

**Universidade Federal do Rio Grande Do Sul
Programa de Pós-Graduação em Ciência Dos Materiais**

**INFLUÊNCIA DA CRISTALINIDADE E DA MATRIZ POLIMÉRICA NA
DETERMINAÇÃO DE ADITIVOS PELA TÉCNICA DE FLUORESCÊNCIA
DE RAIOS X**

Lilian Talita De Moraes

Dissertação de Mestrado

Porto Alegre, abril 2014

Universidade Federal do Rio Grande Do Sul
Programa de Pós-Graduação em Ciência Dos Materiais

**INFLUÊNCIA DA CRISTALINIDADE E DA MATRIZ POLIMÉRICA NA
DETERMINAÇÃO DE ADITIVOS PELA TÉCNICA DE FLUORESCÊNCIA DE
RAIOS X**

Lilian Talita De Moraes

Dissertação realizada sob a orientação do Prof. Dr. João Henrique, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Porto Alegre
2014

A presente dissertação foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre (02/2012) e (04/2014), as atividades práticas desenvolvidas para o presente trabalho foram realizadas nos laboratórios de Ciência de Polímeros da Braskem – unidade PP1 – RS, no decorrer do ano de 2012 e no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob Orientação do Professor Doutor João Henrique dos Santos. A dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Ciências dos Materiais pela seguinte banca examinadora:

Comissão Examinadora:

Sergio Ribeiro Teixeira
Prof. Dr. Professor da Banca

Griselda Ligia de Galland
Prof. Dr. Professor da Banca

Fernando Silveira
Prof. Dr. Professor da Banca

João Henrique dos Santos
Prof. Dr. Orientador da Silva

Lilian Talita de Moraes

DEDICATORIA

Dedico este trabalho as pessoas que sempre acreditaram no meu potencial, em especial ao meu filho Guilherme por compreender minhas ausências, ao Maicon que sempre me apoiou nas horas mais difíceis, e a minha querida irmã Solange.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus por ter me dado saúde, determinação e coragem para ir atrás dos meus objetivos, e por ter me presenteado com uma família que sempre esteve ao meu lado nos momentos de maior dificuldade.

Ao Prof. Dr. João Henrique, pela iniciativa em me impulsionar e examinar este texto, com a finalidade de enriquecê-lo com suas observações.

Agradeço a Braskem, pela disponibilização de reagentes, materiais, equipamentos e recursos para realização do trabalho prático da presente dissertação. E aos meus amigos da Braskem, em especial a Doutora Adriane Simanke que ajudou a viabilizar este sonho, me apoiando e incentivando em todos os momentos. A Kátia Carvalho, amiga, colega da Braskem e companheira de Mestrado, me animando e confortando nos momentos difíceis e nas viagens até a UFRGS ou até a UCS, também não poderia de deixar de mencionar ao meu líder Fernando Silveira que sempre me incentivou durante o desenvolvimento deste trabalho.

SUMÁRIO

DEDICATORIA.....	iv
AGRADECIMENTOS	v
SUMÁRIO.....	vi
LISTA DE FIGURAS	vii
LISTA DE TABELAS	ix
LISTA DE ABREVIATURAS E SIMBOLOS	x
RESUMO	xii
ABSTRACT	xiii
INTRODUÇÃO	14
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
2.1. FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X A DESCOBERTA.....	19
2.2. ABSORÇÃO E ESPALHAMENTO DE RAIOS X.....	20
2.3. RELAÇÕES ENTRE OS ELEMENTOS E A RADIAÇÃO.....	21
2.4. TUBOS DE RAIOS X	26
2.5. EQUIPAMENTO DE WDXRF E EDXRF	30
2.5.1. Reflexão Total, TXRF (Total Reflection X-ray Spectrometry).....	33
2.6. EFEITO MATRIZ.....	34
2.7. SILICA EM POLIOLEFINAS.....	37
2.7.1. Efeito Blocking.....	38
2.7.2. Natureza da sílica	38
2.7.3. Metodos para determinação de sílica em poliolefinas.....	40
3. EXPERIMENTAL	42
3.1. Reagentes Químicos, Amostras e Suportes	42
3.1.1. Reagentes Químicos.....	42

3.1.2. Suportes	42
3.2. PREPARO DAS AMOSTRAS	43
3.3. INSTRUMENTOS DE CARACTERIZAÇÃO	43
3.3.1. Espectrômetro de Fluorescência de Raios-X	43
3.3.2. Prensa hidráulica.....	45
3.3.3. Extrusora Rosca Simples - Haake.....	45
3.3.4. Cromatografia Líquida (HPLC)	46
3.3.6. Fracionamento por eluição de gradiente de temperatura (CRYSTAF)	48
3.3.7. Solúveis em xileno.....	49
3.3.8. Teor de Sílica por método gravimétrico.....	49
3.3.9. Densidade por Coluna de Gradiente.....	50
3.3.10. Índice Fluidéz.....	51
3.3.11. Cromatografia Por Permeação Em Gel (GPC)	52
3.4. DETERMINAÇÃO DE SILÍCIO VIA WDXRF	53
3.4.1. Preparação dos corpos de prova	53
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	56
4.1. A padronização em XRF com matriz de polipropileno	56
4.2. A padronização em XRF com matriz de polietileno.....	71
CONCLUSÃO.....	77
<u>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS</u>	78

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Ilustração dos espalhamentos Compton e Rayleigh.....	21
Figura 2 - Modelo representando a ocupação dos elétrons nas camadas	23

Figura 3 - Representação do efeito Auger	24
Figura 4 - Rendimento da fluorescência das camadas K, L e M em função do número atômico. ¹⁴	25
Figura 5 – Emissão elétrons Auger ;.....	25
Figura 6 - O espectro de XRF de uma amostra de plástico.	26
Figura 7 – Tubo de Raios X do tipo Coolidge, usado como fonte geradora de raios X em equipamentos do WDXRF.	27
Figura 8 – Desenho esquemático das partes de um espectrômetro de fluorescência. ..	29
Figura 9 – Esquema do fenômeno de difração de raios X sobre a superfície de cristais	32
Figura 10 – Esquema de um equipamento de WD-XRF ²⁵	32
Figura 11 – Esquema de em equipamento de EDXRF	33
Figura 12: Figura do equipamento de FRX modelo Bruker.	44
Figura 13:Figura do equipamento HAAKE.....	45
Figura 14 – Cromatógrafo Líquido de Alta Eficiência- marca Waters.	46
Figura 15 - Equipamento de DSC 2910 com sistema robótico	47
Figura 16 – Crystaf	49
Figura 17: Desenho ilustrativo parte interna do Crystaf.....	49
Figura 18: Forno Microondas Modelo Phonex.....	50
Figura 19: Sistema de colunas de densidade por gradiente.	51
Figura 20: Plastômetro Ceast;.....	52
Figura 21: Moldes utilizados para a confecção dos discos.....	54
Figura 22: Suporte para amostra no FRX	54
Figura 23: Compartimento de amostras do FRX.....	55
Figura 24: Espectro típico de uma amostra de polietileno para determinação de Si por XRF.....	56
Figura 25: Espectro ampliado da figura xx1de Si por XRF.	57
Figura 26 – Gráfico demonstrativo da curva de calibração do equipamento de FRX para o elemento silício	58
Figura 27: Gráfico comparativo da técnica gravimétrica <i>versus</i> XRF para o elemento silício obtidos através curva calibração.	59
Figura 28: Sobreposição da Tc em diversas amostras de polietileno (pellets) pertencentes a diferentes grades.	65
Figura 29: Sobreposição das curvas de Crystaf nas amostras de polietileno e polipropileno.	66
Figura 30: Correlação entre o peso molecular do polipropileno e o percentual de recuperação de Si determinado por XRF.	67
Figura 31: Correlação entre o peso molecular do polipropileno e o percentual de recuperação de Si determinado por XRF.	68
Figura 32: Correlação entre o percentual de cristalinidade da matriz polimérica de polietileno e o percentual de recuperação de Si determinado por XRF.	69
Figura 33: Correlação entre percentual de cristalinidade e desvio padrão na determinação de Si em matrizes de polietileno.	70
Figura 34: Gráfico comparativo da técnica gravimétrica <i>versus</i> XRF par o elemento silício obtidos através curva calibração.	73

