda K corresponde à energia de absorção fotoelétrica para Pb  $K\alpha$ ..... Pag 14
- Figura 1.4** – Absorção fotoelétrica. (a) Fóton com energia E interage com o átomo. (b) A energia E do fóton incidente é absorvida pelo elétron da camada K e o elétron é ejetado da camada K como um fotoelétron, com energia cinética  $E_{fe}$ . (c) Ocorre a emissão de um fóton de raios X característico, com energia  $E_{raioX}$  ou (d) emissão de elétron Auger.....Pag 16
- Figura 1.5** – Modelo representando espalhamentos de radiação Compton e Rayleigh, gerados a partir da interação entre um fóton e elétron. No espalhamento Compton, o fóton incidente transfere parte de sua energia para o elétron durante a colisão. No final da interação, o átomo torna-se ionizado e o fóton incidente é espalhado com energia menor ( $\lambda < \lambda'$ ); no espalhamento Rayleigh, a oscilação do dipolo induzido na partícula pela radiação incidente atua como uma fonte secundária, que produz espalhamento de radiação com mesma frequência da radiação incidente..... Pag 18
- Figura 1.6** – Representação clássica do espalhamento Rayleigh. A oscilação do dipolo induzido na partícula pela radiação incidente atua como uma fonte secundária, que produz espalhamento de radiação com mesma frequência da radiação incidente.....Pag 19
- Figura 1.7** – Esquema de tubo de raios X do tipo Coolidge, com janela frontal, utilizado como fonte geradora de raios X em equipamentos de WDXRF..... Pag 23
- Fig. 1.8** – Esquema do anel de armazenamento de elétrons em acelerador síncrotron..... Pag 28
- Figura 1.9** – Esquema de um espectrômetro WDXRF sequencial, mostrando componentes e fenômenos físicos principais que permitem a obtenção e medida de raios X característicos dos elementos químicos que compõem a amostra em estudo..... Pag 29

- Figura 1.10** – Esquema do fenômeno de difração de raios X sobre a superfície de cristais. A difração ocorre em planos paralelos à superfície do cristal, de acordo com a equação de Bragg. Os números 1 e 2 correspondem à ordem de difração. A radiação é espalhada sem perda de energia ( $\lambda = \lambda'$ ).....Pag 30
- Figura 1.11** – Esquema de um espectrômetro EDXRF mostrando componentes e fenômenos físicos principais que permitem a obtenção e medida de raios X característicos dos elementos químicos que compõem a amostra em estudo..... Pag 33
- Figura 1.12** - Esquema de comparação da geometria das técnicas:  
a) WDXRF e b) EDXRF..... Pag 34
- Figura 1.13** - Desenho para comparação do ângulo de incidência do feixe primário de radiação: a) EDXRF clássica e b) TXRF.....Pag 36
- Figura 1.14** – Curvas analíticas para sistemas binários. Curva 1, Fe-Co: não se observa efeitos de matriz; curva 2, Fe-Cr: efeito de reforço na intensidade da linha Cr  $K\alpha$  pela matriz; curva 3, Fe-Ni: efeito de absorção de intensidade da linha Ni  $K\alpha$  pela matriz..... Pag 39
- Figura 4.1** – Espectro de WDXRF qualitativo típico para polietilenos produzidos por catalisadores do tipo Ziegler-Natta (a), Philips (b) e metallocenos (c).....Pag 57
- Figura 4.2** – Ilustração das etapas de preparação de padrões sintéticos a partir de alíquotas conhecidas de solução aquosa multielementar em matriz de cera, conforme procedimento 3..... Pag 64
- Figura 4.3** – Espectro típico de RBS de um filme de polietileno contendo Cr residual. Feixe de  $He^+$  com energia de aceleração de 2,0 MeV. Tempo total de acumulação do sinal: 1,5 h.....Pag 71
- Figura 4.4** – Espectro típico de TXRF de uma amostra de polietileno contendo Cr residual, utilizando fonte de radiação síncrotron. Os demais picos foram atribuídos a aditivos. Ni foi adicionado como padrão interno.....Pag 76
- Figura 4.5** – Espectro típico de TXRF de uma amostra de EPDM contendo V residual, utilizando fonte de radiação síncrotron, evidenciando a linha de emissão do V  $K\alpha$ .....Pag 77

## ÍNDICE DE TABELAS

<b>Tabela 1.1</b> – Condições técnicas e operacionais para produção de SR no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, obtidas em tempo real.....	Pag 21
<b>Tabela 1.2</b> – Cristais analisadores freqüentemente utilizados em WDXRF.....	Pag 32
<b>Tabela 1.3</b> – Ângulos críticos de incidência do feixe primário de radiação que, matematicamente, possibilitam o fenômeno de reflexão total, relacionados a diferentes tipos de refletores e a diferentes energias da radiação incidente.....	Pag 35
<b>Tabela 3.1</b> – Condições operacionais dos testes de solubilidade por efeito de ultra-som para matrizes de polietileno em tolueno.....	Pag 48
<b>Tabela 3.2</b> - Condições de operação do espectrômetro de WDXRF para a determinação de Mg, Ti, V, Cr e Zr em polietilenos.....	Pag 53
<b>Tabela 4.1</b> – Avaliação da homogeneidade de distribuição do analito Zr em padrões sintéticos confeccionados em matriz de polietileno, sendo que cada área irradiada corresponde a 0,78 mm <sup>2</sup> (1 mm de diâmetro). Resultados médios de cinco medidas para dez diferentes posições, com acumulação de sinal durante 40 s.....	Pag 61
<b>Tabela 4.2</b> – Avaliação da homogeneidade de distribuição do analito Zr em padrões sintéticos confeccionados em matriz de cera, sendo que cada área irradiada corresponde a 0,78 mm <sup>2</sup> (1 mm de diâmetro). Resultados médios de cinco medidas para dez diferentes posições, com acumulação de sinal durante 40 s.....	Pag 65
<b>Tabela 4.3</b> – Teores residuais de Zr em amostras de polietileno calculados contra duas curvas analíticas: padrões sintéticos em polietileno e em cera. Para cada amostra foi calculado o valor médio para cinco medidas seqüenciais, com tempo de acumulação de sinal de 40s.....	Pag 66
<b>Tabela 4.4</b> – Avaliação da equivalência de variâncias obtidas para análises de teores residuais de Zr determinados contra curvas analíticas de padrões sintéticos em polietileno e em cera, por WDXRF, aplicando o teste F, $\alpha = 0,05$ .....	Pag 67
<b>Tabela 4.5</b> – Teores residuais de metais em polietilenos comerciais usando curva de calibração confeccionada em matriz de cera, de composição multielementar. Para cada amostra foi calculado o valor médio para cinco medidas sequenciais.....	Pag 68
<b>Tabela 4.6</b> – Teores de V em filmes de EPDM determinados por WDXRF, com tempo de aquisição de 40 s por medida e correção de matriz por efeito Compton.....	Pag 70

# **INTRODUÇÃO**

## 1 INTRODUÇÃO

A produção mundial de polímeros, conforme divulgação da Associação de Produtores de Plásticos da Comunidade Européia, foi de 230 milhões de toneladas em 2005, enquanto a indústria da borracha alcançou uma produção de 21 milhões de toneladas no mesmo período, de acordo com informações do grupo internacional de estudo da borracha (sigla em inglês IRSG). As projeções para 2010 apontam para uma produção mundial de polímeros de 300 milhões de toneladas, sendo que o Continente Americano deverá contribuir com 27% do total (1). A produção mundial de polímeros, atualmente, excede a produção de aço. É interessante comentar que cerca de 60% da produção de polímeros destina-se a suprir o mercado com materiais estruturais e os 40% restantes destinados a materiais com finalidades funcionais.

A maioria dos polímeros produzidos é do tipo poliolefinas (polietileno e polipropileno) e são largamente utilizados como materiais estruturais na indústria de embalagens (41%), construção civil (20%), materiais isolantes elétricos (9%), peças para automóveis (7%), além de variadas aplicações. Como finalidades funcionais podem ser citadas as seguintes aplicações: aditivos, adesivos, cargas, reguladores de viscosidade, lubrificantes. São também empregados na indústria de cosméticos, em tintas, como materiais absorventes, no processamento de materiais cerâmicos e de concreto e como auxiliares de floculação no processo de tratamento de águas e de efluentes.

Importantes aplicações podem ser também encontradas nas áreas médica e odontológica como materiais tecnológicos utilizados em implantes, cirurgias (conexão de tecidos e artérias) e próteses. Polímeros especiais são utilizados também para o

desenvolvimento de dispositivos eletrônicos e ópticos para telecomunicações como diodos, visores, sensores, baterias (2).

Conhecer, quantificar e controlar os teores de resíduos catalíticos em matrizes poliméricas destinadas ao mercado é essencialmente importante frente a dois aspectos:

- a) estabilidade química do produto comercial, que pode resultar em comprometimento de propriedades mecânicas;
- b) concentração de metais pesados, questão que se torna relevante em função da aplicação (embalagens para alimentos) e da disposição final do material após a vida útil (contaminações de solo, água e ar).

A produção de poliolefinas envolve sistemas catalíticos baseados em metais. Os catalisadores Ziegler-Natta são produzidos com base em compostos derivados de Ti ou V, tais como tetracloreto de titânio –  $TiCl_4$  ou tricloreto óxido de vanádio –  $VOCl_3$ , ativados por compostos alquilalumínios que funcionam como co-catalisadores, como  $AlEt_3$  e  $Al_2Et_4Cl_2$ . Catalisadores Philips são baseados em compostos que contém Cr. Mais recentemente, desenvolveu-se uma nova classe de catalisadores, denominados metallocenos, que tem adquirido importância industrial devido a sua alta atividade catalítica e a sua possibilidade de produzir novos materiais poliméricos. Nesse caso, os principais sistemas catalíticos são baseados em compostos titanocenos e zirconocenos (3).

Os teores residuais de metais e sua natureza química contribuem para determinar a estabilidade do polímero frente à oxidação. A auto-oxidação é alimentada pela decomposição de hidroperóxidos catalisada por metais tais como Fe, Cr, V, Ti ou Al oriundos de resíduos de sistemas catalíticos, aditivos ou corantes. Resíduos ácidos de catalisadores, tais como o Cl

proveniente do  $TiCl_3$  e  $AlR_2Cl$  (R= ligante alquil) ou  $MgCl_2$  também podem catalisar a decomposição de peróxidos. Salienta-se que os catalisadores metalocenos, os quais podem proporcionar sistemas catalíticos de alta produtividade, fornecem poliolefinas que apresentam excelente estabilidade oxidativa devido ao reduzido teor metálico residual (4). Teores residuais de Cr em polietileno de alta densidade (PEAD), produzido por catalisadores Philips, contribuem para a degradação dos polímeros durante o processamento (fusão), pois promovem a decomposição de hidroperóxidos. Ainda, resíduos de Ti contribuem para a formação de grupos funcionais como alcoóis e compostos carbonílicos (5). Elevados níveis de insaturações vinílicas associadas a teores residuais de Cr foram considerados como fatores contribuintes para a baixa estabilidade à oxidação de PEAD (4).

Outro aspecto importante associado aos teores residuais de metais em polímeros refere-se à saúde e à preservação ambiental. A Agência Nacional de Vigilância Sanitária publicou a Resolução 105 de 19 de maio de 1999, que especifica condições para aceite de embalagens destinadas a entrar em contato com alimentos (6). Dentre os fatores abordados, citamos em especial que *“as embalagens e equipamentos plásticos destinados a entrar em contato com alimentos podem utilizar todos os tipos de corantes e pigmentos desde que cumpram os seguintes requisitos:*

- a) *não devem migrar para os alimentos;*
- b) *não devem conter os elementos abaixo relacionados em quantidades superiores às seguintes porcentagens: arsênio (solúvel em NaOH 1 N), 0,005 % m/m; bário (solúvel em HCl 0,1 N), 0,01 % m/m; cádmio (solúvel em HCl 0,1 N), 0,01 % m/m; zinco (solúvel em HCl 0,1 N), 0,20 % m/m; mercúrio (solúvel em HCl 0,1 N), 0,005 % m/m; chumbo (solúvel em  $HNO_3$  1 N), 0,01 % m/m; selênio (solúvel em HCl 0,1 N), 0,01 % m/m;*

*c) o conteúdo de aminas aromáticas não deve ser superior a 0,05 % m/m.”*

A determinação de metais em polímeros tem sido realizada por técnicas analíticas quantitativas usuais como espectrometria de absorção atômica (AAS). Em tal caso, o metal é previamente extraído e dissolvido em solução ácida (etapa de digestão ou abertura da amostra), como meio de garantir que o analito apresente-se na forma adequada para possibilitar a medida no equipamento. Esse procedimento demanda tempo e pode introduzir alguns erros sistemáticos devido às várias etapas envolvidas no procedimento. Outro aspecto a ser considerado é a limitação da técnica para a determinação de metais como Cr, Ti e Zr, os quais tendem a formar óxidos refratários durante a etapa de atomização, principalmente pela composição e temperatura da chama (7). Tais problemas podem ser contornados pelo uso de métodos diretos, os quais permitem a análise da amostra sólida sem a necessidade da etapa de digestão. Alguns exemplos de aplicações de análise elementar de polímeros são encontrados na literatura: espécies de fluoretos em filmes de fluorocarbono foram medidas por espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS) (8; 9). Espectroscopia Mössbauer foi reportada como um método para a quantificação de Fe e investigação estrutural de derivados do metal (10). V, Zr e Al incorporados em filmes de polímeros do tipo EPDM, preparados por sistemas catalíticos formados a partir de compostos de V e metallocenos, foram determinados por espectrometria de retroespalhamento Rutherford (RBS) (11; 12). Uma rápida comparação entre as técnicas analíticas viáveis para a quantificação de metais em polímeros demonstra que o desenvolvimento da espectrometria atômica oferece uma variedade de técnicas analíticas. Podem ser citadas a espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS) ou atomização eletrotérmica (ET-AAS) e a técnica de plasma de acoplamento indutivo (ICP OES e ICP-MS). Essas técnicas requerem quantidade significativa de amostra, reagentes com elevado grau de pureza e sucessivas etapas de preparação, mas apresentam a grande vantagem

de possibilitar o alcance de baixos limites de detecção tornando-se bastante adequadas para análises de elementos químicos em concentrações da ordem de  $\mu\text{g L}^{-1}$  e de  $\text{ng L}^{-1}$ , respectivamente.

A espectrometria de fluorescência de raios X (XRF) é uma técnica que permite tanto a prospecção quanto a quantificação de elementos químicos em diferentes materiais (13). A determinação de Cd (ampla aplicação industrial em pigmentos) por espectrometria de fluorescência de raios X com dispersão em comprimento de onda (WDXRF) é bastante empregada para avaliar a concentração do metal, de elevada toxicidade, em diferentes tipos de peças confeccionadas em PE, PP, PVC e PET disponíveis comercialmente ou como acessórios de equipamentos eletrônicos. Cabe salientar que o teor máximo de Cd permitido pela diretiva da Comunidade Européia é de  $100 \text{ mg kg}^{-1}$  (14). Comparada a outras técnicas, XRF clássica demanda pouca ou nenhuma preparação e permite que se trabalhe com materiais na forma sólida, líquida, em pó, emulsões e outras (15). Apesar dessas vantagens, a técnica de XRF tem sido pouco utilizada para a quantificação de metais residuais em polímeros. Um dos principais fatores limitantes é a carência de materiais de referência certificados (CRM), comercialmente disponíveis, que permitam conhecer a precisão e exatidão dos resultados obtidos. O Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia dos Estados Unidos (NIST) fornece matrizes de polietileno com teores certificados para Cd. Através do Instituto de Materiais de Referência e Medições da Europa (IRMM), é possível adquirir polietilenos com teores certificados para As ( $3,93$  e  $30,9 \text{ mg kg}^{-1}$ ), Br ( $98$  e  $808 \text{ mg kg}^{-1}$ ), Cd ( $21,7$  e  $140,8 \text{ mg kg}^{-1}$ ), Cl ( $92,9$  e  $810 \text{ mg kg}^{-1}$ ), Cr ( $17,7$  e  $114,6 \text{ mg kg}^{-1}$ ), Hg ( $4,50$  e  $25,3 \text{ mg kg}^{-1}$ ), Pb ( $13,8$  e  $107,6 \text{ mg kg}^{-1}$ ) e S ( $78$  e  $670 \text{ mg kg}^{-1}$ ). Em 2005, as empresas DSM Resolve e PANalytical desenvolveram uma série composta por cinco diferentes padrões em matriz de polietileno abrangendo as seguintes faixas de concentrações: Cr ( $0,0$  e  $24,8 \text{ mg kg}^{-1}$ ), Ni ( $0,0$  e  $10,6 \text{ mg$

kg<sup>-1</sup>), Cu (0,0 e 25,1 mg kg<sup>-1</sup>), Zn (0,0 e 5,1 mg kg<sup>-1</sup>), As (0,0 e 6,4 mg kg<sup>-1</sup>), Br (0,0 e 163,3 mg kg<sup>-1</sup>), Cd (0,0 e 28,4 mg kg<sup>-1</sup>), Hg (0,0 e 5,3 mg kg<sup>-1</sup>), Pb (0,0 e 22,3 mg kg<sup>-1</sup>) e Ba (0,0 e 600 mg kg<sup>-1</sup>).

Apesar dessas alternativas, pode-se observar que o número de elementos químicos certificados é limitado e direcionado para a quantificação de resíduos potencialmente tóxicos, não abrangendo totalmente a demanda da indústria petroquímica, tanto que, dentre os principais resíduos metálicos provenientes de sistemas catalíticos já mencionados, encontra-se apenas certificação para o Cr. Não existem certificações para Mg, Ti, V ou Zr ou mesmo para elementos químicos constituintes de aditivos. Frente a esta necessidade, pesquisadores confeccionaram padrões em matriz de polietileno através da adição de compostos usualmente empregados como aditivos em polímeros comerciais contendo F, Na, Mg, Al, Si, P, S, Ca, Ti e Zn na ordem de 5 mg kg<sup>-1</sup> e 600 mg kg<sup>-1</sup> para Mg. A validação dos resultados foi feita através da utilização das técnicas de ICP OES e ativação de nêutrons (NAA), que demonstrou a viabilidade da confecção de padrões homogêneos e estáveis para XRF (16).

Materiais como aços-carbono, aços inoxidáveis, ligas de Cu, de Sn, de Pb, de Zn, argilas, cimentos, rochas, materiais refratários, cinzas de carvão e calcários são classicamente analisados por XRF e a disponibilidade de CRM é ampla e diversificada.

Para polímeros, agregam-se dificuldades adicionais no processo de produção de padrões sintéticos em laboratórios, alternativa bastante utilizada em XRF quando não existe disponibilidade comercial de CRM. As matrizes poliméricas devem ser isentas de impurezas metálicas, a redução de *pellets* a material pulverizado requer moagem especial, sendo o moinho criogênico a melhor opção em bancada. Além desses fatores, a mistura de matrizes

pulverizadas a óxidos ou reagentes de elevada pureza agrega dificuldades de homogeneização dos sólidos devido à diferença de polaridade desses materiais. Para compensar tais dificuldades por vezes são utilizados esterearatos.