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Exemplos de métodos aplicados para determinação de silício em polímeros.	16
Tabela 2 - Dados dos Reagentes utilizados nas análises	42
Tabela 3- Parâmetros instrumentais do FRX para determinação de silício.....	44
Tabela 4- Valores de pesos moleculares e DPM obtidos para o padrão NBS 1475	53
Tabela 5- Dados da geração dos cálculos de incerteza método Gravimétricos dos padrões	58
Tabela 6: Medidas para a determinação de incerteza das medidas de determinação de Si por XRF.	60
Tabela 7 - Resultados comparativos de determinação de Si em amostras de polietileno e polipropileno comerciais determinados comparativamente por XRF e gravimetria. 61	
Tabela 8 4.4 - Recuperação dos resultados comparativos XRF <i>versus</i> método Gravimétrico nas resinas de polipropileno em estudo.	62
Tabela 9 - Resultados comparativos XRF <i>versus</i> método Gravimétrico nas resinas em estudo.	62
Tabela 10 - Comparação dos resultados de recuperação por XRF <i>versus</i> método Gravimétrico nas resinas em estudo.	63
Tabela 4.7 Tabela 11- Características das matrizes de polietilenos.	64
Tabela 4.8 Tabela 12- Características das matrizes de polipropilenos.....	64
Tabela 4.9 Tabela 13- Recuperação de Si em matrizes poliméricas isentas de aditivos.	71
Tabela 4.10 Tabela 14 - Dados da geração dos cálculos de incerteza método Gravimétricos dos padrões com matriz de polietileno linear.	72
Tabela 4.11 Tabela 15: Medidas para a determinação de incerteza das medidas de determinação de Si por XRF com matriz de polietileno.....	73
Tabela 4.12 Tabela 16- Resultados comparativos XRF <i>versus</i> método Gravimétrico nas resinas em investigação.	74
Tabela 4.13 Tabela 17 - Recuperação dos resultados comparativos XRF <i>versus</i> método Gravimétrico nas resinas em estudo	75
Tabela 4.14 Tabela 18 - Resultados comparativos de determinação de Si em amostras de polietileno e polipropileno comerciais determinados comparativamente por XRF e gravimetria.	76

LISTA DE ABREVIATURAS E SIMBOLOS

Ag – símbolo do elemento prata

ATR – Refletância total atenuada

Au – símbolo do elemento ouro

Ca – símbolo do elemento cálcio

Cl – símbolo do elemento cloro

Cr – símbolo do elemento cromo

DSC – Calorimetria Diferencial de Varredura

EDDT 020 – cristal de Etilenodiamino D-tartarato

EDXRF - fluorescência de raios X dispersiva por energia

FT-IR – Espectroscopia na região de Infravermelho com aplicação da transformada de Fourier

GPC – Cromatografia de Permeação em Gel

HECO – copolímero heterofásico

HPLC – Cromatografia Líquida de Alta Resolução

ICP-OES – Espectrometria de Emissão com Plasma Indutivamente Acoplado

IR – Índice de refração

keV - mil elétrons-volt

kW– quilowatt

MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão

Mo – símbolo do elemento Molibdênio

NAA – Análise por ativação de nêutrons

N₂ – símbolo do gás nitrogênio

O₂ – símbolo do gás oxigênio

PE – polietileno

PEAD – polietileno de alta densidade

PEBD – polietileno de baixa densidade

PELBD – polietileno linear de baixa densidade

PET – politereftalato de etileno

PP – polipropileno

PPM – partes por milhão

Rh – símbolo do elemento ródio

RMN – Ressonância Magnética Nuclear

Si – símbolo do elemento silício

SiO₂ – símbolo do composto sílica

W – símbolo do elemento tungstênio

WDXRF - espectrometria de fluorescência de raios X dispersiva por comprimento de onda

TEAL – Trietilaluminio

TGA – Análise Termogravimetria

Ti – símbolo do elemento titânio

UV - Ultravioleta

XPS – Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios X

XRF – Espectroscopia de Fluorescência de Raios X

RESUMO

Esse trabalho de pesquisa está relacionado ao processo de obtenção de nova metodologia analítica para quantificar silício em poliolefinas utilizando o mesmo tipo de catalisador Ziegler-Natta e aditivação característica para cada resina comercial. As poliolefinas obtidas possuem propriedades mecânicas diferenciadas com aplicação em vários segmentos da indústria.

Inicialmente foram testadas amostras de poliolefinas de diversos grades, polipropileno homopolímero e copolímeros heterofásico, PEAD, PEBD e PELBD, com teores de sílica variados e produzidos em planta industrial, a fim de caracterizar suas propriedades. Como os resultados obtidos em XRF eram diferentes por gravimetria em matriz de polietileno linear, se fez necessário avaliar todas as propriedades dos materiais em estudo. Essas foram caracterizadas por índice de fluidez, densidade, GPC, DSC, solúveis em xileno, Crystaf, XRF, teor de sílica por gravimetria.

Assim para validação da metodologia de XRF ainda foram produzidos e caracterizados padrões com matrizes de polipropileno e polietileno linear de baixa densidade de utilizando aditivação característica de cada formulação industrial. Esses foram caracterizados por XRF e teor de sílica por gravimetria (método com uso de ácido fluorídrico).

A confecção de curvas de calibração com matrizes diferentes, no caso polipropileno e polietileno linear, mostrou que podemos utilizar XRF como metodologia de análise quantitativa, porém é necessário conhecer o tipo de matriz polimérica em uso.

ABSTRACT

The aim of this work was to develop a new analytical method for determining silicon content in polyolefins using the same kind of Ziegler-Natta catalyst and maintaining the additive of each commercial resin. The unusual mechanical properties of the resulted polyolefin allow its application in many industrial fields.

Initially, physicochemical properties of several types of industrial polyolefins, homopolymer polypropylene, and heterophasic copolymers, HDPE, LLDPE, and LDPE, varying silica content, were characterized. However, it was necessary to evaluate all the properties of the materials under study due to a difference the between XRF results and the gravimetry in linear polyethylene matrix. These materials were also characterized by a melt index, density, GPC, DSC, xylene solubles, Crystaf, XRF, and silica content by gravimetric analysis.

To validate the XRF-based methodology, standards with matrices of polypropylene and linear low density polyethylene were further made using the additive of each industrial formulation and characterized by several techniques. These samples were characterized by XRF, and their silica content was determined by a gravimetric method (using hydrofluoric acid).

The preparation of calibration curves varying matrices, in polypropylene and linear polyethylene, showed that XRF can be used as a quantitative analysis technique. However it is necessary to know the type of polymer matrix in use.

INTRODUÇÃO

A crescente demanda por materiais com propriedades inovadoras tem requerido um aprimoramento no conhecimento da estrutura dos materiais. Todo material apresenta um tipo de distribuição e arranjo dos átomos ou íons no espaço. Esse arranjo tem grande influência sobre as propriedades dos materiais e por essa razão é importante esse conhecimento. Dependendo deste arranjo o material pode ser classificado como cristalino ou amorfo. Pode ainda ocorrer à formação de regiões cristalinas seguidas de amorfas, e neste caso temos um material semicristalino.

Polímeros são materiais semicristalinos, onde o grau de cristalinidade depende das características do polímero, tais como regularidade estrutural da cadeia, ramificações, e das condições de cristalização: taxa de resfriamento, temperatura de cristalização, entre outras.

Os aditivos exercem uma função técnica importante no desenvolvimento de novas formulações em polímeros já existentes, desde a etapa de polimerização até a alteração de importantes propriedades finais dos polímeros originais. Os aditivos podem ser líquidos, sólidos, orgânicos ou inorgânicos, sendo adicionados ao polímero em quantidades diversas, que dependem das finalidades do produto final.

Aditivos são necessários aos materiais poliméricos basicamente para alterar as suas propriedades, tornando-o mais rígido, ou flexível, por exemplo, ou diminuindo seu custo, outra razão seria a necessidade de conferir estabilidade ao material durante o seu processamento.

Dentre os tipos de aditivos, podemos citar:

- estabilizantes;
- plastificantes;
- cargas;
- lubrificantes;
- pigmentos;

- antiestáticos;
- nucleantes;
- espumantes;
- retardantes de chama;
- modificadores de impacto.

Polímeros são aditivados com estearatos e óxidos de cálcio, magnésio, zinco a fim de diminuir os efeitos ácidos de resíduos catalíticos. Sílicas são adicionadas para fazer alterações nas propriedades mecânicas. Agentes clarificantes a base de sorbitóis, tornam os plásticos mais transparentes, um dos mais fortes requisitos do mercado de embalagens; derivados de ferro surgem para impor barreira ao oxigênio em embalagens alimentícias. Estabilizantes térmicos têm a função de proteger as resinas termoplásticas contra a degradação causada pelo processamento e podem ser formulados à base de óxido de chumbo, sais de chumbo e seus derivados, como sulfatos, estearatos, fosfitos, etc. E, desta forma, as resinas podem contar com vários incrementos, para que possam melhor acompanhar o padrão de qualidade dos produtos¹.