Embora XRF clássica tenha sido desenvolvida como uma técnica versátil no campo de pesquisa da Química Analítica, não é adequada para quantificação em concentrações inferiores a  $\text{mg L}^{-1}$  devido a problemas relacionados aos efeitos de matriz, principalmente importantes quando se trata de materiais constituídos por metais pesados ou com elevado grau de cristalinidade. Tais fatores correlacionados conduzem a erros sistemáticos. Extensivos esforços têm sido feitos e reportados à comunidade científica para superar esses inconvenientes, sendo exemplos a separação de matriz (15), formação de filmes finos (17; 18) e modelagens matemáticas (19).

Um importante avanço foi alcançado ao se utilizar o conceito de reflexão total para gerar a fluorescência de raios X. O fenômeno de reflexão total para raios X foi descoberto em 1923 por Compton (20). O pesquisador descobriu que a refletividade de um alvo plano aumenta fortemente abaixo de um ângulo crítico de cerca de  $0,1^\circ$ . No entanto, somente a partir de 1971 os pesquisadores Yoneda e Horiuchi (21) examinaram a vantagem desse efeito para XRF, propondo a análise de uma pequena quantidade de amostra aplicada sobre um suporte plano totalmente refletivo. Essa técnica foi posteriormente desenvolvida (22; 23; 24; 25) e denominada espectrometria de fluorescência de raios X por reflexão total (TXRF).

## 1.1 Histórico

A descoberta dos raios X é atribuída ao físico alemão Wilhelm Conrad Röntgen, que apresentou seus estudos à comunidade científica em 1895. Recebeu o primeiro prêmio Nobel em Física, em 1901, por seus trabalhos. Foi a primeira de seis premiações sobre raios X até 1927 (26).

A utilização imediata da descoberta de Röntgen foi na Medicina, devido à possibilidade, inédita até o momento, de obtenção de imagens do corpo humano sem a necessidade de procedimentos invasivos para diagnosticar lesões e doenças. Atualmente, está disponível um número significativo de técnicas para diagnóstico e terapias médicas utilizando raios X, definindo uma área médica denominada radiodiagnóstico por imagem. Alguns exemplos são as radiografias de tórax e dentária, mamografia, densitometria óssea, tomografia computadorizada, litotripsia e hemodinâmica.

Somente por volta de 1940 as aplicações voltaram-se para o campo da Química Analítica, quando o primeiro equipamento de XRF tornou-se comercialmente viável, através da adaptação de um sistema de goniômetro de difratômetro de raios X, evolução que conferiu precisão ao posicionamento do sistema de detecção dos equipamentos de XRF. Uma estimativa mundial indica que existem cerca de 15.000 espectrômetros do tipo WDXRF, dos quais cerca de 20 % permitem determinações simultâneas. Há aproximadamente 3.000 espectrômetros de fluorescência de raios X com dispersão em energia (EDXRF) e outros 2.000 acoplados a microsondas. Cerca de 300 espectrômetros de TXRF estão atualmente em

operação, pois são opções de custo elevado (500 mil dólares). Algumas centenas de equipamentos estão acoplados a fontes de radiação síncrotron (27).

Em 1913, Moseley estabeleceu as bases teóricas para a análise qualitativa e quantitativa por XRF, fisicamente expressas pela Equação 1.1.

$$\sqrt{\nu} = \sqrt{c/\lambda} = k (Z - \sigma) \quad \text{Equação 1.1}$$

onde  $\nu$  é frequência da radiação (Hz),  $c$  é a velocidade da luz (m/s),  $\lambda$  é o comprimento de onda (m),  $k$  é uma constante para a série espectral (K, L, M etc.),  $Z$  é número atômico e  $\sigma$  corresponde a uma constante associada ao feixe de radiação primária.

Raios X são atualmente definidos como radiação eletromagnética que possui comprimento de onda compreendido entre 0,005 e 10 nm (27). Na região de sobreposição de energia, são fisicamente diferenciados dos raios  $\gamma$  devido à origem: raios X são gerados pela desaceleração de elétrons de alta energia ou por transições eletrônicas em camadas internas do átomo, enquanto que raios  $\gamma$  têm origem no núcleo atômico de isótopos radioativos. Ambas as radiações são classificadas como ionizantes, pois promovem ionizações nos materiais, em especial nos diferentes tecidos humanos.

Uma importante propriedade dos raios X é a possibilidade de sofrer absorção por diferentes processos quando ocorre interação com a matéria, fenômeno que varia com a

composição química, densidade ou espessura dos materiais, bem como em função da energia da radiação incidente. Os raios X são difratados sobre a superfície de cristais e possuem energia suficiente para promover ionização de gases, promovendo transições eletrônicas em camadas internas dos átomos, através da absorção fotoelétrica, fenômeno que permite a aplicação da fluorescência de raios X em análises químicas.

O fenômeno de fluorescência de raios X representa uma pequena parte do complexo processo de interação de partículas ou fótons com a matéria, que induz emissões secundárias (partículas ou fótons), as quais originam diferentes técnicas analíticas. A seguir serão discutidos alguns fenômenos que têm importância direta quando se aplica XRF em Química Analítica.

## **1.2 Mecanismos de interação da radiação com a matéria**

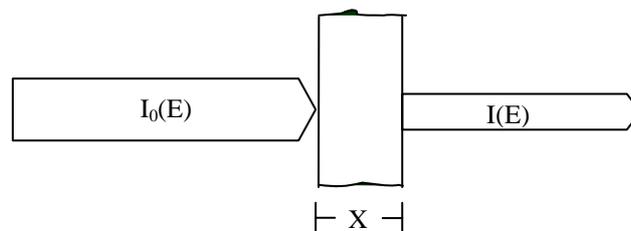
Embora um grande número de mecanismos de interação de partículas carregadas ou fótons com a matéria sejam conhecidos, três são considerados os principais: absorção fotoelétrica, espalhamento Compton e produção de par. A energia do fóton incidente e a composição química do material definem a probabilidade de interação. O fenômeno de produção de par é energeticamente viável em sistemas que envolvam, no mínimo, energia de 1,02 MeV. Portanto, não é produzido em equipamentos aplicados à análise química, que utilizam tubos de raios X como fonte geradora de radiação. Dentre os possíveis processos de interação de raios X com um meio absorvedor, destacam-se três principais, definidos como seção de choque total para a absorção fotoelétrica por átomo, seções de choque para

espalhamentos Compton e Rayleigh. A soma de todas as seções de choque normalizadas por átomo é a probabilidade  $\sigma_{\text{total}}$  de interação de um fóton incidente quando atravessa um meio absorvedor de espessura  $x$ , contendo um átomo por centímetro quadrado de área em relação à direção de incidência do fóton, indicada pela Equação 1.2 (28).

$$\sigma_{\text{total}} = \tau + \sigma_C + \sigma_R \quad \text{Equação 1.2}$$

onde  $\tau$  é a seção de choque para a absorção fotoelétrica,  $\sigma_C$  é a seção de choque para espalhamento Compton e  $\sigma_R$  corresponde à seção de choque para espalhamento Rayleigh.

No processo de interação dos raios X com a matéria, parte da energia do feixe de fótons incidente é absorvida. Portanto, o feixe incidente de intensidade  $I_0$  sofre atenuação, fenômeno mostrado na Figura 1.1.



**Figura 1.1** – Representação esquemática da atenuação da intensidade do feixe de fótons incidentes ao atravessar uma material de espessura  $x$  (28).

O fenômeno mostrado na Figura 1.1, considerando-se um material absorvedor de espessura  $dx$ , é fisicamente descrito pela Equação 1.3

$$I(E) = I_0(E) e^{-\mu^*(E) x} \quad \text{Equação 1.3}$$

onde  $I(E)$  é a intensidade do feixe atenuado,  $I_0(E)$  corresponde à intensidade do feixe incidente e  $\mu^*$  é o coeficiente de absorção linear para a espessura  $dx$ .

O coeficiente de absorção linear ( $\mu^*$ ) é definido pela Equação 1.4

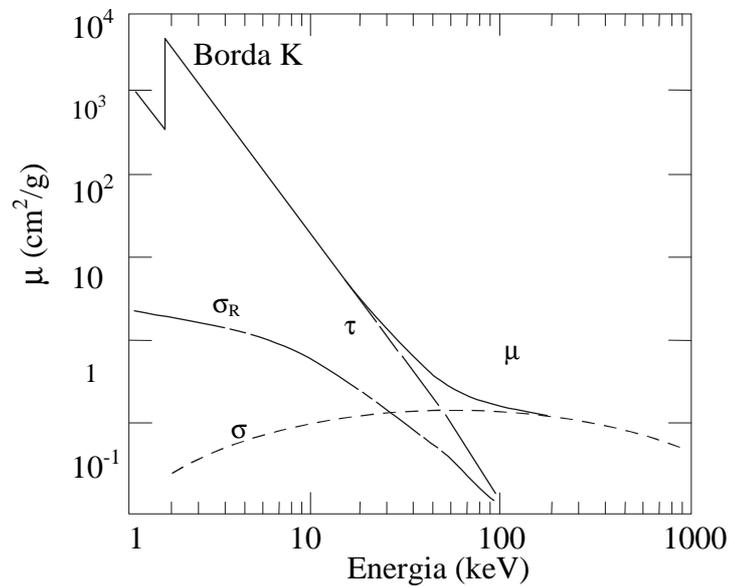
$$\mu^* = \sigma_{\text{total}} \cdot \rho \cdot N_0 \cdot A^{-1} \quad \text{Equação 1.4}$$

onde  $\rho$  é a densidade ( $\text{g/cm}^3$ ) do meio absorvedor,  $N_0$  o número de Avogadro e  $A$  o número de átomos.

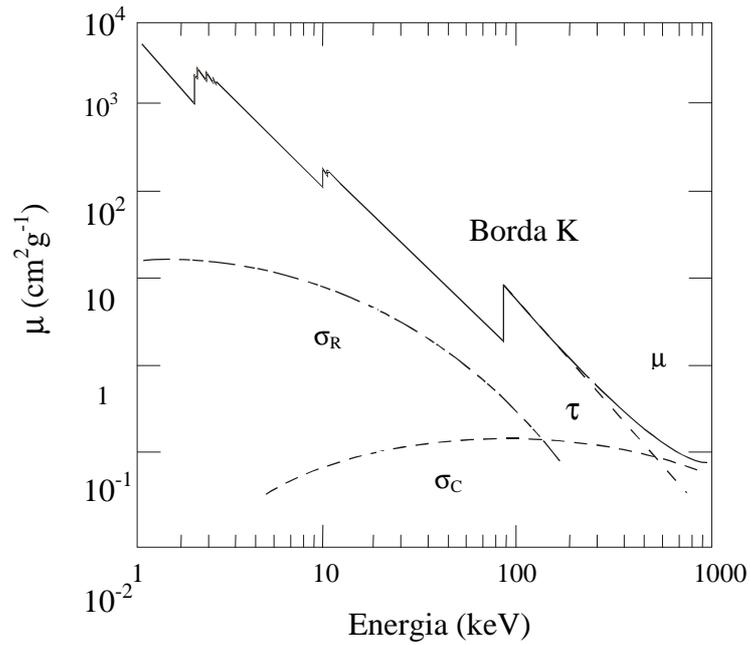
A utilização prática do coeficiente de absorção linear é limitada, pois varia com a densidade do meio absorvedor. Dessa forma, o conceito de coeficiente de absorção de massa  $\mu$  é amplamente utilizado e definido pela Equação 1.5.

$$\mu = \mu^* / \rho \quad \text{Equação 1.5}$$

onde  $\mu$  é expresso em  $\text{cm}^2/\text{g}$ . O coeficiente de absorção de massa depende da energia do fóton incidente e da composição química do material. As Figuras 1.2 e 1.3 mostram uma comparação entre os coeficientes de absorção de massa quando fótons de raios X interagem com materiais puros de alumínio e chumbo, respectivamente.



**Figura 1.2** – Coeficiente de absorção de massa ( $\mu$ ) para alumínio puro, variando em função da energia da radiação incidente. Borda K corresponde à energia de absorção fotoelétrica para Al  $K\alpha$ . [42]



**Figura 1.3** – Coeficiente de absorção de massa ( $\mu$ ) para chumbo puro, variando em função da energia da radiação incidente. Borda K corresponde à energia de absorção fotoelétrica para  $\text{Pb K}\alpha$  (28).

De acordo com as Figuras 1.2 e 1.3, observamos que a borda de absorção de energia K depende do número atômico. Considerando a borda K, observamos que a absorção para o Al ocorre em torno de 2 keV enquanto para o chumbo, em 100 keV.

### 1.2.1 Absorção fotoelétrica

No processo de absorção fotoelétrica, a energia do fóton incidente é totalmente transferida para um elétron que compõe o átomo absorvedor. Dessa forma, o fóton incidente desaparece e o elétron é ejetado de sua camada eletrônica de origem, passando a ser denominado fotoelétron. A energia do fotoelétron ( $E_{fe}$ ) está descrita na Equação 1.6.

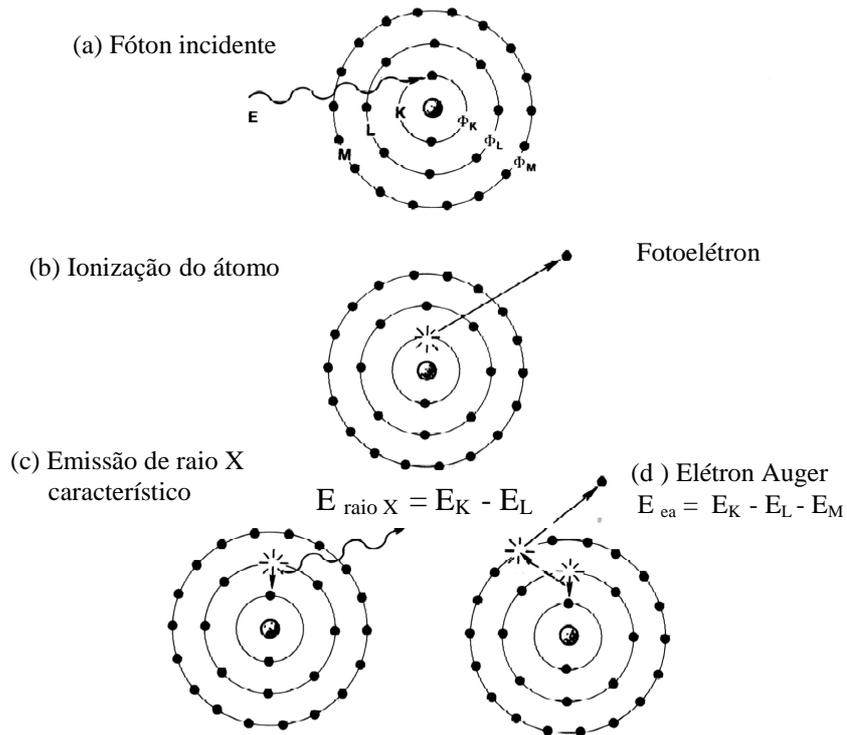
$$E_{fe} = E - E_b \quad \text{Equação 1.6}$$

onde  $E$  corresponde à energia do fóton incidente e  $E_b$  representa a energia de ligação do elétron na sua camada eletrônica de origem. Pela equação 1.6 é possível prever que a energia  $E$  do fóton incidente deva superar  $E_b$  para que o fenômeno ocorra. O fotoelétron é ejetado de sua camada eletrônica de origem com energia cinética igual a  $E_{fe}$ . O processo de absorção fotoelétrica deixa o átomo ionizado, com uma vacância em camada atômica interna, por exemplo, na camada K. Tal condição desencadeia uma série de transições eletrônicas a fim de preencher a vacância e permitir que o átomo retorne ao estado fundamental de energia. Supondo uma vacância originada na camada K e preenchida por um elétron da camada L, a energia dos raios X fluorescentes emitidos no processo é definida pela Equação 1.7.

$$E_{\text{raio X}} = E_K - E_L \quad \text{Equação 1.7}$$

onde  $E_K$  corresponde à energia de ligação do elétron na camada K e  $E_L$  à energia de ligação do elétron na camada L. A diferença de energia evidenciada no processo é emitida como raios X fluorescentes. Trata-se, portanto, de uma energia quantizada que corresponde a um comprimento de onda específico, considerando tratar-se de um mesmo elemento químico. Dessa forma, cada átomo ionizado emite um espectro composto por raios X característicos. Outros processos de estabilização do átomo ionizado ocorrem e competem com a fluorescência de raios X. Como exemplo, cita-se o Efeito Auger, que resulta na emissão de elétron Auger, fenômeno mais provável para elementos químicos de baixo número atômico

(28). A absorção fotoelétrica encontra-se esquematizada na Figura 1.4, considerando um único átomo.



**Figura 1.4** – Absorção fotoelétrica. (a) Fóton com energia  $E$  interage com o átomo. (b) A energia  $E$  do fóton incidente é absorvida pelo elétron da camada K e o elétron é ejetado da camada K como um fotoelétron, com energia cinética  $E_{fe}$ . (c) Ocorre a emissão de um fóton de raios X característico, com energia  $E_{\text{raioX}}$  ou (d) emissão de elétron Auger (28).

Segundo Bertin (26), uma das conseqüências do Efeito Auger é que a intensidade da linha de emissão de uma série espectral não é coerente com o número de vacâncias ou ionizações provocadas em determinado nível atômico. O rendimento de fluorescência para a série K,  $\omega_K$ , corresponde ao somatório do número de raios X fluorescentes de todas as linhas da série K, emitidas por unidade de tempo,  $n_K$ , dividido pelo número de vacâncias na série K formadas durante o mesmo tempo,  $N_K$ , conforme Equação 1.8.

$$\omega_K = \sum (n_K)_i / N_K = (n_{K_{\alpha 1}} + n_{K_{\alpha 2}} + n_{K_{\beta 1}} + \dots) / N_K \quad \text{Equação 1.8}$$

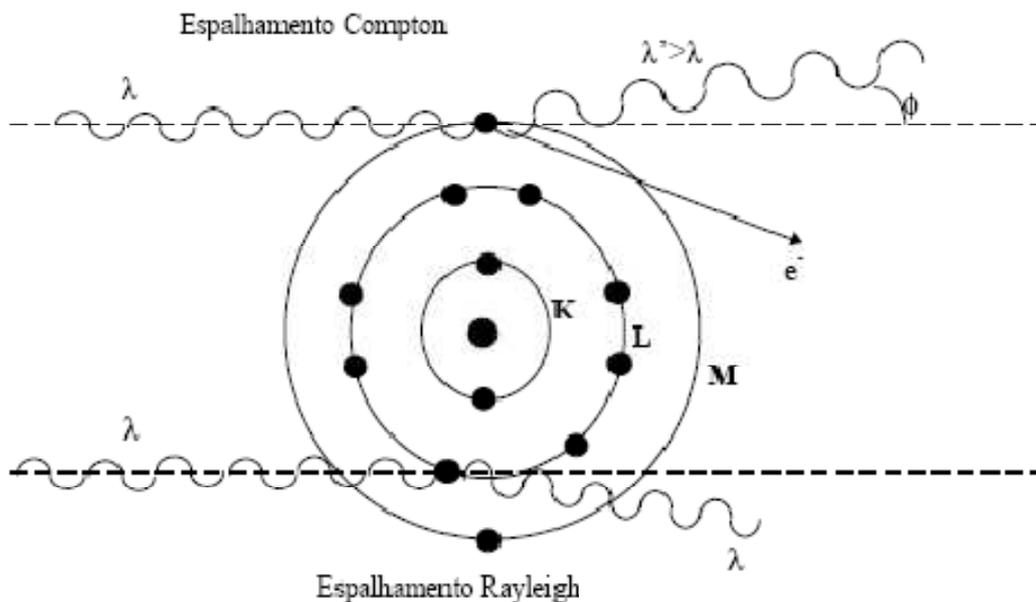
Os rendimentos de fluorescência  $\omega_L$  e  $\omega_M$  para as séries espectrais L e M, respectivamente, são definidos de forma similar. Como conseqüência, o rendimento Auger é definido como sendo  $1 - \omega$  (26).