A escolha adequada e a quantidade de aditivos utilizados é um aspecto muito importante para caracterização do material, bem como a fim de conseguir propriedades excelentes do mesmo, pois esses podem influenciar diretamente nas propriedades mecânicas do material.

Geralmente, os aditivos são detectados e quantificados através de técnicas de cromatografia líquida, espectroscopia de absorção atômica, espectroscopia de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado, espectroscopia UV visível, fluorescência de raios X, espectroscopia infravermelho, dependendo da natureza do aditivo.

Dentre os analitos comumente quantificados em poliolefinas, a quantificação do elemento silício deve-se principalmente aos diferentes aditivos, agentes anti-bloqueios, silanos, resíduos catalíticos, cargas minerais (talco), onde o mesmo é parte da composição elementar desses aditivos inseridos no polímero, impactando diretamente nas propriedades químicas e físicas do polímero. Por exemplo: a utilização de agentes anti-bloqueios para evitar o bloqueio dos filmes poliméricos em bobinas, que ocasiona interrupções constantes e rompimentos no filme em processo. Uma das soluções para evitar este efeito indesejável

no processo seria a redução da velocidade de produção, aumentando a eficiência do resfriamento ou a incorporação de sílicas sintéticas, que são inseridas ao processo fisicamente, diminuindo a área de contato entre as superfícies, conhecido como efeito *blocking*, sem afetar as propriedades óticas do filme tais como, brilho, opacidade e propriedades mecânicas e sem redução da produtividade. Porém essa adição deve ser controlada para evitar outros efeitos nas propriedades dos materiais.

A quantificação de silício pode ser feita por diferentes técnicas, dependendo da matriz polimérica que é utilizada e dos materiais que estão presentes, como cargas e pigmentos. Isso se dá principalmente pela interferência de cada análise, que é um fator importante em cada técnica a ser aplicada. A Tabela 1 ilustra algumas matrizes poliméricas em que Si ou sílica foram determinados, bem como a técnica empregada.

Tabela 1 – Exemplos de métodos aplicados para determinação de silício em polímeros.

Matriz	Técnica	Comentários	Referencias
Nanocompósitos de polivinil e sílica coloidal	TGA, XPS	XPS permitiu determinar a composição da superfície das nanopartículas	2
Polietilenos de alta densidade produzidos por diversos catalisadores	FT-IR, NAA, termogravimetria e teor de cinzas	Determinação da sílica residual do suporte por medidas de absorvância em 1118 ou 470 cm^{-1} . Resultados de FT-IR diferem de NAA por 0,4 %. Resultados de NAA diferem dos de teor de cinzas (5-21 %) e termogravimetria (5-28%)	3
Polipropilenos	ICPOES, termogravimetria e teor de cinzas	Determinação de limites da ordem de 0,1 ppm	4
Polietilenos e borrachas	FT-IR	Determinação da sílica por medidas de absorvância em 525 cm^{-1}	5
Borrachas SBR	TEM	Um método alternativo foi desenvolvido utilizando microscopia eletrônica de transmissão, determinação da área com sílica	6

Poliestireno	FT-IR; RMN	Determinação da sílica residual do suporte por medidas de absorvância em 1360 e 1246 cm^{-1} RMN Si: -8,9 ppm	7
Antiespumantes	FT-IR e ATR	Determinação de silicone em antiespumantes por meio da técnica de espectroscopia no FT-IR com utilização do acessório de reflectância total atenuada (ATR) medidas de absorvância em 2500 a 780 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e 128 varreduras.	8
Polietileno e polipropileno	Termogravimetria	Determinação do teor de sílica e cinzas por calcinação em forno mufla e ataque ácido, metodologia quantitativa.	9
Fibras cerâmicas	FT-IR	Determinação da sílica por medidas de absorvância em 1500 e bandas IR forte devido às vibrações de oxigênio-metal a 1100 cm^{-1}	10
Catalisadores	XRF	Desenvolvimento de método analítico em WDXRF	11

Segundo as referencias citadas na Tabela 1, a sílica foi determinada em filmes de polietileno por um método baseado na espectroscopia de infravermelho próximo, onde medidas de altura do pico de um ponto de referência apresentam resultados mais pobres ou melhores, porque do ruído aumentou em comprimentos de onda mais longos devido à absorção atmosférica, ou pela interferência de bandas características de cada polímero. Ambos altura e medidas de área resultam em um índice de erro próximo a 1%, mas os métodos através de sua derivada foram consideravelmente mais pobres por apresentarem níveis elevados de ruído.

Na maioria dos métodos utilizados para quantificação por XRF dos elementos em polímeros não podemos aplicar a mesma medida para matrizes diferentes, é necessário uma metodologia de referencia ou padrões no mercado, que hoje são poucos ou raros.

O trabalho tem como problema investigar a potencialidade de quantificar e determinar de forma direta o elemento silício por fluorescência de raios X em matrizes de poliolefinas.

Objetivos específicos:

- Avaliar o efeito matriz em poliolefinas na determinação de silício por XRF;
- Verificar o efeito de resíduos catalíticos como interferente na técnica de XRF;
- Verificar se a cristalinidade do material interfere nos resultados;
- Identificar se a aditivação feita em cada resina interfere;
- Validar metodologia a ser empregada para a técnica de fluorescência de raios X e diminuição dos efeitos, tornando a mesma uma técnica também de referência.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X A DESCOBERTA

Os raios X foram descobertos por Wilhelm Conrad Roentgen em 1895, quando observou que uma placa coberta com um material fluorescente (platinocianeto de bário) se tornava luminescente quando um tubo de raios catódicos (tubo de Crookes ou Leonard) era ligado em sua proximidade – embora o tubo estivesse envolto em papel opaco. O que foi observado por Roentgen parecia ser muito diferente dos raios catódicos; alguma coisa produzida no tubo de raios catódicos era capaz não só de atravessar um papel opaco e grandes distâncias, no ar. O fenômeno não era visível, nem tornava o ar luminoso, mas excitava a luminosidade de um material fluorescente e, como Roentgen observou depois, era capaz de sensibilizar chapas fotográficas, como se fosse luz. E ainda mais, esses novos raios eram capazes de atravessar madeira, um livro de mil páginas e placas metálicas. Essa radiação era algo totalmente novo e foi batizada por Roentgen de “raios X”¹².

A descoberta de Roentgen teve repercussão imediata, por parte de cientistas e da imprensa popular. A popularidade da descoberta deveu-se, em parte, à sua famosa aplicação: a observação de ossos de um ser vivo, através da sua radiografia. Todos os jornais e revistas científicas publicaram, nos meses seguintes à descoberta, fotografias obtidas por meio de raios-X ou “raios Roentgen” como ficaram conhecidos na época.

Por seu trabalho com raios-X, Röntgen recebeu o primeiro Prêmio Nobel em Física, em 1901. Foi o primeiro de seis a ser celebrados no domínio dos raios X até 1927¹³.

Espectrometria de Raios X baseia-se no princípio que cada elemento presente no material emite uma radiação característica única, de intensidade diretamente proporcional à concentração do mesmo no material. As radiações são produzidas da seguinte forma: os Raios X do tubo colidem no elétron de uma camada interna do átomo. Se a energia dele é maior do que a energia de absorção, o elétron é expulso do átomo. Então, um elétron de maior energia muda para preencher o nível eletrônico inferior. Como o elétron tem maior energia, emite um fóton X para diminuir sua energia. Esse fóton X é a radiação característica do elemento.

Quando um elemento de uma amostra é excitado, este tende a ejetar os elétrons do interior dos níveis dos átomos, e como consequência disto, elétrons dos níveis mais afastados realizam um salto quântico para preencher a vacância. Cada transição eletrônica constitui uma perda de energia para o elétron, e esta energia é emitida na forma de um fóton de raios X, de energia característica e bem definida para cada elemento. Assim, de modo resumido, a análise por fluorescência de raios X consiste de três fases: excitação dos elementos que constituem a amostra, dispersão dos raios X emitidos pela amostra e detecção desses raios X¹⁴.

Os elementos presentes na amostra emitirão raios X fluorescentes de determinada energia, característicos de cada elemento presente. Pela medida da energia da radiação emitida pela amostra, é possível determinar quais elementos estão presentes – análise qualitativa. Pela medida das intensidades das energias emitidas é possível determinar a concentração de cada elemento presente na amostra – análise quantitativa.

Em síntese podemos definir raios X como: radiações eletromagnéticas com comprimento de onda entre 0,005 e 10 nm produzidas pela desaceleração de elétrons nas órbitas mais internas dos átomos¹³.

2.2. ABSORÇÃO E ESPALHAMENTO DE RAIOS X

Os raios X podem interagir com o elemento de duas formas: absorção e espalhamento. A absorção da radiação ocorre por interações específicas importantes no processo de excitação da amostra. Já o espalhamento produz a intensidade do fundo no espectro obtido^{15,16}.

Quando os fótons de raios X colidem com os átomos, podem interagir com elétrons dos elementos, resultando no espalhamento dos fótons de raios X, o espalhamento de raios X é causado geralmente por elétrons mais externos, fracamente ligados ao átomo.

A Figura 1 ilustra os dois tipos de espalhamento comumente presentes na interação dos raios-X com átomos.

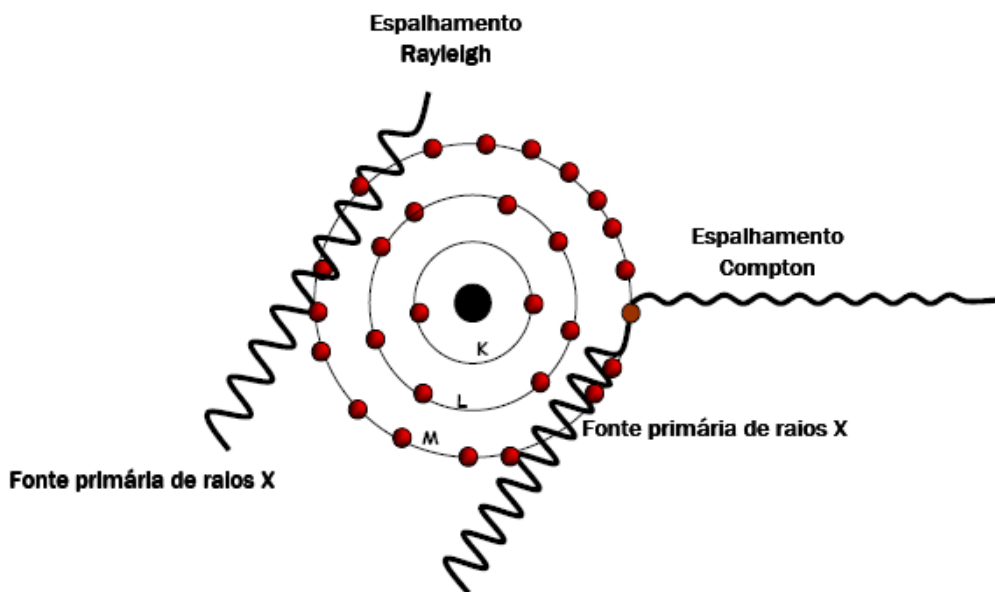


Figura 1 – Ilustração dos espalhamentos Compton e Rayleigh¹⁷

Quando as colisões são elásticas, o espalhamento ocorre sem perda de energia do fóton, assim o processo é conhecido por espalhamento RAYLEIGH ou coerente¹⁵. No caso de o fóton perder energia no processo de ejeção do elétron, o processo é inelástico e é conhecido por espalhamento COMPTON ou incoerente.

O espalhamento afeta as medidas espectrométricas de raios X de duas formas importantes. Primeiro, a quantidade total de radiação espalhada aumenta com o número atômico do átomo alvo dado o maior número de elétrons. No entanto, amostras com matrizes de baixo número atômico exibem um maior fundo devido à reduzida absorção da radiação espalhada dentro do alvo. Em segundo lugar, a razão das intensidades de espalhamento Compton/Rayleigh aumenta conforme o número atômico da matriz diminui.

2.3. RELAÇÕES ENTRE OS ELEMENTOS E A RADIAÇÃO

Quando os fótons de raios X com energia suficiente colidem com um átomo, um elétron de uma camada mais interna pode ser ejetado gerando uma situação instável devido a formação de vagas eletrônicas internas, conforme ilustra a Figura 2.

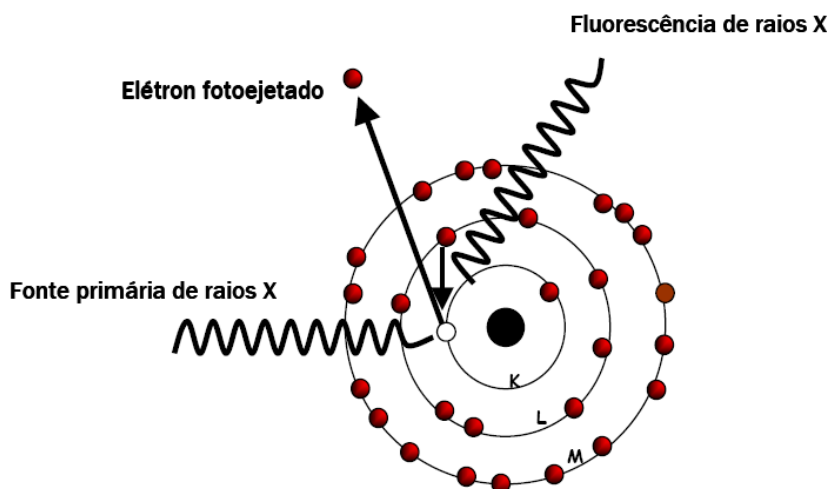


Figura 2 – Representação do efeito fotoelétrico¹⁸

Uma vez ejetado o elétron ocorre então a ocupação dos orbitais vacantes por elétrons de camadas mais externas e a liberação de raios X característicos para cada elemento. Esse processo é chamado de efeito fotoelétrico.

A transição denominada $K\alpha$ representa o raio X liberado após preenchimento de uma vaga na camada K por um elétron da camada L; $K\beta$ origina-se da ocupação da camada K por um elétron da camada M e assim por diante. Deste modo surgem as chamadas linhas de emissão:

* Linhas K: as linhas K são utilizadas para elementos com número atômico menor que 45 (Ródio); a linha $K\beta$ ocorre em uma energia maior que a linha $K\alpha$; essa intensidade das linhas $K\alpha$ e $K\beta$ variam com o número atômico.

* Linhas L: são utilizadas para elementos com número atômico maior que 45; estas linhas são excitadas com menor energia que as linhas K.

* Linhas M: essas linhas não são muito utilizadas, mas podem ser explicadas em elementos com número atômico acima de 57.

Elementos com número atômico baixo apresentam baixa sensibilidade analítica, e baixo valor de energia de emissão, portanto são mais difíceis de serem determinados por fluorescência de raios X.

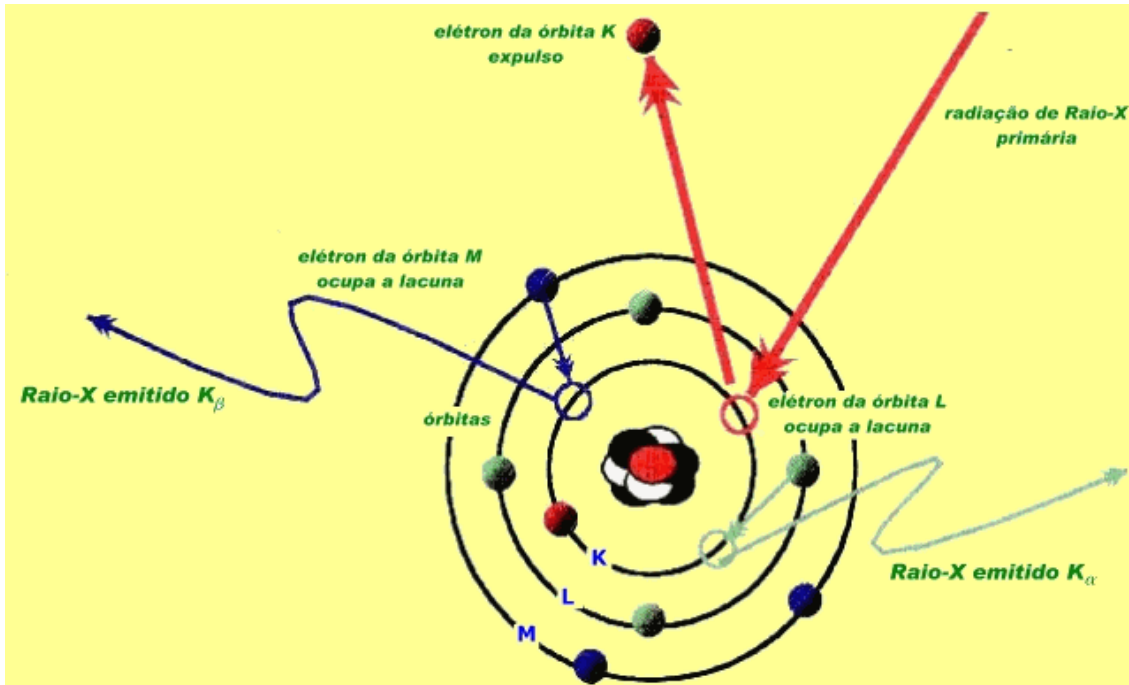


Figura 2 - Modelo representando a ocupação dos elétrons nas camadas¹⁸

Quando o elétron é ejetado de um orbital atômico pelo processo fotoelétrico, pode ocorrer a emissão de fótons de raios X e a ejeção de elétrons Auger.