A absorção fotoelétrica induz um número limitado de transições eletrônicas permitidas, previstas pelas regras de seleção da Química Quântica, gerando as séries espectrais de emissão (K, L, M etc.).

A absorção fotoelétrica ocorre em dois momentos distintos em espectrômetros de fluorescência de raios X que utilizam tubos de raios X como fonte geradora de radiação: na superfície do ânodo metálico que compõe o tubo, gerando raios X primários, e sobre a superfície da amostra, produzindo raios X secundários.

### 1.2.2 Espalhamento Compton

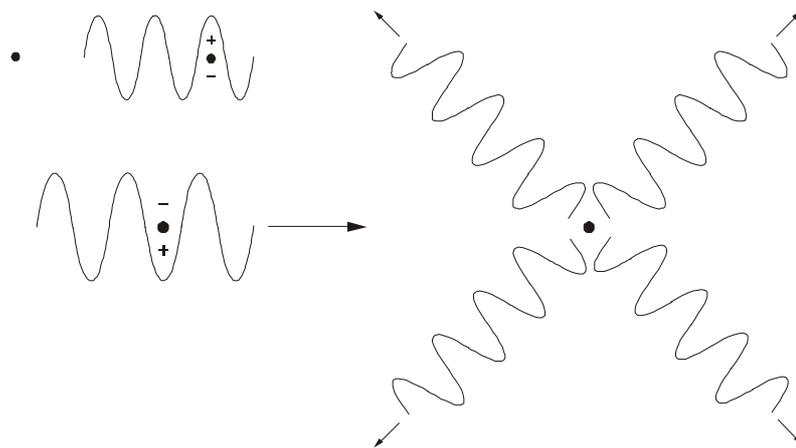
O fenômeno de espalhamento Compton ocorre quando um fóton incidente colide com um elétron do átomo absorvedor, sendo desviado de sua trajetória inicial num ângulo  $\theta$ , transferindo parte de sua energia para o elétron (29). O fenômeno de espalhamento Compton é também denominado de espalhamento incoerente, pois a energia do fóton incidente é maior do que a energia do fóton espalhado. A Figura 1.5 mostra um esquema simplificado do fenômeno de espalhamento Compton.



**Figura 1.5** – Modelo representando espalhamentos de radiação Compton e Rayleigh, gerados a partir da interação entre um fóton e elétron. No espalhamento Compton, o fóton incidente transfere parte de sua energia para o elétron durante a colisão. No final da interação, o átomo torna-se ionizado e o fóton incidente é espalhado com energia menor ( $\lambda < \lambda'$ ); no espalhamento Rayleigh, a oscilação do dipolo induzido na partícula pela radiação incidente atua como uma fonte secundária, que produz espalhamento de radiação com mesma frequência da radiação incidente (26).

### 1.2.3 Espalhamento Rayleigh

O espalhamento Rayleigh é um processo pelo qual o átomo não sofre excitação ou ionização. Os fótons incidentes são espalhados sem perda de energia, isto é, provocando um espalhamento elástico da radiação incidente e com uma relação de fase definida entre as radiações incidente e espalhada. Supondo um feixe de radiação eletromagnética incidindo sobre uma partícula, que é pequena em relação ao comprimento de onda da radiação, a partícula sofre intenso distúrbio, causado pela oscilação dos campos elétrico e magnético da radiação incidente. Como consequência, um dipolo induzido é produzido na partícula, que passa a oscilar na mesma frequência da radiação incidente. A partícula atua como fonte secundária, espalhando radiação de mesma frequência em todas as direções (26). A Figura 1.6 ilustra esse fenômeno.



**Figura 1.6** – Representação clássica do espalhamento Rayleigh. A oscilação do dipolo induzido na partícula pela radiação incidente atua como uma fonte secundária, que produz espalhamento de radiação com mesma frequência da radiação incidente (26).

Uma das propriedades mais importantes do espalhamento Rayleigh é a dependência da intensidade do espalhamento com a frequência da radiação incidente, que estabelece uma relação de proporcionalidade. Por esse motivo, o espalhamento Rayleigh é característico de partículas pequenas como átomos e moléculas (26). Em XRF, a intensidade do espalhamento Rayleigh é dada pelo somatório das amplitudes da radiação coerentemente espalhada por cada elétron ligado ao átomo (27).

### **1.3 Fontes geradoras de raios X**

Existem diferentes tipos de fontes capazes de gerar raios X para aplicação em XRF. A princípio, qualquer fonte que emita partículas ou fótons que possuam a energia mínima para gerar raios X característicos dos elementos químicos pode ser utilizada. Além disso, é importante que a fonte seja estável durante a emissão da radiação e eficiente no processo de geração de raios X. São exemplos típicos de fontes de raios X: isótopos radioativos (emissão de raios  $\gamma$ ), tubos de raios X selados e luz síncrotron. Em geral, equipamentos que são utilizados em medidas de campo, fora de laboratórios, são equipados com isótopos radioativos, devido à facilidade de transporte relacionado ao tamanho reduzido da fonte (cerca de 1 cm<sup>2</sup> de diâmetro) e do equipamento completo. Equipamentos de EDXRF de laboratório são equipados com fontes radioativas ou tubos de raios X selados. Uma diferença entre as fontes radioativas e os tubos é que as primeiras limitam a energia que se dispõe para irradiar a amostra, vinculada à energia dos raios  $\gamma$  emitidos por determinado radioisótopo e a duração da fonte depende do período de meia-vida do isótopo radioativo. Ainda, emitem radiação permanentemente. Nos tubos, pode-se aplicar uma tensão variada, adequada à necessidade, até o limite de 4 kW, quando se trabalha com ânodo fixo (mais comum). O tempo de vida útil

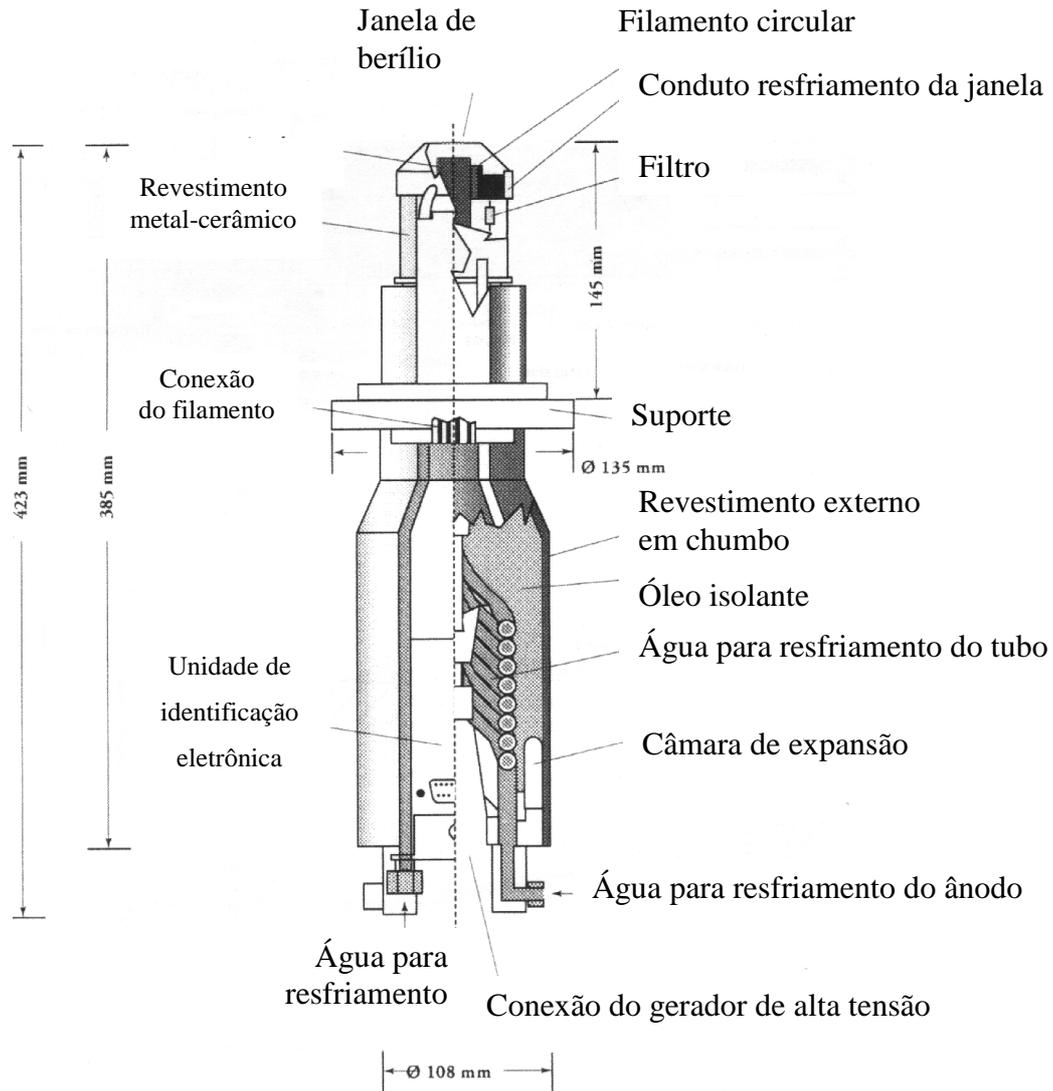
de um tubo chega a dezenas de anos, com manutenção e uso adequados. O preço para aquisição de tubos de raios X para uso em XRF é da ordem de \$ 25,000.00.

Por outro lado, a radiação síncrotron (SR) é considerada uma fonte de alta eficiência, mas requer um acelerador de partículas. O Brasil possui o Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), localizado na cidade de Campinas/SP, único no Hemisfério Sul e operando desde 1997. Algumas informações técnicas do LNLS estão descritas na Tabela 1.2 (30). Dentre as linhas de pesquisa atualmente em operação, está disponível a linha de EDXRF, operando com energia entre 3 e 12 keV.

**Tabela 1.1** – Condições técnicas e operacionais para produção de SR no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, obtidas em tempo real (30).

Grandeza (unidade)	Valor
Energia de operação (GeV)	1,37
Energia de injeção (MeV)	500
Corrente de elétrons (mA)	250
Diâmetro médio do anel (m)	29,7
Comprimento do acelerador linear de partículas (m)	18

Os tubos de raios X modernos baseiam-se no modelo proposto por Coolidge, em 1913. Consistem basicamente de um tubo de vidro selado e evacuado, contendo um filamento de tungstênio (cátodo) para produção de elétrons, um ânodo de ródio metálico e uma janela de berílio que permite a saída da radiação eletromagnética gerada. Na Figura 1.7 está representado o esquema de um tubo de raios X com geometria moderna, onde a janela é colocada na posição frontal para otimizar o processo de irradiação da amostra. Atualmente, os tubos de raios X usados em WDXRF são confeccionados com ânodo de Rh, em sua maioria.



**Figura 1.7** Esquema de tubo de raios X do tipo Coolidge, com janela frontal, utilizado como fonte geradora de raios X em equipamentos de WDXRF (27).

### 1.3.1 Geração de raios X primários

Os raios X primários são compostos pela radiação contínua ou *bremsstrahlung* e por raios X característicos do metal que compõe o ânodo. Para a geração de raios X primários, aplica-se uma diferença de potencial entre o cátodo e o ânodo na ordem de 50 kV e uma corrente elétrica na ordem de 50 mA, que passa pelo filamento. Os elétrons produzidos no filamento (cátodo) são acelerados contra o alvo metálico (ânodo). A radiação contínua ou *bremsstrahlung* é emitida, gerada pela desaceleração de elétrons de alta energia quando colidem contra o alvo metálico. O espectro de raios X contínuos gerados pela fonte através da desaceleração de elétrons é caracterizado por um comprimento de onda mínimo,  $\lambda_{\text{pri}}$ , que depende essencialmente da diferença de potencial aplicado ao tubo de raios X, conforme mostrado na Equação 1.9.

$$\lambda_{\text{pri}} = hc / eV_0 \quad \text{Equação 1.9}$$

onde  $h$  é a constante de Planck,  $c$  é a velocidade da luz,  $e$  é a carga do elétron e  $V_0$  é a diferença de potencial aplicada ao tubo de raios X. Essa relação é conhecida como Lei de Duane-Hunt.

A emissão de raios X característicos do metal que compõe o ânodo ocorre quando a energia dos elétrons incidentes torna-se suficiente para promover a absorção fotoelétrica. As análises por XRF são feitas, geralmente, em condições de tensão e corrente elétrica aplicadas ao tubo de raios X que promovem a emissão desses raios X característicos.

Dessa forma, os raios X primários são compostos pela radiação contínua (*bremsstrahlung*), sobreposta por raios X característicos do metal que compõe o ânodo do tubo. Percebe-se aqui que a excitação da amostra é feita por radiação policromática, caracterizada por um comprimento de onda mínimo (máximo de energia), definido pela tensão e corrente aplicadas ao tubo de raios X.

### **1.3.2 Geração de raios X característicos**

Os raios X primários produzidos atravessam a janela de berílio do tubo e incidem sobre a amostra. Novamente, ocorrem os processos de interação da radiação eletromagnética com a matéria. A absorção fotoelétrica resulta na emissão de raios X secundários, compostos essencialmente por raios X característicos dos elementos químicos que compõem a amostra e por raios X primários provenientes do tubo.

### **1.3.3 Geração de raios X por luz síncrotron**

A SR foi observada pela primeira vez em 1947 num acelerador de elétrons da empresa General Electric. Percebeu-se que ocorria perda de energia dos elétrons acelerados, fenômeno inicialmente entendido como indesejável. Em 1950, foi percebido que este inconveniente inicial poderia ser direcionado de forma bastante útil, alavancando os estudos em ciência dos materiais (31). Elétrons ou pósitrons movendo-se à velocidade relativística, ou seja, próximos à velocidade da luz, quando submetidos a campo magnético, alteram sua

trajetória. Como resultado, evidencia-se a emissão de radiação tangencial à trajetória da partícula. Esta radiação é denominada SR, que abrange uma ampla faixa do espectro eletromagnético, a saber:

- a) Infravermelho:  $10^3$  a  $10^5$  nm
- b) região do visível:  $10^2$  nm
- c) ultravioleta: 10 a  $10^{-1}$  nm
- d) raios X:  $< 10^{-1}$  nm

As dimensões de átomos, moléculas e proteínas encontram-se nessas faixas, assim como distâncias de ligações químicas ou distâncias interatômicas entre planos cristalinos.

A energia crítica de uma SR é proporcional à energia  $E$  das partículas aceleradas é inversamente proporcional ao raio  $\rho$  da trajetória:

$$E_c \text{ (keV)} = 2.218E^3 \text{ (GeV)} / \rho \text{ (m)} \quad \text{Equação 1.10}$$

O fluxo de fótons  $F$  (fotons  $s^{-1}$ ), a densidade do fluxo de fótons  $D$  (fotons  $s^{-1} \text{ mrad}^{-2}$ ) e o brilho  $B$  (fotons  $s^{-1} \text{ mm}^{-2} \text{ mrad}^{-2}$ ) da SR produzida por elétrons em órbita circular sob constante efeito de campo magnético são definidos por:

$$F = 8.67 \times 10^9 I \text{ (mA)} \gamma \text{ (E/Ec)}^{3/2} K_{2/3}^2 \text{ (E/2Ec)} \Delta\theta \quad \text{Equação 1.11}$$

$$D = F / (2\pi \sqrt{\sigma_x'^2 + \sigma_p'^2} \sqrt{\sigma_y'^2 + \sigma_p'^2}) \quad \text{Equação 1.12}$$

$$B = D / (2\pi \sqrt{\sigma_x^2 + \sigma_p^2} \sqrt{\sigma_y^2 + \sigma_p^2}) \quad \text{Equação 1.13}$$

onde,

$I$  é a intensidade do feixe de elétrons

$\gamma = 1957 \times E$  (GeV), parâmetro relativístico

$K_{2/3}$  é a função Bessel modificada de segunda espécie

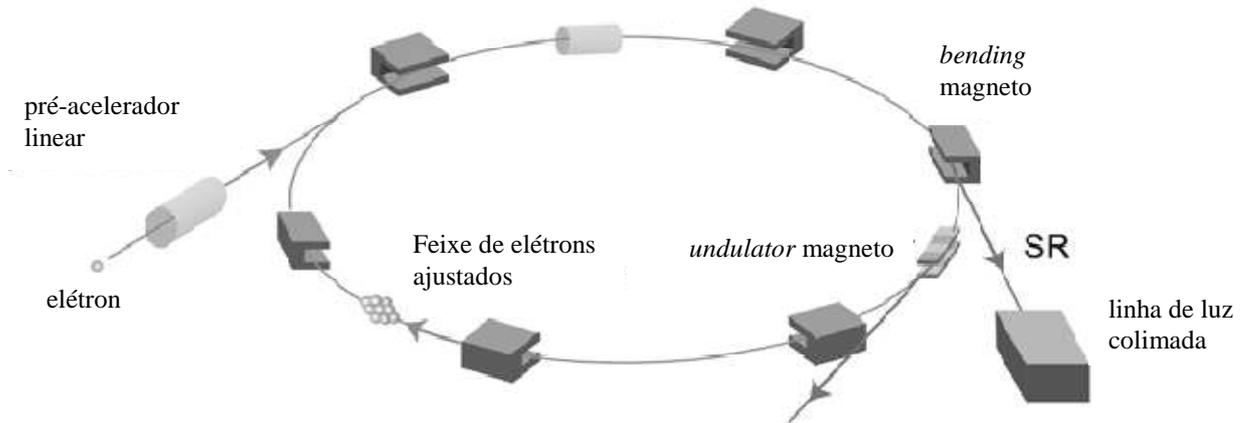
$\sigma_x, \sigma_y$  são as dimensões horizontal e vertical do feixe de elétrons

$\sigma_x', \sigma_y'$  são as dimensões horizontal e vertical do feixe de fótons

$\sigma_p, \sigma_p'$  são a divergência dos feixes de elétrons e de fótons, respectivamente.

São utilizados três tipos de magnetos na geração de SR em aceleradores considerados como de terceira geração: *bendingmagnets*, *wigglers* e *undulators*. Estes dispositivos aceleram de diferentes maneiras os elétrons armazenados. Os *bending magnet* fazem com que os elétrons percorram a trajetória curva do anel. O *wiggler* e o *undulator* diferem basicamente pela magnitude da perturbação que proporcionam ao feixe de elétrons. São responsáveis pelas características de coerência do feixe de elétrons. Um esquema simplificado está mostrado na Figura 1.8.

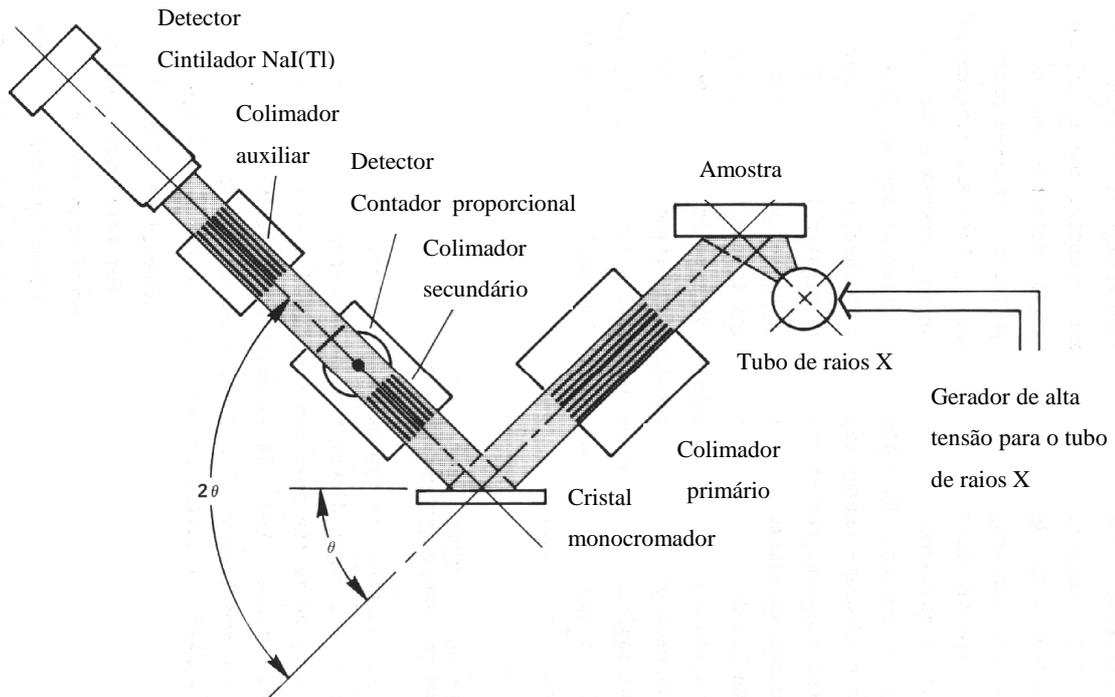
Num anel de armazenamento típico, os elétrons possuem uma meia-vida entre 4-12h. A corrente máxima depende da energia armazenada, mas tipicamente está entre 100 a 1.000 mA, para energias típicas compreendidas entre 3 MeV e 1 GeV.



**Fig. 1.8** – Esquema do anel de armazenamento de elétrons em acelerador síncrotron (31).

#### 1.4 Fundamentos da Espectrometria de Fluorescência de Raios X com Dispersão em Comprimento de Onda – WDXRF

Os componentes principais de um espectrômetro WDXRF são: gerador de alta tensão, tubo de raios X, colimadores, cristal monocromador, detectores e goniômetro e dispositivos eletrônicos para conversão do sinal analítico em número de contagens. A Figura 1.9 mostra o esquema de um espectrômetro WDXRF.

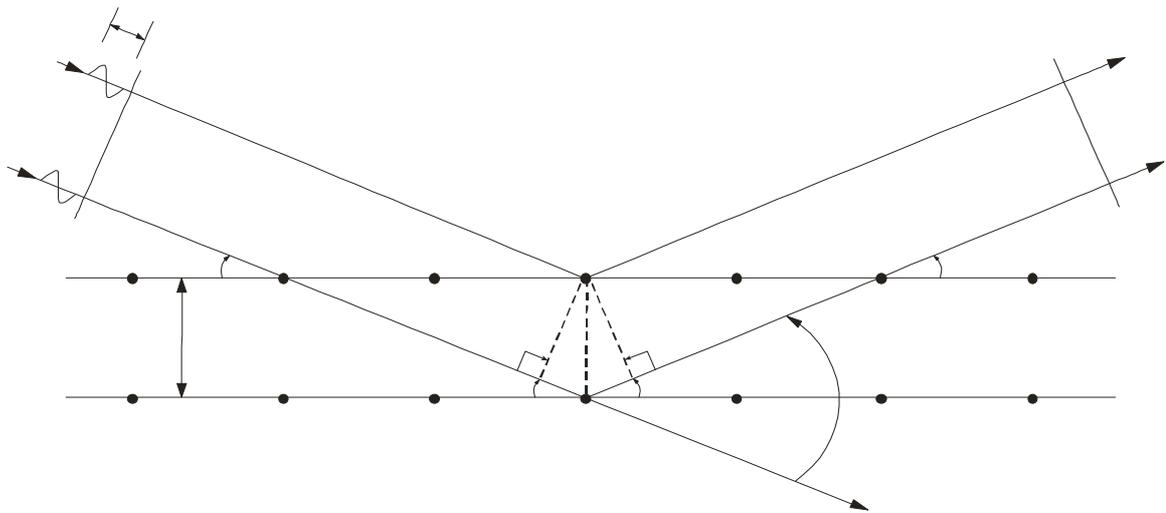


**Figura 1.9** – Esquema de um espectrômetro WDXRF sequencial, mostrando componentes e fenômenos físicos principais que permitem a obtenção e medida de raios X característicos dos elementos químicos que constituem a amostra em estudo (28).

A característica nesse tipo de equipamento é que a separação dos raios X secundários, que contém informação sobre a composição química da amostra, não pode ser feita em redes de difração usualmente utilizadas em equipamentos de análise química: a radiação eletromagnética na região dos raios X é difratada sobre a superfície de cristais, situação em que são semelhantes à ordem de grandeza do comprimento de onda da radiação e a distância interplanar do plano cristalino paralelo à superfície do cristal. A equação de Bragg relaciona o comprimento de onda da radiação espalhada com o ângulo de espalhamento e a distância interplanar, descrita pela Equação 1.14

$$2d \operatorname{sen}\theta = n \lambda \quad \text{Equação 1.14}$$

Através da equação de Bragg, quando se conhece o comprimento de onda da radiação eletromagnética ( $\lambda$ ) e a distância interplanar do cristal sobre o qual o fenômeno de difração está ocorrendo ( $d$ ) pode-se calcular o ângulo  $\theta$  de espalhamento, que corresponde à solução da equação de Bragg. Na equação,  $n$  representa a ordem de difração. Sobre a superfície de um mesmo cristal, radiações com diferentes comprimentos de onda serão espalhadas em ângulos respectivos. Nessa condição, a variável  $d$  da Equação 1.14 torna-se constante. Por conseqüência, a cada valor de  $\lambda$  estará associado um ângulo de espalhamento. O fenômeno está esquematizado na Figura 1.10.



**Figura 1.10** – Esquema do fenômeno de difração de raios X sobre a superfície de cristais. A difração ocorre em planos paralelos à superfície do cristal, de acordo com a equação de Bragg. Os números 1 e 2 correspondem à ordem de difração. A radiação é espalhada sem perda de energia ( $\lambda = \lambda'$ ) (26).

A difração dos raios X característicos é a essência da análise química em espectrômetros do tipo WDXRF, pois permite a separação da radiação secundária através do espalhamento em ângulos distintos, permitindo analisar a composição química dos materiais. O sistema de detecção é seqüencialmente posicionado, com auxílio de um goniômetro preciso, em ângulos de espalhamento calculados pela equação de Bragg. A possibilidade de determinação simultânea exige sistemas de detecção adicionais. A desvantagem dos equipamentos simultâneos é que apenas será possível determinar elementos químicos previamente selecionados, pois não há goniômetro: os detectores são posicionados em ângulos fixos de espalhamento. Isso significa que se tem um sistema de detecção para cada elemento químico a ser determinado e uma análise qualitativa de material desconhecido torna-se inviável. Espectrômetros WDXRF do tipo seqüencial possibilitam análises químicas qualitativas e quantitativas.

Em geral, o custo de aquisição de um WDXRF, cerca de \$ 180,000.00, é definido pelos cristais. Para que se trabalhe adequadamente frente a diferentes situações, deve-se ter disponível um número mínimo de seis cristais analisadores. Na Tabela 1.2 estão listados cristais de uso comum em WDXRF.

**Tabela 1.2** – Cristais analisadores freqüentemente utilizados em WDXRF (32).

Cristal	Índices de Miller (hkl)	2d (Å)	Fórmula química	Aplicação
Fluoreto de lítio	(200)	4,028	LiF	K ao U
Fluoreto de lítio	(220)	2,848	LiF	Cr ao U
Germânio	(111)	6,532	Ge	P ao Ca
Pentaeritritol (PET)	(002)	8,742	C(CH <sub>2</sub> OH) <sub>4</sub>	Al ao Ca
RIX 35 <sup>a</sup> (estearato de chumbo)	ni	54,38	ni	N ao Mg
RIX 60 <sup>a</sup> (estearato de chumbo)	ni	160,02	ni	B e C

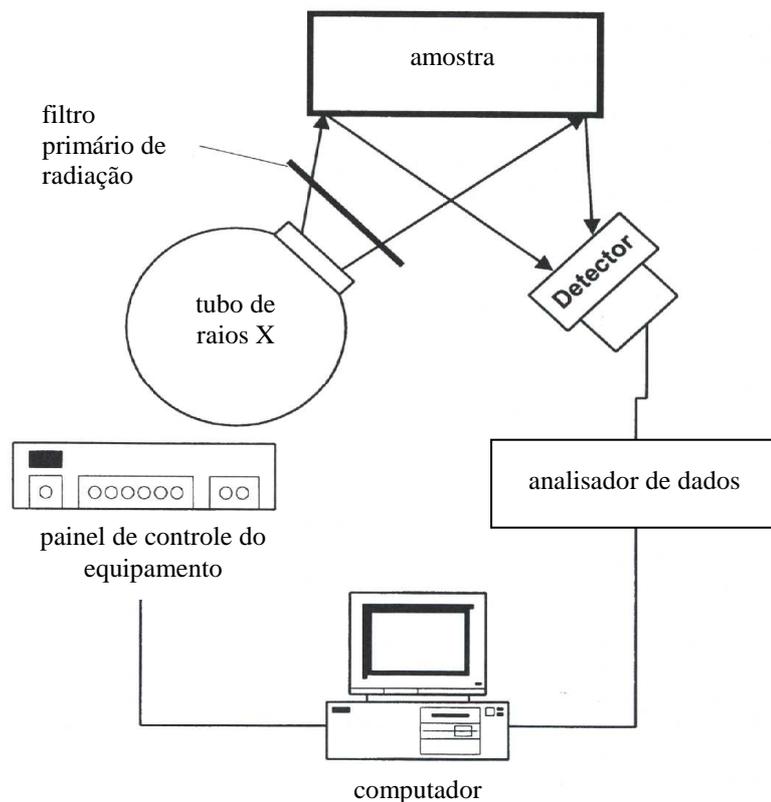
<sup>a</sup>Cristais sintéticos confeccionados pela Rigaku Industrial Corporation: quanto maior a cadeia de carbonos, maior a distância interplanar  $d$  do cristal; ni: não informado.

### 1.5 Fundamentos da Espectrometria de Fluorescência de Raios X com Dispersão em Energia – EDXRF

Em EDXRF, os raios X secundários incidem simultaneamente no detector, sem que haja discriminação prévia dos diversos comprimentos de onda que informam a composição química da amostra em estudo. Dessa forma, a análise é necessariamente simultânea, viável através da utilização de detectores do tipo semicondutores como o Si(Li) e Ge. A geometria é simplificada, não necessitando de cristais para discriminar a radiação secundária. Em

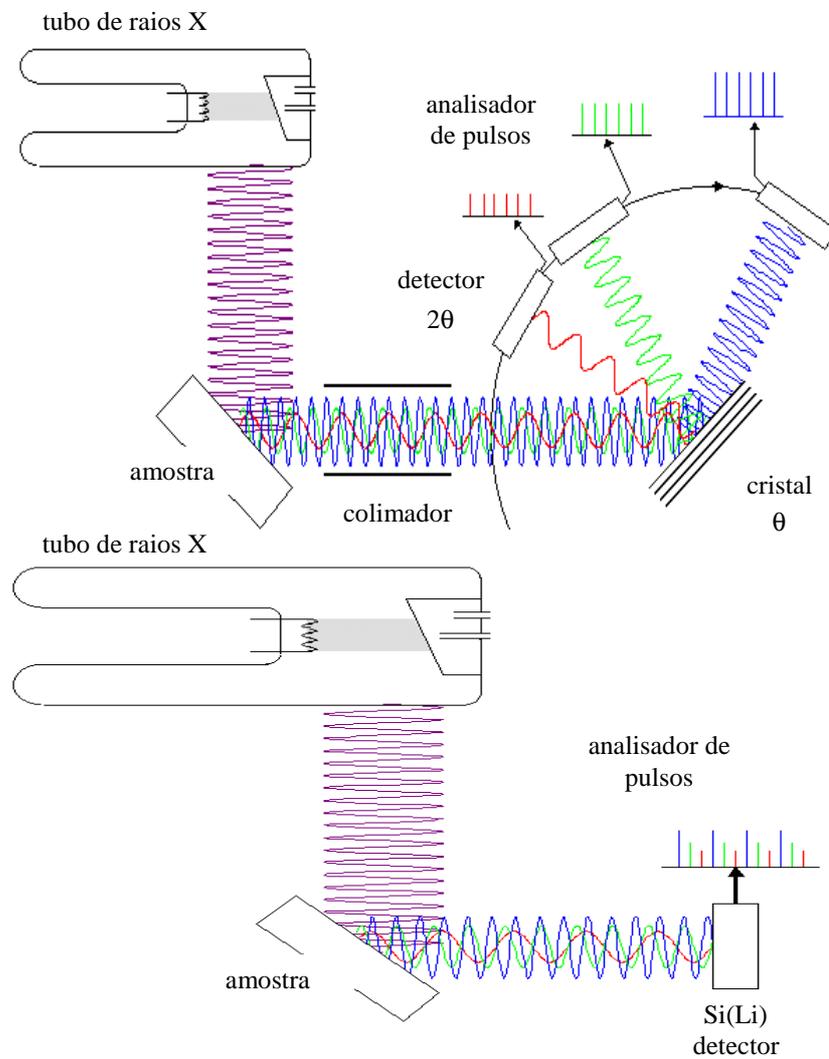
comparação com WDXRF, existe uma diferença operacional importante: WDXRF utiliza excitação policromática e detecção seletiva, enquanto que EDXRF utiliza excitação seletiva, obtida a partir de filtros, por exemplo, e detecção simultânea de todos os comprimentos de onda de interesse, provenientes da amostra. No que se refere ao preço dos espectrômetros, há significativa vantagem para EDXRF, cujos equipamentos custam cerca de \$ 60,000.00.

A Figura 1.11 mostra o esquema geral de um EDXRF, composto, basicamente, pela fonte geradora de radiação eletromagnética, filtros para a radiação primária, a irradiação da amostra com conseqüente geração de raios X secundários incidindo diretamente sobre a superfície do detector, seguido pelos sistemas eletrônico e de interpretação de dados.



**Figura 1.11** – Esquema de um espectrômetro EDXRF mostrando componentes e fenômenos físicos principais que permitem a obtenção e medida de raios X característicos dos elementos químicos que constituem a amostra em estudo (27).

A comparação esquemática entre a geometria de WDXRF e EDXRF está demonstrada na Figura 1.12.



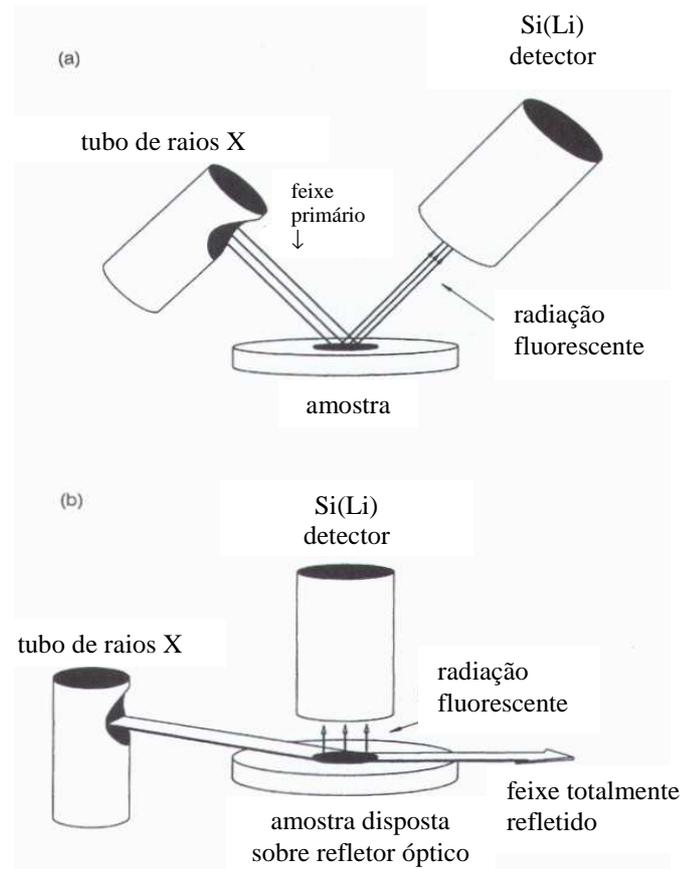
**Figura 1.12** - Esquema de comparação da geometria das técnicas: a) WDXRF e b) EDXRF.

A técnica de TXRF é uma variação da técnica de EDXRF, contando com uma significativa diferença: em EDXRF clássica o feixe primário incide sobre a amostra em um ângulo de cerca de  $40^\circ$ , enquanto em TXRF esse ângulo é de cerca de  $0,1^\circ$ , dependendo do material de que é constituído o suporte utilizado como refletor e da energia do feixe de radiação incidente. Na Tabela 1.3 estão relacionados os ângulos críticos de incidência de feixe primário de radiação que possibilitam a reflexão.

**Tabela 1.3** – Ângulos críticos de incidência do feixe primário de radiação que, matematicamente, possibilitam o fenômeno de reflexão total, relacionados a diferentes tipos de refletores e a diferentes energias da radiação incidente (33).

Tipo de refletor	Energia da radiação incidente, keV		
	8,4	17,4	35
Pexiglass (PMMA)	0,157	0,076	0,038
Quartzo	0,21	0,10	0,050
Cobre	0,40	0,19	0,095
Germânio	0,30	0,15	0,072
Ouro	0,55	0,26	0,131

Devido ao baixo ângulo de incidência, o feixe primário é praticamente refletido de forma integral, sendo que apenas pequena fração de energia sofre refração. Esta condição geométrica de incidência do feixe de radiação primária reduz consideravelmente os efeitos de matriz típicos da interação da radiação com a matéria. Na Figura 1.13 estão comparados graficamente os ângulos de incidência do feixe primário de radiação na geometria de EDXRF clássica e de TXRF.



**Figura 1.13** - Desenho para comparação do ângulo de incidência do feixe primário de radiação: a) EDXRF clássica e b) TXRF.

Atualmente, a técnica de TXRF é principalmente usada para análises químicas em nível de micro e de traço. Para esse propósito, pequenas quantidades de soluções ou suspensões, são colocadas em uma superfície plana, geralmente um disco de quartzo. Após a evaporação do líquido, o resíduo do suporte é excitado à fluorescência sob um ângulo rasante e a radiação característica é registrada por um detector de Si(Li), gerando um espectro típico de dispersão em energia. É a alta refletividade do suporte da amostra que praticamente elimina o ruído espectral e diminui o limite de detecção de  $10^{-7}$  para cerca de  $10^{-12}$  g. Dessa forma, realizam-se análises em nível de micro e de traço, mas inviabilizam-se análises não

destrutivas. Além do seu alto poder de detecção, uma simplificada quantificação é possível empregando padronização interna (33).