A produção de elétrons Auger é um processo competitivo com a emissão de fótons de raios X, a fração das lacunas geradas que resultam em emissão de raios X é chamada de rendimento de fluorescência.

Algumas vezes, os raios X característicos interagem com elétrons mais externos do próprio átomo, e desse modo, ao invés de ser emitidos raios X característicos são emitidos elétrons, denominados elétrons Auger, conforme pode ser visualizado na Figura 3, de energias também características, base da espectroscopia Auger.

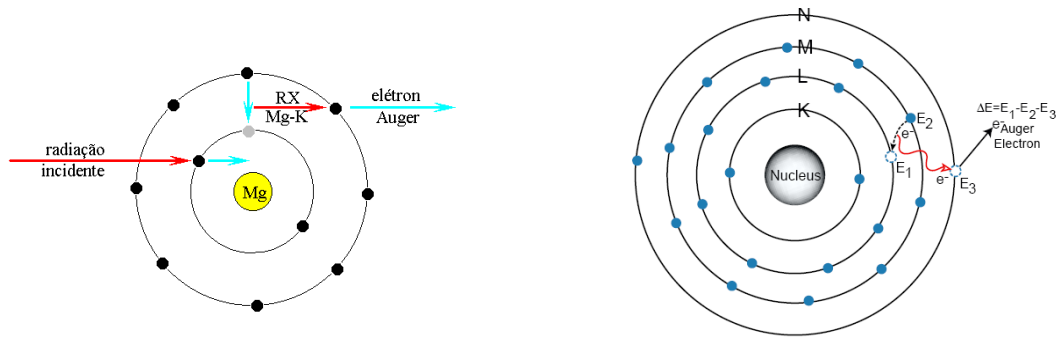


Figura 3 - Representação do efeito Auger

A energia de excitação do átomo interior é transferida para um dos elétrons exteriores¹⁹.

Se um alvo é irradiado com fótons, ou partículas carregadas (elétrons ou íons) com energias superiores a energia de ligação dos elétrons ligados interior, um elétron de orbitais no interior dos átomos alvo pode ser ejetado¹⁹.

$$E_{\infty} = 13.56 \cdot \frac{[Z_{\text{eff}}]^2}{n} \text{ (eV)}$$

Equação 1

Onde

Z = número atômico efetivo

n = número quântico principal.

Se a energia total do fóton é transferida para o elétron essa interação é chamado de Fônons. O átomo resultante é instável e recupera seu estado fundamental através da transferência de um elétron de uma órbita mais externa de alta energia para a vaga no elétron interior. A diferença de energia entre o estado inicial e final de energia do elétron é transferido liberada como um fóton de energia.

Podemos definir, portanto que o rendimento de fluorescência como o número de raios X efetivamente emitidos em relação ao número de vacâncias produzidas em uma dada camada, representado na Figura 4. Pode ser notado o baixo rendimento de

fluorescência da camada K para os elementos leves (de número atômico abaixo de 20), da camada L até para os elementos de número atômico 60 e da camada M para praticamente para todos os elementos.

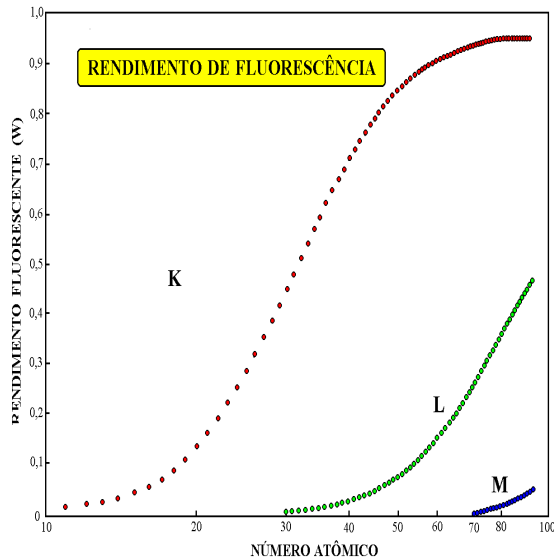


Figura 4 - Rendimento da fluorescência das camadas K, L e M em função do número atômico. ¹⁴

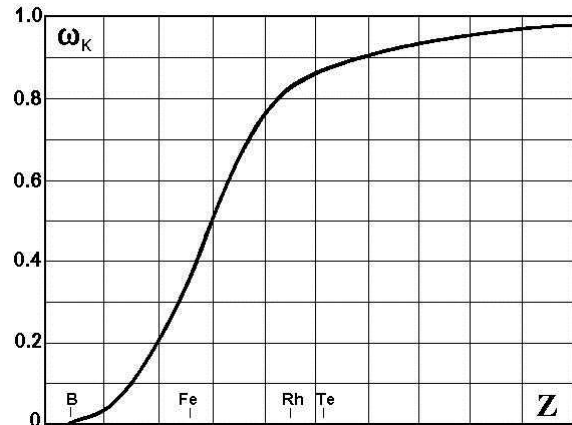


Figura 5 – Emissão elétrons Auger;

$$\omega_K(B) \approx 10-4\omega_K(Fe) \approx 3.0 \omega_K(Te) \approx 68.0$$

Os picos de energia das camadas K, L (e M) são característicos do elemento particular e independente da matriz, possibilitando identificar quais elementos estão presentes na amostra com base nas energias do pico observado. Estes aumentam as energias no pico características com o aumento do peso atômico e são mais elevados do que os picos de K e L²⁰.

Como exemplo de análise qualitativa, considere o espectro de XRF na Figura 7; o espectro é plotado como uma intensidade em contagens por segundo (para um determinado canal) em função da energia (em keV).

Observa-se que o K α e K β picos de Cl, Ca e Ti, as energias dos picos para esses elementos são sempre os mesmos, assim que o software de computador (ou o operador XRF) pode determinar o nível qualitativo da composição da amostra. No entanto o espectro só não nos diz muito como Cl, Ca e Ti estão presentes na amostra.

Ao contrário das energias, as intensidades dos picos característicos são fortemente dependentes da matriz. Isto significa que são necessárias normas de matriz similar à matriz desconhecidas para quantificar o elemento.

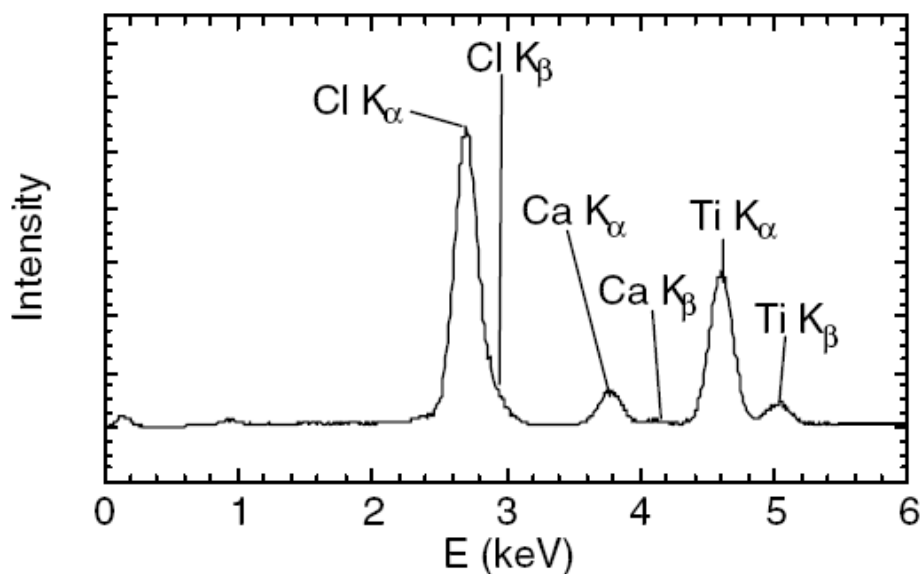


Figura 6 - O espectro de XRF de uma amostra com matriz polimérica. Picos em 2,6, 3,7 e 4,5 keV são picos $K\alpha$ para Cl, Ca e Ti, respectivamente.²⁰

2.4. TUBOS DE RAIOS X

Todos os espectrômetros de raios X convencionais são constituídos por três partes básicas: a unidade de fonte primária, o espectrômetro em si e os componentes eletrônicos de medição. A fonte primária consiste de um gerador muito estável de alta tensão, capaz de fornecer até cerca de 3 kW de potência em um potencial de tipicamente 60-80 kV, além de um tubo de raios X selado.