Apesar das similaridades na instrumentação tais como fonte de raios X, detector de dispersão em energia, processamento eletrônico de pulsos, o uso de TXRF difere fundamentalmente da XRF clássica. Com respeito à preparação da amostra e desempenho de análise, TXRF tem bastante em comum com AAS ou ICP para análise de elementos presentes em nível de traço e é similar à XPS e à RBS para análises de superfície. De fato, a técnica de TXRF é flexível para complementar esses métodos já estabelecidos (33).

Nos últimos anos, as consideráveis vantagens da técnica de TXRF estão sendo consolidadas e grande variedade de aplicações tem promovido o crescente interesse. Pelo menos quatro instrumentos estão disponíveis comercialmente hoje (fabricantes: Seifert, Rigaku, Technos e Atomika). O número de instrumentos comerciais em uso é estimado em 300 em todo o mundo (33). Além disso, a técnica de TXRF também está disponível acoplada a fontes de radiação Síncrotron, sendo exemplo a linha de XRF do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron localizado em Campinas, São Paulo.

## **1.6 Principais efeitos de matriz**

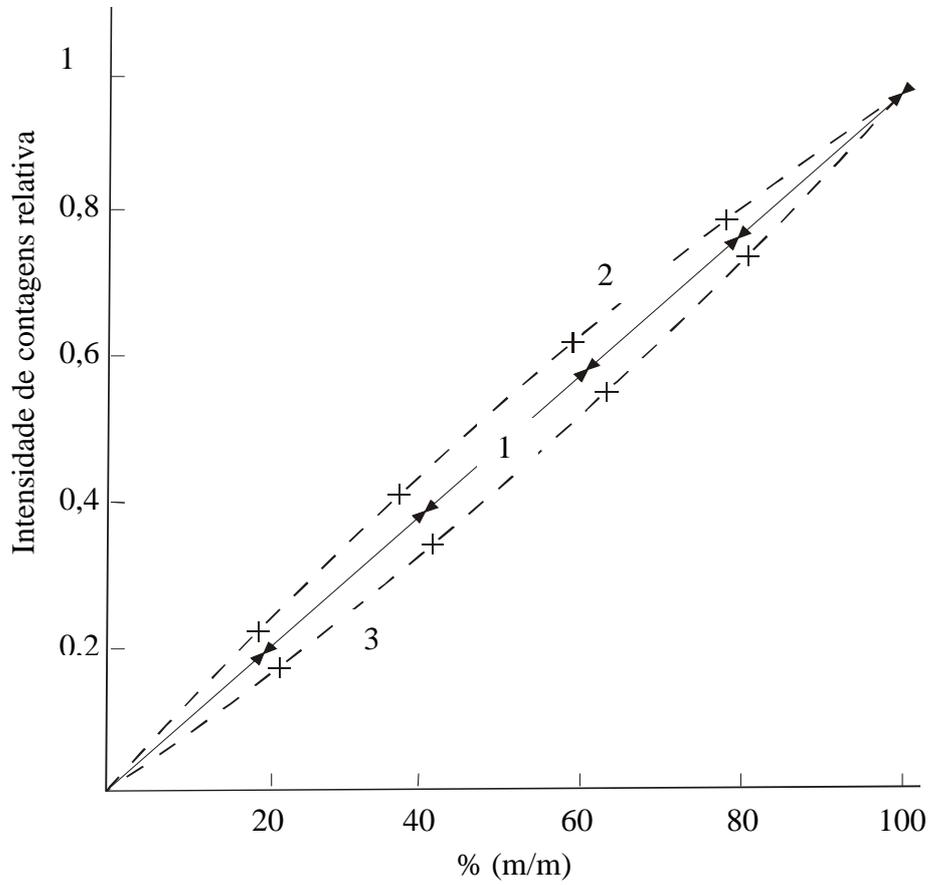
A maioria dos materiais estudados por XRF, no entanto, apresenta composição química complexa. Teoricamente, a intensidade dos raios X característicos emitidos por um elemento é proporcional ao número de átomos ionizados desse elemento químico. Portanto, deve haver uma relação linear entre intensidade dos raios X característicos e a concentração

do analito na amostra. Experimentalmente, verifica-se que a intensidade dos raios X característicos é significativamente influenciada pela matriz da amostra, em muitos casos. Os efeitos de matriz podem causar desvios positivos ou negativos em relação à resposta ideal, resultando em reforço ou absorção da intensidade da linha espectral (27).

Existem basicamente dois tipos de efeitos de matriz a serem considerados. O primeiro relacionado à radiação primária (proveniente da fonte de radiação) e denominado absorção primária. A matriz pode ter um valor de  $\mu$  diferente daquele do analito, emitindo ou absorvendo determinados comprimentos de onda dos raios X primários necessários para gerar raios X característicos do analito, provocando um desvio positivo ou negativo da intensidade da linha espectral que incide no detector.

O segundo tipo refere-se ao reforço ou absorção dos raios X característicos emitidos pelo analito, devido à presença de concomitantes, ou seja, à composição química da matriz.

Este efeito é denominado absorção secundária. Na Figura 1.14 mostra-se um exemplo clássico de efeitos de absorção secundária sobre a intensidade dos raios X característicos do Cr, Co e Ni, em matriz de Fe, que comprometem a relação linear.



**Figura 1.14** – Curvas analíticas para sistemas binários. Curva 1, Fe-Co: não se observa efeitos de matriz; curva 2, Fe-Cr: efeito de reforço na intensidade da linha Cr  $K\alpha$  pela matriz; curva 3, Fe-Ni: efeito de absorção de intensidade da linha Ni  $K\alpha$  pela matriz (28).

Para compreender o fenômeno de absorção secundária é necessário conhecer os comprimentos de onda das linhas de emissão da matriz e dos analitos: 2,28970 Å para Cr K $\alpha$ , 1,939980 Å para Fe K $\alpha$ , 1,792850 Å para Co K $\alpha$  e 1,661747 Å para Ni K $\alpha$ . Para a curva 1, Fe-Co, não ocorrem desvios pois a radiação emitida pelo Fe não possui energia suficiente para reforçar a emissão de Co proporcionada pela fonte de radiação. Para a curva 2, Fe-Cr, ocorre reforço do Cr pelo Fe e para a curva 3, Fe-Ni, ocorre absorção do Ni pelo Fe, isto é, Ni K $\alpha$  excitado pela fonte de radiação possui energia próxima ao Fe K $\alpha$ , sendo absorvida pelo Fe, provocando o desvio. De forma genérica, o reforço da intensidade da linha espectral do analito é resultado da emissão de raios X característicos dos concomitantes. Se essa radiação possui comprimento de onda menor (maior energia) do que o comprimento de onda da linha espectral, é possível que ocorra a emissão de raios X característicos do analito em adição à emissão provocada pela radiação primária (28). De forma similar, os raios X característicos emitidos pelo analito podem provocar a emissão de raios X característicos de elementos químicos concomitantes. Nesta condição, o efeito verificado é de diminuição na intensidade da linha espectral do analito. Isto significa que parte da intensidade da radiação de interesse é absorvida pelos concomitantes.

Espectros qualitativos obtidos em equipamentos do tipo WDXRF deixam evidente que existem poucas interferências espectrais, sendo a maior parte contornada com relativa facilidade, através da medição de uma linha espectral isenta de interferência, ou por espalhamento da radiação característica sobre a superfície de um cristal alternativo. Alguns exemplos clássicos de interferências espectrais são as sobreposições das principais linhas de emissão (As K $\alpha$  e Pb L $\alpha$ ) ou linha principal e secundária (Ca K $\alpha$  e K K $\alpha$ ) (34). Exceções ocorrem quando se trabalha com terras raras ou combustíveis nucleares. Nestes casos, o

número atômico dos elementos químicos estudados é elevado, o que resulta em aumento da ocorrência de transições eletrônicas, gerando um espectro com significativo número de linhas de emissão de raios X característicos e, portanto, maiores possibilidades de interferências espectrais.

### **1.7 Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford - RBS**

Esta técnica é fundamentada na determinação do número e da energia das partículas que sofrem espalhamento elástico no campo Coulômbico do núcleo atômico do alvo, ou seja, mede o retroespalhamento de um feixe de partículas de alta energia quando incidem sobre uma amostra.

É usualmente empregada na área de ciência dos materiais para a determinação de estrutura e de composição química de materiais.

São essenciais:

- uma fonte de íons, em geral, partículas alfa (íons  $\text{He}^+$ );
- um acelerador linear de partícula capaz de acelerar as partículas alfa a energias entre 1 e 3 Mev;
- um sistema de detecção capaz de medir as energias de retroespalhamento dos íons em uma faixa ampla de ângulos.

## **OBJETIVOS**

## 2 OBJETIVO

O trabalho tem como objetivo geral investigar as potencialidades e limitações do uso da técnica de espectrometria de fluorescência de raios X para a determinação de teores residuais de metais em polímeros comerciais produzidos por catalisadores Ziegler-Natta (V e Ti), Philips (Cr) e Metallocenos (Zr).

São objetivos específicos:

- a) avaliar a viabilidade de confecção de padrões sintéticos para a quantificação de metais residuais em polímeros, por XRF;
- b) otimizar rotas de eliminação da matriz polimérica;
- c) comparar o efeito da rota de preparação da amostra para TXRF;
- d) calcular os limites de detecção para metais residuais provenientes de sistemas catalíticos em poliolefinas, para a técnica de XRF;
- e) avaliar a viabilidade do uso da técnica de RBS para a quantificação de metais residuais em polímeros, por XRF.

## **MATERIAIS E MÉTODOS**

### **3 MATERIAIS E MÉTODOS**

#### **3.1 Materiais e reagentes**

##### **3.1.1 Amostras**

- Polímeros comerciais de polietileno obtidos de produtores brasileiros nas formas de grânulos e em pó, fornecidos por fabricantes.
- Polímeros comerciais de EPDM na forma de filme com espessura de 1mm, fornecidos por fabricantes.

##### **3.1.2 Reagentes químicos**

- Matriz de polietileno em pó, produzido pela tecnologia de alta pressão sem o emprego de catalisador metálico, portanto, isento de metais residuais.
- $ZrO_2$  de elevada pureza, 99,999%, SPEX
- Cera Hoechst C, MERCK
- Soluções-padrão de Mg, Ti, Cr e Zr com concentração de  $1.000 \text{ mg L}^{-1}$ , Titrisol/MERCK
- Solução-padrão de Ni em óleo, Titrisol/MERCK
- Ácidos nítrico e clorídrico, Suprapur/MERCK
- Tolueno MERCK, 99,99%

##### **3.1.3 Material de referência certificado**

- ERM-EC681, IRMM, com a seguinte composição química: As  $3,93 \text{ mg kg}^{-1}$ , Br  $98 \text{ mg kg}^{-1}$ , Cd  $21,7 \text{ mg kg}^{-1}$ , Cl  $92,9 \text{ mg kg}^{-1}$ , Cr  $17,7 \text{ mg kg}^{-1}$ , Hg  $4,50 \text{ mg kg}^{-1}$ , Pb  $13,8 \text{ mg kg}^{-1}$  e S  $78 \text{ mg kg}^{-1}$ .

### 3.1.4 Equipamentos

- Balança analítica com precisão de quatro casas decimais
- Homogeneizador ultrassônico
- Moinho Spex
- Prensa hidráulica
- Prensa hidráulica com aquecimento

## 3.2 Confeção dos padrões sintéticos

### 3.2.1 WDXRF

Foram preparados três tipos de padrões sintéticos para WDXRF, conforme descrição nos itens a, b e c:

- a) a partir de reagentes comerciais próprios para análise. Para tanto, soluções-padrão Titrisol monoelementares foi preparada uma solução multielementar com concentração de  $100 \text{ mg L}^{-1}$  de Mg, Ti, Cr e Zr. Volumes conhecidos, medidos em pipeta eletrônica foram adicionados sobre uma massa conhecida de 10 g de cera Hoescht utilizada como matriz, acondicionada em forma de alumínio. Uma cavidade de cerca de 0,5 cm de profundidade e diâmetro foi feita para depositar os pequenos volumes de solução multielementar, garantindo concentrações entre zero e  $50 \text{ mg L}^{-1}$ . Cada padrão foi individualmente aquecido em chapa elétrica a  $120 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , adotando-se agitação magnética durante 10 minutos após a completa evaporação da água (solvente da solução padrão Titrisol) e do início da fusão do

material, garantindo a homogeneização da mistura. Após resfriados a temperatura ambiente, foram desenformados facilmente do molde de alumínio.

- b) a partir da matriz de polietileno em pó, isenta de metais, os padrões sintéticos foram preparados adicionando-se adequadas quantidades de  $ZrO_2$ , pó finamente dividido e de elevada pureza, a 50 g do polímero. Cada mistura foi homogeneizada individualmente em moinho Spex, seguido pela prensagem hidráulica e fusão da mistura nas seguintes condições: 180 °C, 1 ton, durante 5 minutos.
- c) filmes de EPDM. Os padrões foram obtidos a partir de amostras retiradas de diferentes lotes industriais de polímero. Foram confeccionados filmes finos de cerca de 3 mm de espessura e 35 mm de diâmetro, por prensagem. Os teores de V foram quantificados por AAS, compondo uma série de padrões secundários de concentrações entre 1 e 86  $mg\ kg^{-1}$ .
- d) curva analítica para TXRF foi preparada a partir de uma solução multielementar contendo 1.000  $mg\ kg^{-1}$  de Mg, Al, Ti, V, Cr, Zn e Zr. Alíquotas adequadas foram transferidas para balão volumétrico de 25 mL, seguida pela adição de 100  $\mu L$  de solução padrão de Ni e o volume completado com água, obtendo-se 11 soluções com concentrações variando entre 0,00 e 22,0  $mg\ kg^{-1}$ . Cada ponto da curva analítica foi preparado em duplicata.

### 3.2.2 Testes para solubilização da matriz de polietileno em pó.

- a) cerca de 3 mg e 5 mg de polietileno em pó foram medidos em balança analítica e transferidos para copo de béquer de 50 mL, adicionados 6 mL de tolueno. A mistura foi submetida ao ultra-som nas condições descritas na Tabela 1.

**Tabela 3.1** – Condições operacionais dos testes de solubilidade por efeito de ultra-som para matrizes de polietileno em tolueno.

Tempo, min	Frequência, kHz	Potência, W	Temperatura, °C
10	19	100	25, 40, 70 e 80
30			
60			
10	25	150	
30			
60			
10	40	63	
30			
60			

### **3.3 Preparação das amostras**

#### **3.3.1 Fluorescência de raios X por dispersão em comprimento de onda – WDXRF.**

Os polímeros foram fundidos em condições de temperatura de 180 °C, pressão de 1 ton e tempo de 5 min, conformando as amostras em discos com espessura de 10 mm e diâmetro de 30 mm.

As amostras de EPDM foram preparadas na forma de filmes finos, ou seja, com dimensões de cerca de 1mm de espessura e 30 mm de diâmetro.

#### **3.3.2 Espectrometria de retro-espalhamento Rutherford – RBS**

Foram preparados filmes a partir de polímeros comerciais com espessura de 1 mm através da fusão em moldes adequados, em condições de temperatura de 180 °C, de pressão de 5 ton e de tempo de 1 min.

#### **3.3.3 Fluorescência de raios X por reflexão total – TXRF**

##### **3.3.3.1 Solubilização por via seca seguida de digestão ácida**

Cerca de 4g de polímero medidos precisamente em balança analítica foram transferidos para copo de béquer de 100 mL, que foi coberto com vidro de relógio. O conjunto foi colocado em forno e aquecido da seguinte forma: 220 °C durante uma hora, o que promoveu uma lenta fusão do polímero; após, a temperatura do forno foi elevada para 320 °C e mantida durante 1 h, etapa em que se iniciou a queima da matriz orgânica. Por último, a

temperatura foi elevada para 550 °C e mantida por 12h. Ao final dessa etapa de queima, foi adicionado cerca de 0,5 mL de HNO<sub>3</sub> Suprapur concentrado somente nas amostras que ainda apresentaram pontos escuros, em seguida foram evaporadas à secura em chapa elétrica e recolocadas no forno a temperatura de 550 °C, durante 2h. O procedimento foi repetido até não serem observados pontos escuros. Após, foram adicionados 2 mL de HNO<sub>3</sub> Suprapur concentrado às amostras para promover a dissolução do resíduo inorgânico e o conjunto foi aquecido em chapa elétrica até solubilização. Após resfriados a temperatura ambiente, foi adicionada uma alíquota de 100 µL de solução padrão de Ni 1.000 mg kg<sup>-1</sup> como padrão interno e o volume da solução foi completado com água obtida em sistema Milli Q em balão volumétrico de 25 mL. A solução foi homogeneizada e uma alíquota de 5 µL foi depositada sobre um disco de acrílico de 30 cm de diâmetro e de 3 mm de espessura. Por fim, o solvente foi evaporado a temperatura ambiente, tendo ficado toda a amostra contida em um diâmetro de cerca de 2 mm, formando um filme fino. Provas em branco foram preparadas simultaneamente e submetidas a idênticas condições de preparação das amostras.

### ***3.3.3.2 Solubilização por digestão ácida em bloco digestor***

Cerca de 4g de polímero foram medidos precisamente em balança analítica, transferidos para tubos de ensaio de 50 mL, 10 mL de HNO<sub>3</sub> Suprapur concentrado foram adicionados. Os tubos foram então submetidos à digestão em bloco digestor, durante 6 h. Após, os tubos de ensaios, dois a dois, foram submetidos a aquecimento em forno tubular a 450 °C durante 20 min, para finalizar a eliminação da matriz orgânica que havia ficado aderida às superfícies dos tubos de ensaios. Por fim, cerca de 1 mL de HNO<sub>3</sub> Suprapur foi adicionado para promover a lavagem das paredes internas do tubo de ensaio. Após resfriados

a temperatura ambiente, a solução foi transferida para balão volumétrico de 25 mL, foi adicionada uma alíquota de 100  $\mu\text{L}$  de solução de Ni  $1.000 \text{ mg kg}^{-1}$  como padrão interno e o volume da solução foi completado com água obtida em sistema Milli Q. A solução foi homogeneizada e uma alíquota de 5  $\mu\text{L}$  foi depositada sobre um disco de acrílico de 30 cm de diâmetro e de 3 mm de espessura. Por fim, o solvente foi evaporado a temperatura ambiente, tendo ficado toda a amostra contida em um diâmetro de cerca de 2 mm, formando um filme fino. Provas em branco foram preparadas simultaneamente e submetidas a idênticas condições de preparação das amostras.

### **3.3.3.3 Solubilização em tolueno**

Cerca de 3 mg de polímero foram medidas em balança analítica e transferidos para tubos de ensaios Pyrex com tampa rosqueada, 4 mL de tolueno foram adicionados e uma alíquota de 5  $\mu\text{L}$  de solução de Ni em óleo de concentração de  $25 \text{ mg L}^{-1}$ . Após homogeneização, os tubos foram aquecidos com soprador de ar quente por cerca de 5 min, até a solubilização. Após resfriamento, uma alíquota de 5  $\mu\text{L}$  foi depositada sobre um disco de acrílico de 30 cm de diâmetro e de 3 mm de espessura. Por fim, o solvente foi evaporado a temperatura ambiente, tendo ficado toda a amostra contida em um diâmetro de cerca de 2 mm, formando um filme fino. Provas em branco foram preparadas simultaneamente e submetidas a idênticas condições de preparação das amostras.

### **3.4 Equipamentos**

#### **3.4.1 Espectrometria de fluorescência de raios X por dispersão em comprimento de onda – WDXRF**

Foi utilizado o equipamento de WDXRF marca Rigaku, modelo 3100, de propriedade da Fundação de Ciência e Tecnologia – CIENTEC, equipado com tubo de Rh e disponibilidade de seis diferentes cristais analisadores, a saber: RIX 35, RIX 60, LiF 200, LiF 220, Ge e PET. As amostras são submetidas a vácuo da ordem de  $10^{-5}$  Pa.

##### ***3.4.1.1 Condições para as análises qualitativas***

As medidas foram feitas operando com 50kV de tensão e 50mA de corrente elétrica aplicadas ao tubo de raios X, utilizando-se programa para análise qualitativa (varredura em  $2\theta$  para cada tipo de cristal utilizado). O sistema de detecção composto por dois tipos detectores: contador proporcional em fluxo com mistura gasosa P-10 (90% argônio e 10% metano) para a determinação de elementos leves ( $Z \leq 20$ ) e detector de cintilação de NaI (Tl) acoplado à fotomultiplicadora, para elementos pesados ( $Z > 20$ ).

##### ***3.4.1.2 Condições para as análises quantitativas***

Para magnésio, titânio, cromo e zircônio foi aplicada ao tubo de Rh 50kV de tensão e 50mA de corrente elétrica; para o vanádio, 40kV de tensão e 60mA de corrente elétrica. O sistema de detecção composto por dois tipos detectores: contador proporcional em fluxo com mistura gasosa P-10 (90% argônio e 10% metano) para a determinação de elementos leves ( $Z \leq 20$ ) e detector de cintilação de NaI (Tl) acoplado à fotomultiplicadora, para elementos

pesados ( $Z > 20$ ). Para a interpretação dos dados, foi utilizado programa de computador para fluorescência de raios X da Rigaku, denominado *RIX for Windows*. Informações complementares utilizadas para a realização de análises quantitativas estão descritas na Tabela 3.2.

**Tabela 3.2** – Condições de operação do espectrômetro de WDXRF para a determinação de Mg, Ti, V, Cr e Zr em polietilenos.

Elemento	Cristal	Linha espectral	$2\theta$ (°)	Tempo (s)	Detector
Mg	RX35	KL <sub>III</sub>	20,96	40	PC
		bg	18,96/ 22,96	20	
Ti	LiF 200	KL <sub>III</sub>	86,11	40	SC
		bg	85,11	10	
V	LiF 200	KL <sub>III</sub>	76,91	40	SC
		bg	76,31/ 77,51	10	
Cr	LiF 200	KL <sub>III</sub>	69,33	40	SC
		bg	68,73/ 69,93	10	
Zr	LiF 200	KL <sub>III</sub>	22,54	40	SC
		bg	21,94/ 23,14	10	
Rh	LiF 200	KC <sup>a</sup>	18,43	10	SC

<sup>a</sup> Correção de matriz por espalhamento Compton, bg= ruído de fundo, PC= detector contador proporcional em fluxo, SC= detector de estado sólido de NaI(Tl).

### 3.4.2 Espectrometria de retro-espalhamento Rutherford

A quantificação dos metais residuais nos polímeros foi realizada por RBS usando feixe de partículas alfa ( $\text{He}^+$ ) de 2,0 MeV incidindo sobre um filme de polímero homogêneo. Durante a análise, a pressão na câmara foi mantida em  $10^{-7}$  mbar.

### 3.4.3 Espectrometria de fluorescência de raios X por reflexão total – TXRF

Foi utilizado o equipamento disponível na linha de XRF do LNLS.

#### 3.4.3.1 Condições para as análises quantitativas

As amostras e pontos das curvas analíticas foram medidos durante 200 s na linha do feixe de fluorescência de raios X do LNLS. Para geração da fluorescência de raios X característica, foi empregado um feixe policromático com energia entre 4 e 22 KeV, fluxo de fótons entre  $3 \cdot 10^9$  fótons. $s^{-1}$  e 8 KeV, com 2 mm de largura por 1 mm de altura. O sistema de detecção foi composto por um detector de estado sólido de Si(Li), que permite uma resolução de energia entre 165 eV e 5,9 KeV. Todas as medições foram feitas sob atmosfera ambiente.

### 3.4.4 Cálculo do limite de detecção para as análises quantitativas por XRF

Os limites de detecção (LD) foram calculados utilizando a Equação 1.15, conforme referências da literatura (35).

$$LD = 3 \sqrt{\frac{R_{bi}}{t}} \times \frac{C_{pi}}{R_{pi} \times Si} \quad \text{Equação 1.15}$$

onde,

LD = limite de detecção

$R_{bi}$  = medição de *background* do analito (contagens  $s^{-1}$ )

t = tempo de acumulação do sinal (s)

$C_{pi}$  = concentração do padrão interno

$R_{pi}$  = medição de padrão interno (contagens  $s^{-1}$ )

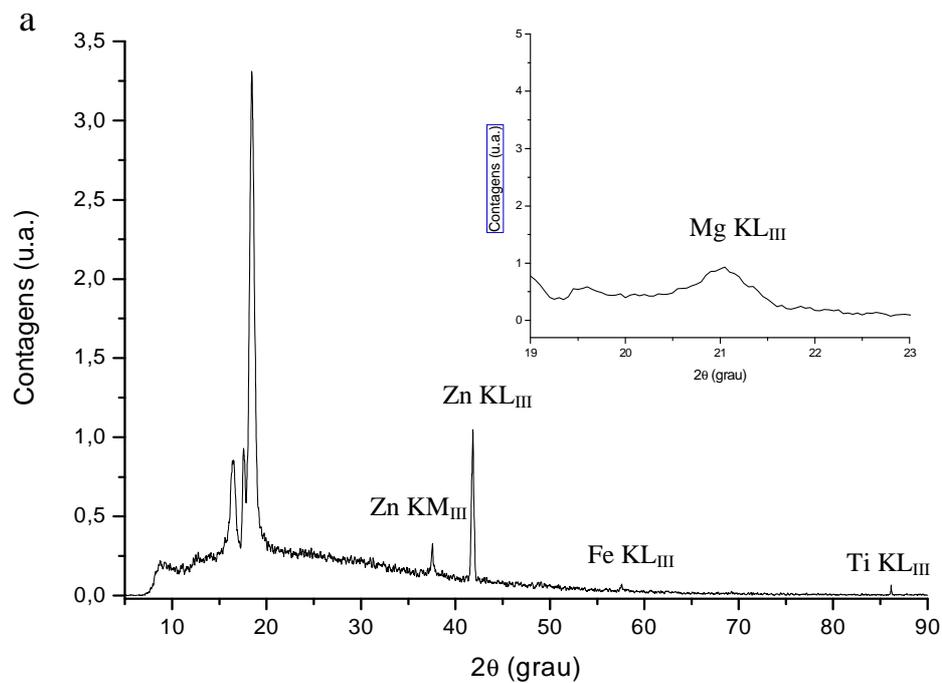
Si = sensibilidade do analito

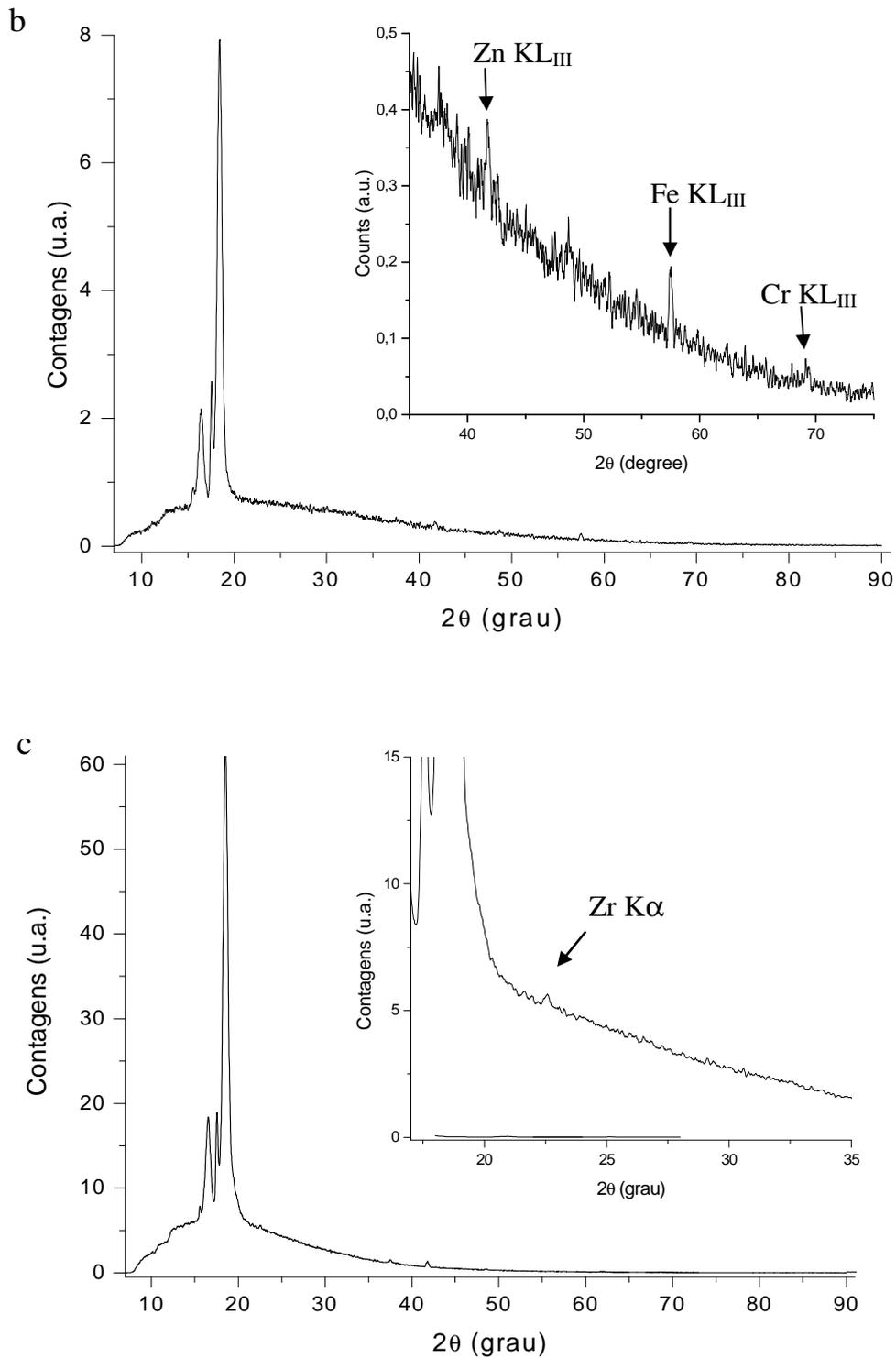
## **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Interpretação dos espectros qualitativos típicos obtidos para cada tipo de polietileno, por WDXRF

Espectros qualitativos típicos de WDXRF obtidos para amostras de polietilenos comerciais produzidos por catalisadores do tipo Ziegler-Natta (a), Philips (b) e metallocenos (c) estão mostrados na Figura 4.1.





**Figura 4.1** – Espectro de WDXRF qualitativo típico para polietilenos produzidos por catalisadores do tipo Ziegler-Natta (a), Philips (b) e metallocenos (c).

A interpretação dos espectros qualitativos que representam cada grupo de polietilenos, evidencia picos mais intensos que aparecem na região de  $2\theta$  entre  $15^\circ$  e  $20^\circ$ , os quais correspondem às linhas espectrais de emissão da radiação característica do metal Rh, que compõe o ânodo do tubo de raios X. São formadas por linhas de emissão de fluorescência de primeira ordem de Rh e suas respectivas linhas de espalhamento Compton. São comuns a todos os espectros qualitativos e, associadas ao *bremstrahlung*, compõem a radiação primária característica do tubo de raios X.

Na região de  $2\theta$  entre  $35^\circ$  e  $45^\circ$  podem ser observadas as linhas de emissão de fluorescência de raios X do Zn, metal usualmente empregado em formulações de polietilenos como aditivo, associado a diferentes funções quando agregados a polímeros do tipo polietilenos como auxiliar de processo, lubrificante, antiaderente, desmoldante e estabilizante. A condição mais usual de aplicação é sob a forma de estearato de zinco, pelas facilidades de processamento, disponível através de diferentes fornecedores. Cabe salientar que espectros típicos de XRF evidenciam apenas espécies atômicas, não sendo possível identificar a estrutura do estearato.

A interpretação inicial desses espectros rapidamente torna evidente uma condição comum: a razão sinal-ruído é pequena especialmente para Ti, Mg, Fe, Cr e Zr, exceção feita para Zn no espectro qualitativo representativo de amostras de polietileno produzido pelo sistema catalítico Ziegler-Natta. Uma das opções para elevar esta razão é aumentar a intensidade do feixe primário de raios X. No entanto, por ser o polietileno considerado matriz leve frente aos raios X, ou seja, essencialmente composta por elementos leves como o C, o efeito de espalhamento da radiação na superfície da amostra, além de intensificar a linha de emissão de fluorescência de raios X dos analitos, intensifica proporcionalmente o ruído.

Dessa forma, não se observa o efeito esperado utilizando esse recurso para amostras de polietileno, sendo a opção descartada para essa finalidade. Por outro lado, as linhas de emissão de fluorescência de raios X da maioria dos analitos apresentam-se em regiões praticamente isentas de interferências espectrais, como exemplo Ti KL<sub>III</sub> na Figura 4.1 a, na região de  $2\theta$  entre 85 e 90°. Já a observação da região espectral onde ocorre a emissão da linha Zr KL<sub>III</sub>, região de  $2\theta$  entre 20 e 25° da Figura 4.1 c, evidencia interferências devido ao espalhamento da radiação primária e ao espalhamento Compton do metal Rh, o que pode comprometer o limite de detecção para Zr nessas matrizes quando da realização de análises químicas quantitativas. O que se observa é um ruído especialmente elevado nessa região.

Em matrizes de polietileno são esperados, teoricamente, poucos problemas relacionados a efeitos interelementares associados à presença e à concentração de elementos químicos pesados, que tendem a absorver parte da radiação característica emitida por elementos leves ou a reforçar a intensidade dessas linhas de emissão. De uma ou outra forma, afetam a proporcionalidade entre a concentração do analito na amostra e a intensidade de emissão da linha espectral, premissa para a análise química quantitativa por XRF. A avaliação dos espectros qualitativos confirma que polietilenos são compostos por reduzido número de elementos químicos presentes em concentrações residuais.

Outra avaliação importante pode ser feita comparando-se a resolução das linhas espectrais: além da baixa razão sinal-ruído, a resolução espectral do Mg KL<sub>III</sub> é pobre, o que pode ser observado pela forma do espectro qualitativo apresentado na Figura 4.1 a, região de  $2\theta$  em torno de 21° na imagem reduzida. Percebe-se que a resolução espectral das linhas de emissão do Zn, Fe e Ti é significativamente superior a da Mg. Tal fato sugere que a análise quantitativa deverá evidenciar limite de detecção mais elevado para o Mg em comparação aos

demais elementos químicos em estudo, corroborando as considerações teóricas que justificam menor rendimento de fluorescência para elementos leves, os quais tendem a emitir elétron Auger em detrimento de emissão de fluorescência de raios X. A presença de Ti e Mg justifica-se, pois constitui suportes catalíticos usualmente empregados nesse tipo de catalisador heterogêneo.

A presença de linhas de emissão do metal Fe nos três espectros típicos de polietilenos tem uma explicação mais provável como sendo proveniente de contaminações introduzidas durante as etapas de produção dos polímeros, em constante contato com equipamentos industriais como reatores de aço inox, extrusoras etc.

Através da avaliação desses espectros qualitativos, observa-se que a análise direta de polietilenos para quantificação de metais residuais deve estar próxima aos limites de detecção, para as amostras estudadas, que representam polietilenos típicos do processo Ziegler-Natta, Phillips e metallocenos.

#### **4.2 Avaliação de procedimentos para confecção de padrões sintéticos para XRF**

Os polímeros são comumente comercializados sob forma granular ou de *pellets*. As propriedades mecânicas, importantes para as diversas aplicações, tornam difíceis os procedimentos de moagem e prensagem usualmente disponíveis em laboratórios analíticos, necessários para conformar as amostras às condições exigidas para a análise, sem que sejam introduzidos contaminantes durante essas etapas. Para tal, é preciso dispor de moldes e prensa hidráulica adequados que permitam aquecer e fundir o polímero simultaneamente, sob pressão

constante. Além disso, para a produção de padrões sintéticos baseados em matrizes poliméricas, deve-se trabalhar com polímeros isentos de contaminações, especialmente as metálicas, introduzidas ao longo da produção ou de resíduos metálicos associados aos sistemas catalíticos empregados no processo industrial.

No presente trabalho, uma série de padrões com concentrações que variaram entre 0,0 e 50,0 mg kg<sup>-1</sup> foram confeccionados moendo-se o polímero virgem (polimerização sem o emprego de catalisadores metálicos) juntamente com ZrO<sub>2</sub>, seguido pela fusão a 180 °C. A avaliação da homogeneidade foi feita através de dez sucessivas irradiações pontuais (0,78 mm<sup>2</sup> de área irradiada) em diferentes regiões do padrão, que possui superfície útil total de 706 mm<sup>2</sup>. Cada região pontual foi irradiada cinco vezes. As medidas realizadas estão mostradas na Tabela 4.1.

**Tabela 4.1** – Avaliação da homogeneidade de distribuição do analito Zr em padrões sintéticos confeccionados em matriz de polietileno, sendo que cada área irradiada corresponde a 0,78 mm<sup>2</sup> (1 mm de diâmetro). Resultados médios de cinco medidas em cada uma das dez diferentes posições irradiadas, com acumulação de sinal durante 40 s.

Concentração de Zr, mg kg <sup>-1</sup>	5,0	10,0	20,0	30,0	40,0
<sup>a</sup> X	0,0012	0,0023	0,0049	0,0077	0,0109
<sup>b</sup> sd	0,0004	0,0003	0,0002	0,0002	0,0004

<sup>a</sup> Xi= valor médio de cinco medidas; <sup>b</sup> sd: desvio-padrão das medidas.

Os resultados obtidos para as medidas pontuais realizadas em dez diferentes posições, para cada padrão sintético confeccionado, evidenciam baixa dispersão dos valores, explicitada pelos desvios-padrão mostrados na Tabela 4.1. Considerando que a área usualmente irradiada durante a análise quantitativa é 900 vezes maior do que a área pontual de  $0,78 \text{ mm}^2$  irradiada para o teste de homogeneidade, pode-se concluir que a metodologia de confecção dessa série de padrões resultou em materiais homogêneos sob o aspecto de distribuição do analito Zr. Embora a metodologia seja considerada adequada e indicada para a confecção de padrões sintéticos, existe um fator limitante: a disponibilidade de óxidos e outros reagentes químicos com pureza elevada para não incluir erros analíticos e disponíveis na forma pulverizada, condição recomendada por facilitar a preparação de padrões para XRF (26).