O tubo de raios X selado pode ter um ânodo de Cr, Rh, W, Ag, Au ou Mo e proporciona uma intensa fonte de radiação contínua que, em seguida, colide com a amostra analisada onde a radiação característica é gerada. Uma parte da radiação característica de fluorescência é recolhida pelo espectrômetro, onde o feixe é transmitido através de um colimador ou fenda na superfície de um cristal de análise, onde o seu comprimento de ondas é difratado de acordo com a lei de Bragg. Um detector de fótons, normalmente com um fluxo de gás ou com um contador de cintilação é usado para converter os fótons difratados caracterizados em pulsos de voltagem, que são integrados e apresentados como uma medida da intensidade da linha característica²³.

Nos equipamentos de raios X, a geração de radiação X (primária) é feita dentro de um tubo selado (alto vácuo) com potência de 2 a 4 kW. Os geradores de alta voltagem

retificam o sinal de modo a emitirem corrente e voltagem estável ao filamento de W do tubo. A corrente aplicada emite elétrons em todas as direções, e uma parte é acelerada em direção ao ânodo, que é tipicamente um bloco de Cu resfriado por água, com material depositado ou cimentado em sua superfície (Rh, Cr, etc).

O processo de geração de Raios X é muito ineficiente: aproximadamente 99% da energia aplicada transformam-se em calor, o que obriga a manter o tubo sob refrigeração constante, por circulação de água. A janela por onde os Raios X deixam o tubo deve ser feita de um material que absorva o mínimo possível a radiação, e deve, portanto ser muito fina, mas recebe alta carga de elétrons espalhados pelo ânodo, o que gera algumas centenas de graus. Janelas de Berílio, com 75 a 150 μ de espessura tem sido usadas, por seu baixo número atômico e conseqüente baixa absorção.

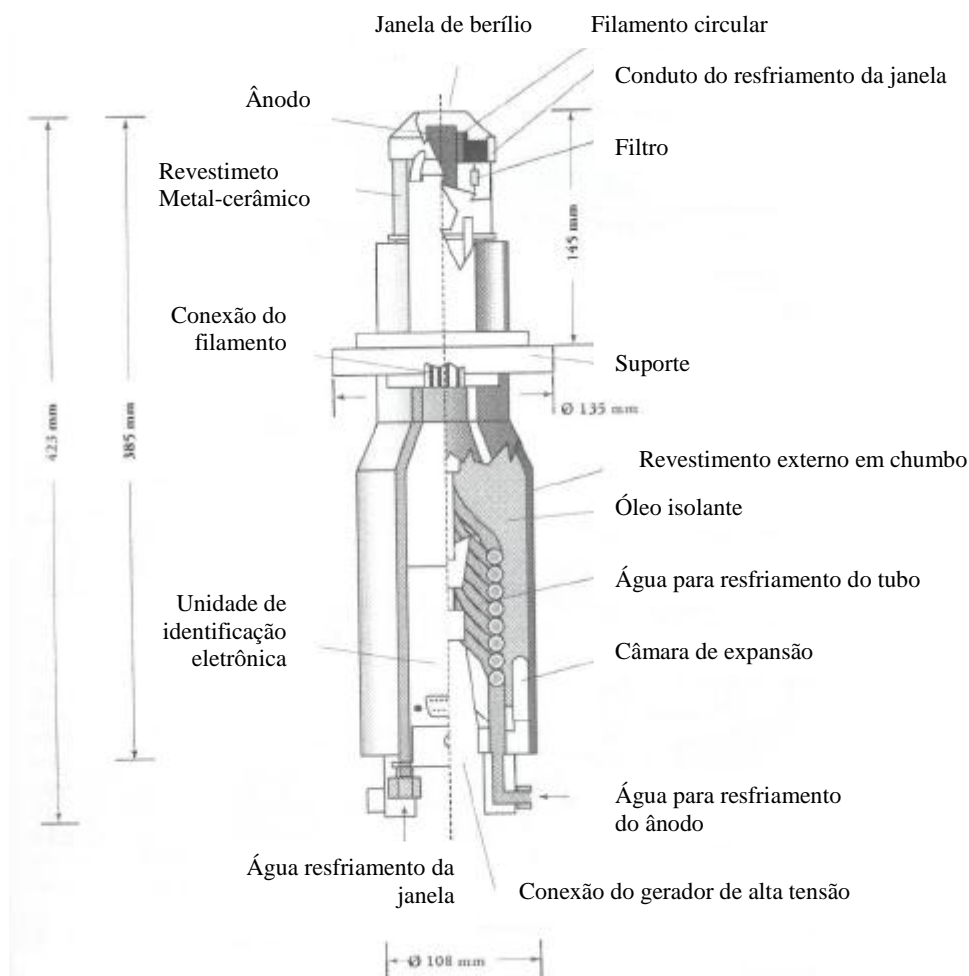


Figura 7 – Tubo de Raios X do tipo Coolidge, usado como fonte geradora de raios X em equipamentos do WDXRF.

A detecção de alguns elementos pode ser otimizada através do controle de uma combinação de raios X, atmosfera de tensão, corrente de raios X, filtros, medição do tempo, o alvo (para sistemas de tubo) e fonte de raios X (para sistemas de origem do isótopo)²⁰.

Os filtros são utilizados para bloquear a menor energia de raios X da amostra. Eles permitem isolar a energia mais elevada (maior peso atômico) dos elementos. A quantidade de energia cortada varia dependendo do tipo e da espessura do filtro utilizado.

Pode-se também isolar os elementos de mais baixa energia, definindo a tensão para algo menos do que a tensão máxima. Isso permite que a excitação de apenas os elementos mais leves (L e M e para as linhas de elementos pesados). Com os sistemas de fonte de isótopos, o uso de fontes alternativas tem o mesmo efeito de diminuir a tensão para sistemas de tubo de raios X.

Outra forma de observar melhor os elementos mais leves é fazer a medição em atmosfera inerte e por isto mais transparente para os raios X. Argônio, que está presente no ar em uma concentração de 0,934% em peso, tem picos $K\alpha$ e $K\beta$ em torno de 3 keV. Estes picos podem se sobrepor parcialmente com os picos Cl e também dominar o sinal que vai para o detector. Além disso, os componentes do ar (N_2 , O_2 e Ar) podem absorver as energias características dos elementos de baixo número atômico. Ao substituir o ar com hélio ou a colocação da amostra sob vácuo, pode-se melhorar a detecção de elementos leves.

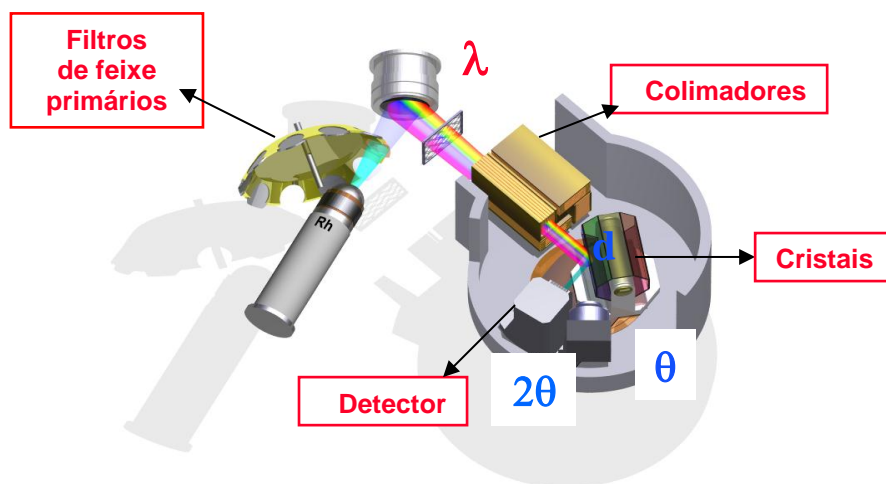


Figura 8 – Desenho esquemático das partes de um espectrômetro de fluorescência. Onde: λ – comprimento de onda da radiação característica do elemento; n – ordem de reflexão ($n=1$); d – distância interplanar no cristal analisador; θ - ângulo de reflexão (teta).