A fim de criar uma alternativa e também para evitar as etapas de moagem e fusão do polietileno, sempre consideradas essenciais para o sucesso das misturas sólidas e críticas em termos de contaminações, foi preparada uma série de padrões sintéticos misturando-se alíquotas de uma solução padrão multielementar aquosa com cera comercial, a qual é comumente empregada na preparação de amostras para XRF (15). Em uma avaliação inicial, a solução padrão multielementar e a cera são incompatíveis devido a suas respectivas propriedades físico-químicas: a primeira é polar enquanto a segunda é apolar. Para a matriz de cera, três procedimentos de confecção foram explorados, sempre com a utilização de chapa elétrica e agitação magnética simultânea durante a etapa de fusão e homogeneização da mistura fundida. O primeiro consistiu em adicionar uma solução multielementar sobre a superfície da matriz de cera, seguido pela fusão a  $120 \text{ }^\circ\text{C}$ . Observou-se que a solução padrão, próxima à temperatura de ebulição e devido à diferença de polaridades, espalhou-se sobre a superfície da cera, conseqüentemente sofrendo aderência às paredes do molde de alumínio. Visualmente foi possível perceber a heterogeneidade do material. Em uma segunda tentativa,

primeiramente foi realizada a secagem da solução padrão disposta sobre a superfície da cera, em estufa. Posteriormente, realizou-se a fusão da cera conforme descrito na primeira rota. Contudo, essa tentativa também originou um produto heterogêneo, similar ao obtido na primeira tentativa. No terceiro procedimento, foi feita uma cavidade no centro da cera, na qual foi depositada a solução padrão multielementar, seguido de aquecimento a 90 °C, durante 10 minutos. Como pode ser observado na Figura 4.2, nas etapas de 1 a 4, a gotícula contendo a solução multielementar permaneceu na cavidade enquanto a água da solução evaporava. Não foram observadas projeções indesejáveis da solução durante a etapa de secagem. No momento em que processo de fusão da cera teve início, a agitação magnética foi simultaneamente acionada, etapa 5, seguido pelo resfriamento, etapa 6. A observação visual do molde de alumínio ao final dessa rota não evidenciou qualquer tipo de material aderido, indicando o sucesso desse procedimento.



**Etapas 1 a 4:** evaporação da água e fusão da cera  
**Etapa 5:** homogeneização por agitação magnética

**Figura 4.2** – Ilustração das etapas de preparação de padrões sintéticos a partir de alíquotas conhecidas de solução aquosa multielementar em matriz de cera, conforme procedimento 3.

A homogeneidade dos padrões sintéticos confeccionados a partir do procedimento 3 foi feita através de dez sucessivas irradiações pontuais ( $0,78 \text{ mm}^2$  de área irradiada) em diferentes regiões de cada padrão, especialmente distribuídas sobre a superfície útil total de  $706 \text{ mm}^2$ . Cada região pontual foi irradiada cinco vezes. As médias das medidas realizadas estão mostradas na Tabela 4.2.

**Tabela 4.2** – Avaliação da homogeneidade de distribuição do analito Zr em padrões sintéticos confeccionados em matriz de cera, sendo que cada área irradiada corresponde a 0,78 mm<sup>2</sup> (1 mm de diâmetro). Resultados médios de cinco medidas para dez diferentes posições, com acumulação de sinal durante 40 s.

Concentração de Zr, mg kg <sup>-1</sup>	5,0	10,0	20,0	30,0	40,0
<sup>a</sup> X	0,0011	0,0022	0,0047	0,0076	0,0098
<sup>b</sup> sd	0,0003	0,0002	0,0002	0,0002	0,0003

<sup>a</sup> Xi= valor médio de cinco medidas; <sup>b</sup>sd: desvio-padrão das medidas.

Os resultados obtidos para as medidas pontuais realizadas em dez diferentes posições, para cada padrão sintético confeccionado, baixa dispersão dos valores, explicitada pelos desvios-padrão mostrados na Tabela 4.1. Considerando que a área usualmente irradiada durante a análise quantitativa é 900 vezes maior do que a área pontual de 0,78 mm<sup>2</sup> analisada, pode-se concluir que a metodologia de confecção dessa série de padrões resultou em materiais homogêneos sob o aspecto de distribuição do analito Zr.

Uma questão a ser considerada em relação aos dois procedimentos adotados para a confecção dos padrões sintéticos é que a utilização da cera viabilizou um procedimento simplificado e menos suscetível a erros inerentes a preparações de amostras para análise química, possibilitando a fusão e a constante agitação da mistura. Propiciou um meio físico adequado para a dispersão homogênea dos analitos na matriz, com poucos etapas, requerendo equipamentos comuns de laboratórios e de custo bastante inferior em relação ao procedimento tradicional, ou seja, a partir de matriz de polietileno.

### 4.3 Avaliação dos teores residuais de Zr obtidos com a utilização de padrões sintéticos, por WDXRF

Na Tabela 4.3 estão apresentados os teores residuais de Zr determinados em amostras de polietileno comercial empregando os padrões preparados em matriz polimérica e em matriz de cera.

**Tabela 4.3** – Teores residuais de Zr em amostras de polietileno calculados contra duas curvas analíticas: padrões sintéticos em polietileno e em cera. Para cada amostra foi calculado o valor médio para cinco medidas sequenciais, com tempo de acumulação de sinal de 40s.

Amostra	Zr, mg kg <sup>-1</sup>	Zr, mg kg <sup>-1</sup>
	Matriz polimérica	Matriz de cera
PE1	12 ± 2	11 ± 1
PE2	11 ± 2	10 ± 1
PE3	30 ± 1	29 ± 1
PE4	2 ± 2	3 ± 2
PE5	nd	nd
LD	1,8	1,2

nd: não detectado; LD: limite de detecção

A avaliação dos resultados apresentados na Tabela 4.3 evidencia que o limite de detecção obtido com os padrões em cera foi menor do que aquele obtido para os padrões confeccionados em matriz polimérica. Uma provável explicação, que tem base na literatura, é a possível interferência do grau de cristalinidade da matriz polimérica quando comparada à matriz de cera, esta última essencialmente amorfa.

Foi utilizado o teste F de hipótese de comparação entre os resultados obtidos para os teores residuais de Zr em cinco amostras de polietilenos, comprando-se os dois métodos de confecção de padrões sintéticos adotados. Na Tabela 4.4 está apresentada a avaliação estatística para a equivalência em relação às variâncias.

**Tabela 4.4** – Avaliação da equivalência de variâncias obtidas para análises de teores residuais de Zr determinados contra curvas analíticas de padrões sintéticos em polietileno e em cera, por WDXRF, aplicando o teste F,  $\alpha = 0,05$ .

Amostra	Padrão sintético	Variância, $s^2$	Valor calculado, F	Valor crítico, $F^a$
PE1	polietileno	4	4	6,39
	cera	1		
PE2	polietileno	4	4	6,39
	cera	1		
PE3	polietileno	1	1	6,39
	cera	1		
PE4	polietileno	4	1	6,39
	cera	4		
PE5	polietileno	-	-	-
	cera	-		

<sup>a</sup> Graus de liberdade = 4

A comparação dos resultados mostrados na Tabela 4.4 evidencia que os valores calculados não excedem o valor crítico para a distribuição F. Dessa forma, podem ser consideradas equivalentes as variâncias obtidas para os teores residuais de Zr nas amostras frente às curvas analíticas preparadas em polietileno e em cera. Aplicando-se, então o teste t para  $\alpha = 0,05$  e considerando-se quatro graus de liberdade (médias de cinco medidas), pode-se concluir que não existem diferenças estatísticas significativas em relação aos valores médios apresentados na Tabela 4.3 (36).

#### 4.4 Interpretação dos resultados obtidos para a determinação de teores residuais de metais em polietilenos comerciais, por WDXRF

Uma série de polietilenos comerciais produzidos através de diferentes sistemas catalíticos foi analisada empregando-se os padrões confeccionados em matriz de cera. Estes resultados estão apresentados na Tabela 4.5.

**Tabela 4.5** – Teores residuais de metais em polietilenos comerciais usando curva de calibração confeccionada em matriz de cera, de composição multielementar. Para cada amostra foi calculado o valor médio para cinco medidas sequenciais.

Amostra	Teor de metal nos polímeros, mg kg <sup>-1</sup>			
	Mg	Ti	Cr	Zr
PE Philips	69 ± 15	-	5,0 ± 0,2	-
PE ZN 1	13 ± 5	3,0 ± 0,3	-	-
PE ZN 2	24 ± 6	43,0 ± 1,6	-	-
PE ZN 3	44 ± 9	12,0 ± 0,5	-	-
PE metaloceno	-	-	-	4,0 ± 0,1
ERM-EC681	-	-	17,1 ± 0,9	-
LD	12	0,8	1,6	1,2

PE Ph= polietileno produzido com o catalisador Philips; PE ZN= polietileno produzido com o catalisador Ziegler-Natta; PE Met= polietileno produzido com catalisador metaloceno; LD: limite de detecção; valor certificado para Cr, ERM-EC 681: 17,7±0,6 mg kg<sup>-1</sup>.

Para as determinações quantitativas, a correção de matriz por espalhamento Compton foi empregada com a finalidade de compensar possíveis efeitos de matriz na determinação de Ti, Cr e Zr nas amostras de polietileno. Essa correção não se mostrou adequada para Mg, pois não foi mantida a relação de linearidade entre a intensidade do sinal e a concentração do analito em cada ponto da curva analítica. Nesse caso, a literatura recomenda o uso de Al como um padrão interno como alternativa. No entanto, compostos do tipo alquilalumínio são utilizados como co-catalisadores no processo de polimerização. Por consequência, teores residuais de Al em polímeros são usuais (12), tornando inviável a utilização do Al como padrão interno para essa finalidade. Não foi possível, então, estabelecer uma proposta para

correção de matriz para Mg, nas condições desse estudo, obtendo-se um LD considerado elevado de  $12 \text{ mg kg}^{-1}$ .

#### **4.5 Comparação entre a interpretação dos espectros qualitativos e os resultados quantitativos obtidos por WDXRF**

A avaliação dos limites de detecção para cada metal analisado confirma as observações feitas durante a interpretação dos espectros qualitativos obtidos por WDXRF. Mg está associado ao maior LD, constatação fisicamente justificada devido à emissão preferencial de elétron Auger. Zr, Cr e Ti com limites de detecção de ordem de grandeza similar, pois são elementos químicos que, nas matrizes avaliadas, interagem com a radiação de forma também equivalente, visto que a eficiência de fluorescência é esperada ser semelhante em função dos respectivos números atômicos. Para efeitos de comparação, foi analisado por WDXRF o CRM ERM-EC681 contendo  $17,7 \pm 0,6 \text{ mg kg}^{-1}$  de Cr, o qual reproduziu resultado médio e desvio-padrão de cinco medidas igual a  $17,0 \pm 0,9 \text{ mg kg}^{-1}$ . Este resultado contribuiu para indicar que a matriz de cera pode ser empregada como padrão sintético para a determinação quantitativa de metais residuais em polímeros comerciais.

#### **4.6 Avaliação dos resultados obtidos para teores residuais de V em amostras de EPDM contra padrões secundários (analisados por AAS), por WDXRF**

As amostras de EPDM foram analisadas na forma de filmes. Na Tabela 4.6 estão mostrados os resultados obtidos para V por WDXRF.

**Tabela 4.6** Teores de V em filmes de EPDM determinados por WDXRF, com tempo de aquisição de 40 s por medida e correção de matriz por efeito Compton.

Amostra	V, mg kg <sup>-1</sup>
EPDM 1	13,5 ± 0,3
EPDM 2	7,2 ± 0,2
EPDM 3	12,3 ± 0,4
EPDM 4	3,4 ± 1,1
EPDM 5	5,3 ± 0,7
EPDM 6	16,7 ± 0,5
EPDM 7	18,0 ± 0,6
LD	1,9

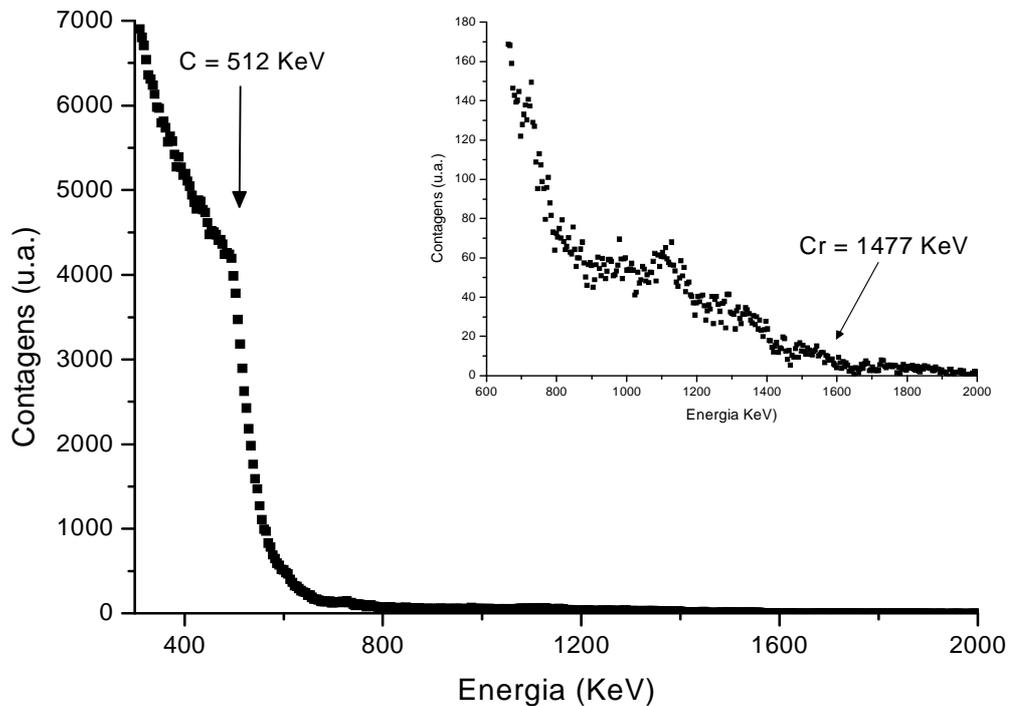
EPDM= polímero etileno-propileno-dieno; LD: limite de detecção.

Por tratar-se de amostras e de padrões conformados em filmes com espessura de cerca de 1 mm em matriz leve, optou-se por empregar a correção de matriz por espalhamento Compton. Este recurso de correção matemática possibilitou a obtenção de um fator de correlação para a curva analítica igual a 0,9997, melhor do que aquele obtido sem a correção, que foi de 0,9926, para as condições de medida estabelecidas nesse estudo. Esses resultados apontam que para a análise de filmes finos de espessuras similares às descritas nesse estudo, é importante considerar a correção de matriz, tendo a correção por espalhamento Compton como opção possivelmente adequada.

O LD para V em matriz de EPDM determinado por WDXRF foi de 1,9 mg kg<sup>-1</sup>, similar àqueles obtidos para os analitos Zr, Cr e Ti para as amostras de polietileno.

#### 4.7 Viabilidade da análise química quantitativa direta de polietilenos por RBS

A fim de avaliar a potencialidade de outras técnicas analíticas de análise direta, os polímeros também foram analisados por RBS. Na Figura 4.3 é apresentado um espectro típico de RBS de uma amostra de polietileno produzido pelo sistema catalítico Philips. Ao todo, foram analisados cinco tipos diferentes de polietilenos por RBS.



**Figura 4.3** – Espectro típico de RBS de um filme de polietileno contendo Cr residual. Feixe de  $\text{He}^+$  com energia de aceleração de 2,0 MeV. Tempo total de acumulação do sinal: 1,5 h.

A análise foi realizada em condições usuais para a acumulação de sinal. A interpretação do espectro qualitativo mostrado na Figura 4.3 aponta que, embora teoricamente a sensibilidade desta técnica para elementos pesados em matrizes leves tenha dependência com o valor ao quadrado do número atômico do elemento em estudo (37), a técnica de RBS evidenciou baixas resolução e razão sinal-ruído para a determinação de teores de Cr residual em polietilenos, usualmente presentes em concentrações da ordem de  $\text{mg kg}^{-1}$ . Outra consideração importante é que, embora a amostra de polietileno tenha sido analisada diretamente, passando apenas por uma etapa de preparação (prensagem e fusão à temperatura de  $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), condição que diminui a possibilidade de contaminações, o tempo de acumulação do sinal é bastante elevado. Durante a realização da análise, é necessário cuidado para que a amostra não sofra carbonização nas sucessivas regiões irradiadas, condição que descaracteriza a composição química original da amostra e, especialmente, porque a quantificação considera a razão do sinal do C e do metal. Para tanto, a amostra deve ser periodicamente deslocada na câmara de amostragem. Também, a área irradiada é bastante reduzida, no máximo  $0,8\text{ mm}^2$ . Isto significa que qualquer problema de heterogeneidade do analito na amostra resultará em distorções dos resultados analíticos quantitativos. Além disso, a fonte de radiação é constituída por um acelerador de partículas, restringindo sua disponibilidade a usuários interessados. Frente a essas considerações, a técnica de RBS não foi considerada interessante para a caracterização da composição de polietilenos proposta nesse estudo.

#### **4.8 Avaliação das diferentes rotas propostas para a digestão das amostras de polietilenos para análises por TXRF**

A forma adequada de apresentação das amostras para análises químicas por TXRF exige a digestão e completa solubilização da amostra. Obtendo-se a solução, um volume de 5  $\mu\text{L}$  é disposto sobre o refletor, acrílico ou quartzo são os materiais usualmente empregados para esse fim, que fica submetido à temperatura ambiente ou à leve aquecimento do ambiente para que ocorra a evaporação do solvente. Frente a essas necessidades, três rotas foram estudadas. A primeira rota proposta foi digestão por via seca seguida por dissolução do resíduo sólido em meio ácido. Nessa etapa, foram preparadas cinquenta e oito amostras de polietilenos, sendo trinta e cinco do tipo Ziegler-Natta, sete amostras de EDPM, dez provenientes do processo Phillips, cinco de metallocenos de Zr e o CRM ERM-EC681. Para viabilizar avaliação estatística, cada amostra foi preparada em três replicatas e cada ponto das curvas analíticas foram preparadas em duplicatas. As primeiras diferentes foram evidenciadas durante a primeira etapa, digestão por via seca: as amostras de EPDM foram as que mais rapidamente ficaram prontas e já passaram para a etapa de digestão ácida, também sem que problemas durante esta segunda etapa fossem evidenciados. Para as demais, a preparação exigiu maior tempo na etapa de digestão via seca, maior adição de ácidos e tempo para a segunda etapa de digestão. Vale comentar que a amostras mais difícil de solubilizar foi a do CRM ERM-EC681, que contém teores elevados de Ti em sua composição química, embora não com valor certificado. O Ti é conhecido por sua propriedade refratária. É razoável considerar que durante a etapa de digestão por via seca tenham se formado óxidos de Ti, os quais resistiram à digestão ácida subsequente. As amostras, após disposição sobre os refletores de acrílico e evaporação do solvente, formaram películas invisíveis ao olho humano sobre a superfície do refletor, condição ideal para TXRF. Apesar disso, a maioria dos resultados obtidos por TXRF, apresentou variações significativas após tratamento dos dados,

não reproduzindo estatística adequada para análises quantitativas, incluindo problemas de contaminações associados ao longo tempo demandado para a digestão e aos maiores volumes de reagentes adicionados. Em contrapartida, as amostras de EPDM apresentaram digestão adequada através desta rota e resultados analíticos satisfatórios. Dessa forma, dentre o grupo de materiais estudados, foi possível quantificar adequadamente V em EPDM segundo esta rota, por TXRF.

A segunda rota proposta foi a digestão ácida direta em bloco digestor. Observamos as mesmas dificuldades relatadas para a primeira, sendo as amostras de EPDM mais fáceis de solubilizar. No entanto, nessa rota, o tempo de digestão foi menor, embora maiores volumes de ácidos foram necessários para viabilizar a completa digestão. No final, quando as amostras foram dispostas sobre o refletor e o solvente evaporado, observou-se a formação de um filme de aparência esbranquiçada. Quando submetidas às condições do equipamento de TXRF, percebeu-se que para a grande maioria das amostras não foi possível obter a condição ideal de reflexão total, o que comprometeu os resultados para fins de quantificação. Ao final das análises foi possível perceber que o refletor de acrílico havia sofrido ataque químico, o que também passa a justificar rugosidades sensíveis ao TXRF e as consequentes dificuldades em obter a condição ideal para promover o fenômeno de reflexão total.