Para cobrir a faixa toda de elementos são necessários cristais analisadores com várias distâncias interplanares. Os cristais mais usados são os Fluoretos de Lítio de notação cristalográfica 200, 220 e 420 (LiF200, LiF220 e LiF 420), o Germânio metálico (Ge111), o PET002 (Pentaeritriol), o TIAP (Hidrogenoftalato de Tálcio, e o InSb (Índio-antimônio). Cada um deles tem melhor performance para determinados trechos do espectro. Novos cristais *multilayers* foram criados para elementos muito leves (N, C, B, Be), geralmente utilizados para poucos elementos. Cristais como o ADP112 (Dihidrogenofosfato de amônio) e o EDDT 020 (EtilenodiaminoD-tartarato) já estão em desuso pela criação dos anteriores novos. A escolha do cristal é função da região do espectro que se quer investigar²¹.

Os colimadores são utilizados para suprimir raios X que não são paralelos²⁴.

Filtros de feixe primários podem ser usados para: suprimir a radiação característica do tubo de raios X; medir o Ródio; reduzir o *background* para elementos médios a pesados em matriz leve.

São necessários dois diferentes detectores para cobrir elementos na faixa do Be ao U: detector proporcional (contador proporcional) de Be ao Cr, e um detector de cintilação

(contador de cintilação) de Mn ao U²⁴. Os detectores de Raios X têm a função de converter a energia dos fótons emitidos pela amostra em pulsos elétricos. Os detectores trabalham com um processo de fotoionização onde a interação entre a energia dos fótons e o material do detector produz certo número de elétrons. A corrente produzida é convertida em pulsos por um capacitor e um resistor, de forma que um pulso é produzido para cada fóton.

Os detectores que coletam a radiação fluorescente convertem-na em pulsos elétricos por ionização dos átomos do gás armazenado em seu interior. Esses pulsos são amplificados e acionam circuitos de contagens (cintilador, Geiger ou contador proporcional) que, por sua vez, enviam sinais ao PHA (*pulse height analyser*), onde a conversão em contagens é feita. O equipamento de Raios X fornece então contagens, proporcionais à concentração do elemento emissor na amostra. A comparação com amostras de teor conhecido (naturais ou misturas de óxidos) fornece a dosagem do elemento pesquisado.

2.5. EQUIPAMENTO DE WDXRF E EDXRF

A partir de 1950, começaram a surgir os primeiros espectrômetros de fluorescência de raios X comerciais, de forma que hoje a técnica apresenta uma ampla variedade de equipamentos que se diferenciam pelo modo de excitação ou pela configuração (geometria), sendo basicamente divididos em três categorias:

- Espectroscopia de dispersão em comprimento de onda (sequencial ou simultâneo), sigla em inglês, WDXRF (*Wavelength Dispersive X-ray Spectrometry*).
- Espectroscopia de dispersão em energia (com diferentes modos de excitação), sigla em inglês, EDXRF (*Energy Dispersive X-ray Spectrometry*).
- Os especiais, que apresentam configurações que merecem ser destacadas:
 - Reflexão Total, sigla em inglês, TXRF (*Total Reflection X-ray Spectrometry*).
 - Com Fonte de Luz Síncrotron, sigla em inglês, SRXRF (*Synchrotron Radiation X-ray Spectrometry*).

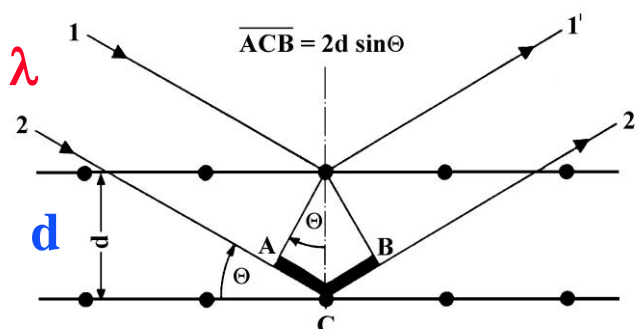
- Indução por Partículas, sigla em inglês, PIXE (*Particle Induced X-ray Emission*).

A maneira pela qual os raios X de diferentes energias estão reunidos distingue o espectrômetro de XRF de comprimento de onda dispersivo (WDXRF) ou energia dispersiva (EDXRF). Em WDXRF, um determinado comprimento de onda da fluorescência de raios X é focalizado por um cristal para o detector. O espectro é coletado de acordo com ângulo de giro do cristal. WDXRF gera um espectro de alta resolução e permite limites de detecção muito baixos, mas estes instrumentos são mais lentos e mais caros do que os instrumentos EDXRF^{20,22}.

O sistema de onda dispersivo foi introduzido comercialmente no início dos anos 1950 e, desde os meados da década de 1970 tornou-se uma ferramenta de análise de ampla aceitação. Químicos analíticos têm à sua disposição uma ampla gama de instrumentos para a análise qualitativa e quantitativa de amostras multielementares, e para a escolha da técnica eles geralmente consideram fatores como sensibilidade, velocidade, precisão, custo do intervalo de aplicabilidade, e assim por diante.²³

No método de dispersão por comprimento de onda (WDXRF) os raios X característicos são selecionados por um cristal difrator de acordo com seus comprimentos de onda, obedecendo a lei de Bragg da difração. Neste caso, o comprimento de onda selecionado ou difratado pode ser calculado pela equação da lei de Bragg, conforme demonstrada na equação 2:

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin \theta \quad \text{Equação 2}$$



θ

Figura 9 – Esquema do fenômeno de difração de raios X sobre a superfície de cristais

onde:

λ = comprimento de onda dos raios X difratados (em nm),

d = distância interplanar do cristal difrator (em nm),

θ = ângulo entre a direção do feixe de raios X incidente e superfície do cristal, ou ângulo de incidência, e

n = número inteiro = 1, 2, 3, ..., também chamado de ordem.

Um cristal analisador separa os vários comprimentos de onda, o detector registra somente o número N de fótons de raios X a um dado comprimento de onda (energia)²⁴.

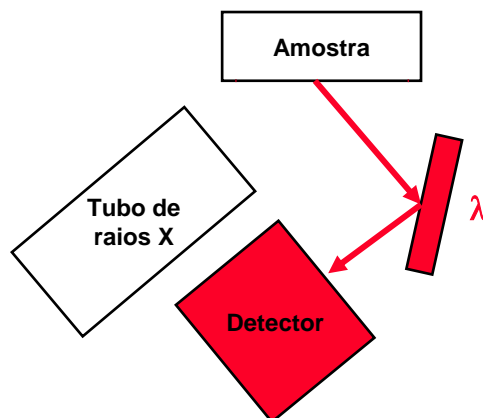


Figura 10 – Esquema de um equipamento de WD-XRF²⁴

Instrumentos de EDXRF são capazes de distinguir as energias de raios X incidentes. O grau de propagação depende da energia incidente, de modo que o evento é atribuído a um determinado canal com base no seu grau de propagação. Devido a alguma

variação na atribuição de canais, os picos encontrados em EDXRF são mais amplos do que aqueles para WDXRF. Os limites de detecção também são maiores para EDXRF. O preço significativamente mais baixo dos instrumentos de EDXRF, justifica seu uso em muitas aplicações onde os limites de detecção ppm ou inferior não são necessárias²⁰.

Um esquema de um espectrômetro de EDXRF típico é mostrado na Figura 11. Raios X do tubo (ou isótopo fonte) são passados através de um filtro opcional e na amostra. A amostra pode estar em ar, ou talvez sob hélio ou vácuo para melhorar a detecção dos elementos.

Os raios X da amostra, em seguida, viajam para o detector, que é resfriado com nitrogênio líquido ou eletricamente, dependendo do tipo de detector. O sinal do detector é então processado pela eletrônica e enviado para o computador, que controla também o tubo de raios X. Espectros de XRF podem então ser analisados de forma qualitativa ou quantitativamente usando o software no computador.