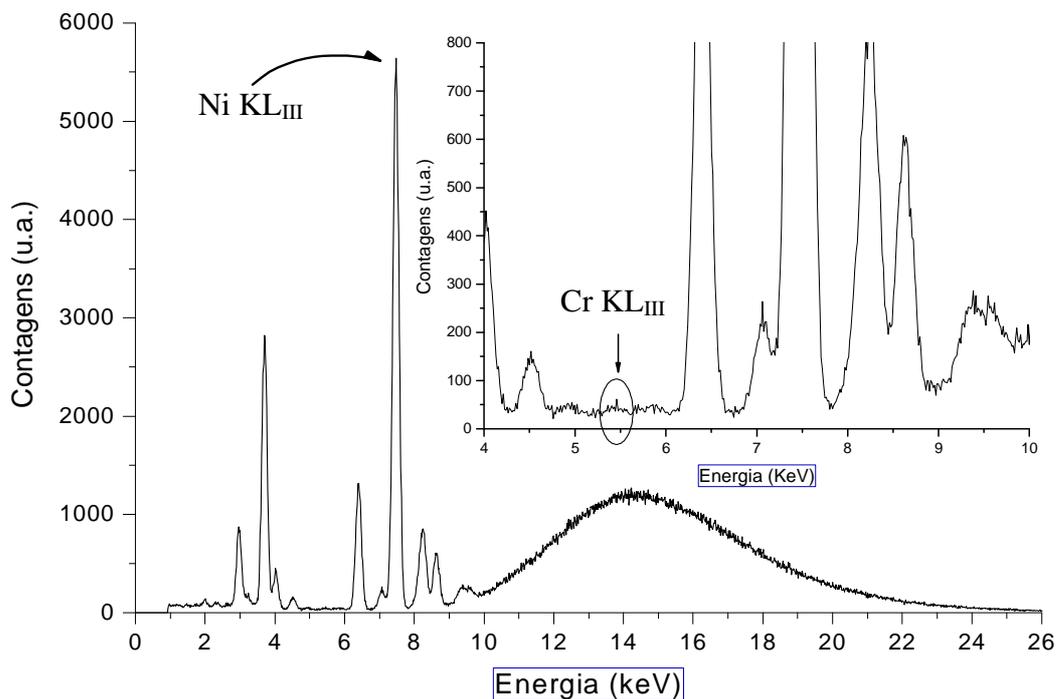
Uma terceira rota foi proposta propondo a dispersão de pequenas quantidades de amostra em tolueno, seguida por ação de ultrassom, conforme as condições descritas no item 3.2.2. Após a conclusão dos testes, não foi evidenciada solubilização ou dispersão homogênea e adequada para TXRF. A proposta foi excluída como uma opção para evitar a completa digestão das amostras de polietilenos.

A quarta e última rota proposta foi a solubilização de pequenas quantidades de amostras em tolueno, sob aquecimento, conforme descrito no item 3.3.3.3. A solubilização foi obtida, com a formação de uma solução. No entanto, ao depositar o volume de amostra sobre o refletor, percebeu-se que a gota foi espalhada. Embora tenha sido adicionado padrão interno de Ni em óleo, a pequena massa inicial de amostras utilizada e a dispersão da amostra na superfície do refletor foram fatores determinantes que inviabilizaram a obtenção de sinal tanto para os analitos quanto para o padrão interno.

A alternativa sugerida a ser estudada em futuros trabalhos seria a digestão ácida assistida por microondas, equipado com tubos reatores de quartzo.

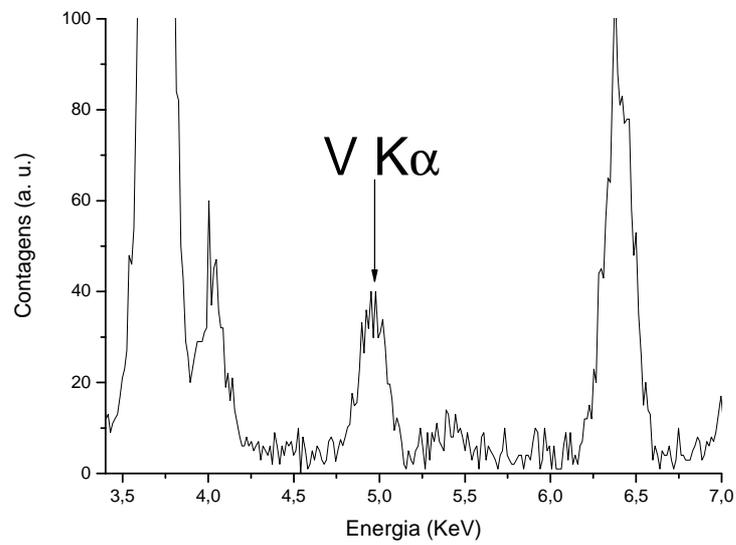
#### **4.9 Viabilidade da análise química quantitativa de polietilenos por TXRF**

Um espectro típico de TXRF para uma amostra de polietileno produzido por um sistema catalítico Philips, no qual o teor de cromo encontrado foi de  $4 \text{ mg kg}^{-1}$  está mostrado na Figura 4.4.



**Figura 4.4** – Espectro típico de TXRF de uma amostra de polietileno contendo Cr residual, utilizando fonte de radiação síncrotron. Os demais picos foram atribuídos a aditivos. Ni foi adicionado como padrão interno.

A técnica de TXRF é conhecida por viabilizar a determinação de metais presentes em baixos teores em diferentes amostras. Analitos na ordem de  $10^{-15}$  g depositados sobre refletores de quartzo foram detectados por TXRF, de acordo com a literatura (27). No entanto, no presente trabalho, teores de metais em matrizes poliméricas foram detectados em nível de nanogramas, correspondendo a concentrações da ordem de  $\mu\text{g kg}^{-1}$  na amostra original. Na Figura 4.5 pode-se observar um espectro típico de TXRF para elastômeros do tipo EPDM.



**Figura 4.5** – Espectro típico de TXRF de uma amostra de EPDM contendo V residual, utilizando fonte de radiação síncrotron, evidenciando a linha de emissão do V  $K\alpha$ .

Na Tabela 4.7 estão comparados resultados obtidos para V em EPDM por TXRF e WDXRF.

**Tabela 4.7** – Teores de V em filmes de EPDM determinados por WDXRF, com tempo de aquisição de 40 s por medida e correção de matriz por efeito Compton. Comparação com os teores de V em filmes de EPDM determinados por SR–TXRF, com tempo de aquisição de sinal de 200s, utilizando Ni como padrão interno.

Amostra	V, mg kg <sup>-1</sup> SR-TXRF	* V, mg kg <sup>-1</sup> WDXRF
EPDM 1	13,2 ± 0,4	13,5 ± 0,3
EPDM 2	7,2 ± 0,2	7,2 ± 0,2
EPDM 3	11,9 ± 0,3	12,3 ± 0,4
EPDM 4	3,1 ± 0,1	3,4 ± 1,1
EPDM 5	5,0 ± 0,2	5,3 ± 0,7
EPDM 6	16,5 ± 0,7	16,7 ± 0,5
EPDM 7	18,2 ± 0,6	18,0 ± 0,6
LD	1,4 µg L <sup>-1</sup>	1,9 mg kg <sup>-1</sup>

\* Valores apresentados na Tabela 4.6; LD = limite de detecção

Avaliando os resultados apresentados, foi possível obter melhor limite de detecção para V em EPDM por SR – TXRF, em µg L<sup>-1</sup>, em comparação a WDXRF, mg kg<sup>-1</sup>, confirmando dados da literatura que definem TXRF mais sensível do que XRF clássica.

Durante a execução das etapas de digestão das amostras e CRM, observou-se que a matriz de EPDM foi mais facilmente trabalhada frente às demais, as quais necessitaram adições sucessivas de ácidos para promover uma adequada digestão das amostras. Algumas justificativas podem ser discutidas, iniciando pela forma de digestão das amostras de polímero: optou-se pela eliminação da matriz orgânica por via seca, seguida pela solubilização em meio ácido. Devemos considerar que a solubilização do resíduo gerado não foi simples para a maioria das amostras, exceto para EPDM, provavelmente pela formação de

óxidos refratários dos analitos e propriedades da matriz. O resultado foi uma significativa concentração de sais no filme fino formado sobre o disco refletor de acrílico, condição que prejudicou a razão sinal-ruído obtida por SR – TXRF. Além disso, calcinar a matriz e, em seguida, dissolver o resíduo inorgânico é um procedimento que, além de demandar tempo, é dispendioso, uma vez que reagentes de alta pureza são necessários. Ainda, a contaminação e as perdas do analito não podem ser negligenciadas. Embora tendo sido utilizada como fonte de radiação primária a luz síncrotron, os limites de detecção foram considerados elevados quando comparados àqueles descritos na literatura, embora se refiram, em geral, a determinações de elementos químicos contaminantes em águas, cuja matriz é bastante simplificada quando comparada a polímeros e com a utilização de refletores de quartzo. Considera-se ainda que a utilização de refletores de quartzo contribua para a obtenção de menores limites de detecção, em detrimento dos refletores de acrílico.

## **CONCLUSÕES**

## 5 CONCLUSÕES

O presente estudo indica que WDXRF é uma técnica que propicia a realização de análises químicas qualitativas e quantitativas em polímeros por meio de um método direto, rápido e preciso, em nível de  $\text{mg kg}^{-1}$ , para elementos pesados,  $Z \geq 22$ .

Os padrões sintéticos preparados com a cera Hoescht C são consideravelmente mais fáceis e menos dispendiosos para confeccionar quando comparados às etapas e equipamentos requeridos para a confecção de padrões sintéticos em matriz polimérica. Ainda, mostraram-se apropriados para determinar Ti, Cr e Zr em polietilenos.

Os limites de detecção para os metais Ti, V, Cr e Zr calculados para a técnica de WDXRF, nas amostras estudadas, estão entre 0,8 e 1,9  $\text{mg kg}^{-1}$ .

A técnica de WDXRF mostra-se viável para a determinação de teores residuais de Ti, V, Cr e Zr em polímeros comerciais, por análise direta e não-destrutiva do material, respeitando-se os limites de detecção citados.

Para a determinação de Mg em polietileno, o limite de detecção calculado por WDXRF está na ordem de 12  $\text{mg kg}^{-1}$ . Existem dificuldades para a definição do procedimento matemático que assegure uma adequada correção de matriz, possibilitando melhorar o desempenho estatístico (LD e fator de correlação da curva analítica), principalmente devido à impossibilidade de correção de efeitos de matriz provocados pelo espalhamento da radiação sobre a superfície do polímero.

O limite de detecção para a determinação de V em matriz de EPDM por WDXRF, nas condições de estudo descritas neste trabalho, foi igual a  $1,9 \text{ mg kg}^{-1}$ . Para SR – TXRF foi igual a  $1,4 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ .

Os valores médios obtidos por WDXRF e TXRF para teores residuais de V em EPDM são estatisticamente similares, mas TXRF é uma técnica na qual a preparação da amostra demanda um tempo apreciavelmente maior, incrementa custos pela necessidade de utilização de reagentes de elevada pureza, é propensa a contaminações e perdas.

A digestão das amostras de EPDM foi mais eficiente quando comparada às demais amostras estudadas.

Não foram evidenciadas vantagens que justifiquem a utilização de TXRF para a determinação dos teores residuais de metais em polietilenos comerciais confeccionados com os sistemas catalíticos descritos neste trabalho.

A técnica de RBS não apresentou vantagens que justifique sua aplicação como ferramenta para a quantificação de resíduos catalíticos em polímeros.

A pouca disponibilidade de materiais de referência certificados para a quantificação de resíduos catalíticos em polímeros possibilita o desenvolvimento de trabalhos que visem à confecção e validação desses materiais com a finalidade de certificação.

## **BIBLIOGRAFIA**

## 6 BIBLIOGRAFIA

1. [www.jorplast.com.br](http://www.jorplast.com.br). *Jornal de Plásticos on line*. [Online] [Citado em: 29 de 8 de 2008.]
2. *The Future of Polymer Science and Technology in Europe*. **Wegner, Gerhard**. Eindhoven : s.n., 2001. European Polymer Federation Congress. Plenary Lecture 1.
3. **Wasserman, Eric Paul**. Metallocene. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. New York : John Wiley & Sons, Inc., 2003, Vol. 7.
4. **Hoàng, E. M., et al**. The thermo-oxidative degradation of metallocene polyethylenes. *Polymer Degradation and Stability*. 2006, Vol. 91, pp. 1356-1362.
5. **Gugumus, F**. Physico-chemical aspects of polyethylene processing in an open mixer. *Polymer Degradation and Stability*. 2000, Vol. 68, pp. 219-229.
6. [http://www.anvisa.gov.br/legis/resol/105\\_09.htm](http://www.anvisa.gov.br/legis/resol/105_09.htm). ANVISA. [Online] [Citado em: 17 de Janeiro de 2009.]
7. **Heinrich, H.-J. and Matschat, R**. Investigations on Freon-assisted atomization of refractory analytes (Cr, Mo, Ti,V) in multielement electrothermal atomic absorption spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B*. 2007, Vol. 62, pp. 807–816.
8. **Ferraria, A. M., da Silva, J. D. L. and do Rego, A. M. B**. XPS studies of directly fluorinated HDPE: problems and solutions. *Polymer*. 2003, Vol. 44, pp. 7241–7249.
9. **Visser, Susan A., et al**. Surface and bulk compositional characterization of plasma-polymerized fluorocarbons prepared from hexafluoroethane and acetylene or butadiene reactant gases. *Journal of Applied Polymer Science*. 1997, Vol. 66, pp. 409-421.
10. **Ruskov, T., Turmanova, S. and Kostov, G**. Study of IR and Mössbauer spectroscopy of grafted metal complexes of poly(acrylic acid) on to low density poly(ethylene) and on to poly(tetrafluoroethylene). *European Polymer Journal*. 1997, Vol. 33, pp. 1285-1288.

11. **Haag, Mônica C., et al.** Synthesis and characterization of EPDM films. *Journal of Applied Polymer Science*. 1998, Vol. 68, pp. 535 - 541.
12. —. Residual metal content in Ethylene-Propylene-Diene Monomers synthesized using vanadium- and zirconocene-based catalysts. *Journal of Applied Polymer Science*. 1999, Vol. 74, pp. 1997 - 2003.
13. **Havrilla, G. J.** *Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry*. [ed.] Frank Settle. New Jersey : Prentice Hall, 1997. p. 459.
14. **Wolska, J. A.** An XRF Solution for the Plastics Industry. *G.I.T. Laboratory Journal Europe*. 2004, Vol. 6, pp. 43-46.
15. **Buhrke, V. E., Jenkins, R. and Smith, D. K.** *A practical guide for the preparation of specimens for X-ray fluorescence and X-ray diffraction analysis*. New York : Wiley, 1998.
16. **J., Swagten., Bossus, D. and Vanwersch, H.** The calibration of XRF polyethylene reference materials with k $\alpha$ -NAA and ICP-AES. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*. 2006, Vol. 564, pp. 761–765.
17. **Sitko, R.** Study on the influence of X-ray tube spectral distribution on the analysis of bulk samples and thin films: Fundamental parameters method and theoretical coefficient algorithms. *Spectrochimica Acta Part B*. 2008, Vol. 63, pp. 1297–1302.
18. **Al-Merey, R., Karajou, J. and Issa, H.** X-ray fluorescence analysis of geological samples: exploring the effect of sample thickness on the accuracy of results. *Applied Radiation and Isotopes*. 2005, Vol. 62, pp. 501-508.
19. **Rousseau, R. M.** Corrections for matrix effects in X-ray fluorescence analysis—A tutorial. *Spectrochimica Acta Part B*. 2006, Vol. 61, pp. 759–777.
20. **Compton, A. H.** The Total Reflexion of X-Rays. *Philosophical Magazine*. 1923, Vol. 45, pp. 1121-1131.

21. **Yoneda, Y. and Horiuchi, T.** Optical Flats for Use in X-Ray Spectrochemical Microanalysis. *The Review of Scientific Instruments*. 1971, Vol. 42, pp. 1069-1070.
22. **Aiginger, H. and Wobrauschek, P.** A method for quantitative X-ray fluorescence analysis in the nanogram region. *Nuclear Instruments and Methods*. 1974, Vol. 114, pp. 157-158.
23. —. Total-Reflection X-Ray Fluorescence Spectrometric Determination of Elements in Nanogram Amounts. *Analytical Chemistry*. 1975, Vol. 47, pp. 852-855.
24. **Knoth, J. and Schwenke, H.** An X-Ray Fluorescence Spectrometer with Totally Reflecting Sample Support for Trace Analysis at the ppb Level. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*. 1978, Vol. 291, pp. 200-204.
25. —. A highly sensitive energy-dispersive X-ray spectrometer with multiple total reflection of the exciting beam. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*. 1982, Vol. 193, pp. 239-243.
26. **Bertin, E. P.** *Principle and Practice of X-Ray Spectrometric Analysis*. New York : Plenum, 1975.
27. **Grieken, R. V. and Markowicz, A.** *Handbook of X-Ray Spectrometry*. 2ª Edição. New York : Marcel Dekker, 2002.
28. **Jenkins, R., Gould, R. W. and Gedcke, D.** *Quantitative X-Ray Spectrometry*. New York : Marcel Dekker, 1981.
29. **Knoll, G. F.** *Radiation Detection and Measurement*. 2ª Edição. New York : John Wiley & Sons, 1989.
30. Laboratório Nacional de Luz Síncrotron. [Online] [Citado em: 14 de 12 de 2008.] <http://www.lnls.br>.
31. **Ide-Ektessabi, A.** *Applications of Synchrotron Radiation*. Berlin : Springer, 2007.
32. **Rigaku.** Manual de operação do espectrômetro de fluorescência de raios X RIX3100.

33. **Klockenkämper, R.** *Total Reflection X-Ray Fluorescence Analysis*. New York : Wiley, 1997.
34. **Nagata, N. e Bueno, M. I. M. S.** Métodos Matemáticos para Correção de Interferências Espectrais e Efeitos Interelementos na Análise Quantitativa por Fluorescência de Raios-X. *Química Nova*. 2001, Vol. 24, pp. 531-539.
35. **Matsumoto, E., et al.** Atmospheric particulate analysis by synchrotron radiation total reflection (SR-TXRF). *X-Ray Spectrometry*. 2002, Vol. 31, pp. 136-140.
36. **Anderson, R. I.** *Practical Statistics fo Analytical Chemistry*. New York : Van Nostrand Reinhold, 1987.
37. **Chu, Wei-Kan.** *Backscattering spectrometry*. New York : Academic Press, 1978.
38. **Mantler, M.** *Handbook of Pratical X-ray Fluorescence Analysis*. [ed.] B. Beckhoff, et al. Berlin : Springer.
39. **Folkmann, F. and Frederiksen, F.** High-resolution X-ray spectrometer for PIXE work. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 1990, Vol. 49, pp. 126-131.
40. **Alford, T. L., Feldman, L. C. and Mayer, J. W.** *Fundamentals of Nanoscale Film Analysis*. New York : Springer, 2007.