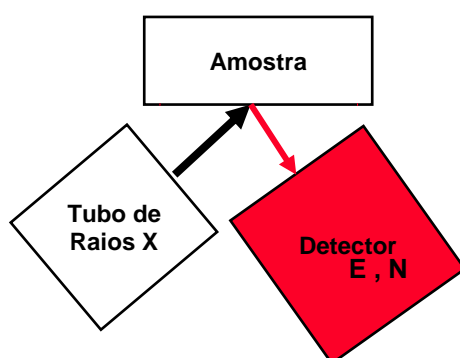


Figura 11 – Esquema de em equipamento de EDXRF

2.5.1. Reflexão Total, TXRF (*Total Reflection X-ray Spectrometry*).

A fluorescência de raios X por reflexão total (TXRF) é uma técnica analítica multielementar, que, associada à radiação Síncrotron (SR-TXRF), permite a quantificação de concentrações de elementos traço com concentrações da ordem de ppb (parte por bilhão).

Esta técnica de TXRF pode também ser aplicada para materiais sólidos (solo, sedimento, filtros de ar, materiais particulados, etc.), devendo ser precedida de digestão

química e diluição apropriada, como as utilizadas em fotometria de chama, espectrofotometria, absorção/emissão atômica (AES) e suas variantes (ICP/ AES, ICP/MS), e para este tipo de amostra, apresenta a vantagem de necessitar diminutas quantidades (da ordem de miligramas) para a digestão²⁵. Ela também vem sendo bastante desenvolvida nos últimos anos e tem sido aplicada principalmente na análise de elementos traços (na faixa de ppb) em amostras líquidas (da ordem de microlitros), em pesquisas ligadas ao Monitoramento Ambiental, Oceanografia, Biologia, Medicina, Indústria, Mineralogia, etc., especificamente em análises de águas superficiais (pluviais, fluviais e marítimas) e subterrâneas, fluídos biológicos e controle de qualidade de produtos de alta pureza²⁶, bem como na indústria de semicondutores²⁷, entre outros.

Quando um feixe de radiação mono energético passa de um meio (ar ou vácuo) e atinge uma superfície plana de um dado material, pode ocorrer a **refração**, adentrando pelo material, ou a **reflexão**, sendo refletido pela sua superfície, em um ângulo evanescente igual ao de incidência. A ocorrência de um ou outro processo dependerá da energia da radiação incidente, da densidade eletrônica do material e do ângulo de incidência da radiação^{28,29}.

Devido a esta reflexão, ou a ausência de espalhamento pelo suporte, os picos de espalhamento incoerente e coerente serão bastante reduzidos no espectro de pulsos produzidos pelo detector, mesmo quando colocado o mais próximo possível da amostra (a distância entre o suporte e a janela de Be do detector é da ordem de 5 mm). Nestas condições geométricas de excitação/detecção tem-se então a denominada fluorescência de raios X por reflexão total (TXRF). De modo resumido, pode-se afirmar que na TXRF o feixe incidente não interage com o suporte, mas atravessa todo o filme fino formado pela deposição da amostra, tanto no sentido da incidência como na emergência, e com isto há grande probabilidade de excitar os átomos que compõe a amostra.

Esta característica de penetrabilidade da radiação em função do ângulo de incidência tem despertado bastante interesse na indústria de semicondutores, pela possibilidade de se analisar camadas superficiais de pastilhas semicondutoras de Si e Ge, com limites de detecção da ordem de 10^{11} átomos.cm⁻².

2.6. EFEITO MATRIZ

Como qualquer outra técnica analítica sofre efeitos a fluorescência sofre também a interferências importantes. Há três tipos de interferências relatadas por Nagata³⁰:

- Interferência que se relaciona com a falta de homogeneidade da amostra;

- Interferência espectral, representada pela sobreposição de linhas de emissão, podendo ser corrigida escolhendo-se linhas analíticas alternativas, por separação química da amostra ou por métodos matemáticos de deconvolução espectral ou calibração multivariada; a presença de elementos interferentes provoca aumento de sinal por superposição total ou parcial de picos (*overlap or wings*), mas como todos os picos de todos os elementos estão tabelados, a consulta à tabela que acompanha o equipamento revela facilmente os possíveis interferentes.

- Efeito matriz: onde a emissão fluorescente causada na amostra pela radiação proveniente do tubo é chamada de fluorescência primária, que é característica de cada transição, e é usada na identificação das espécies químicas presentes. Essa emissão fluorescente primária pode ser reabsorvida pela amostra e provocar uma fluorescência secundária, e se esta for também absorvida e excitar outros elementos, tem-se a fluorescência terciária. As fluorescências secundária e terciária são responsáveis pela perda de sinal analítico devido a absorção (conhecido como efeito de adsorção) e pelo aumento de sinal devido à emissão provocada pela absorção de radiação característica (conhecido como efeito de intensificação); esses fenômenos são chamados de efeitos de matriz ou efeitos interelementares. Em decorrência desses efeitos a intensidade emitida pode não se correlacionar diretamente com a concentração. Entretanto, como os efeitos de matriz são sistemáticos e previsíveis, muitos métodos são propostos para corrigi-los.

Os mais utilizados são os métodos matemáticos baseados em princípios físicos ou parâmetros fundamentais, os empíricos (Huang 1991) e os que utilizam a radiação espalhada pela amostra.

Para a análise de fluorescência de raios X, o efeito matriz proveniente da composição da amostra pode ser levado em consideração³¹. Quando uma amostra de plástico é analisada por XRF, a correção da matriz parece ser desnecessária, porque o plástico é constituído de vários elementos, ou seja, C, H, O, N, resultando na absorção de

pequenos coeficientes, onde os intervalos superiores de determinação foram inferiores a 500 ppm nível de massa, sendo o efeito da absorção insignificante.

Uma das mais importantes fontes de desvios em XRF é a variação devida ao peso de diferentes matrizes, como: diferentes *Backgrounds* são provenientes do nível de absorção do conjunto de elementos presentes nas amostras e podem alterar significativamente os resultados. O que é comum fazer em XRF é estabelecer leitura do pico e do *backgrounds* para compensar essas variações³².

Essas diferenças de background são devidas a diferentes pesos de matriz, e por matriz entende-se a média ponderada dos pesos atômicos dos elementos presentes. Esse tipo de investigação é muito importante não só para conhecer os materiais, mas também para planejar as calibrações a serem feitas em XRF para análises quantitativas: as leituras são feitas pela altura do pico dos elementos, e variações de background devidas a diferenças de matriz serão incorporadas às alturas dos picos, distorcendo o valor real. Leituras de pico e background devem ser feitas para corrigir esses erros de variação de matriz.

Outro exemplo que podemos citar são os pós prensados, onde o grande problema é o efeito granulométrico, que distorce os valores obtidos por efeito *shadow*, isto é, grãos grosseiros fazendo sombra em finos. A penetração da radiação é pequena, e a distribuição irregular de grãos em diferentes camadas pode também trazer desvios nas análises.

A intensidade teórica calculada pelo método de parâmetro fundamental (FP) foi comparada com o disco de base em outros materiais plásticos³¹. Embora as intensidades calculadas de cinco fatores determinantes em poliéster e poliuretano foram diferentes, o gradiente experimental de curvas de calibração para Cr, Co e Ge no padrão do disco fez com poliéster e poliuretano como matriz bem acordado. Portanto, a correção para o efeito de matriz não era necessário, se as amostras de plásticos com diferenças na composição química entre poliéster e poliuretano forem quantificados.

A espessura da amostra é um dos mais importantes parâmetros para análise XRF. Quando a espessura das amostras é menor do que a profundidade crítica de sujeitos da amostra e os coeficientes de atenuação e densidade, a quantificação é realizada de acordo com o modelo de camada delgada.

Algumas dessas interferências podem ser eliminadas mudando-se o cristal, por exemplo, modificando um cristal do LiF 200 para o LiF 220 ou 420, melhorando a resolução e separando mais os dois picos. Outra forma de se conviver com essas interferências interelementares é a quantificação do interferente, e os *softwares* dos equipamentos lançados nos últimos cinco a sete anos executam automaticamente o cálculo (Pico - *backgrounds*), *overlap*, eliminando a maior parte dos desvios. Cálculos teóricos das interferências interelementares (Parâmetros Fundamentais) possibilitam excelentes correções^{32,21}.

2.7. SILICA EM POLIOLEFINAS

Cargas são adicionadas ao polietileno para aumentar a sua rigidez e temperatura de distorção térmica. Outras propriedades, como resistência à tração e ao rasgo e resistência ao corte, especialmente em altas temperaturas, são frequentemente melhoradas, também³³.

Um amplo estudo do efeito de cargas de polietileno foi relatado por Frissell³⁴. As sílicas sintéticas ultrafinas produzem a maior mudança nas propriedades, por exemplo: a sílica pirogênica e sílica precipitada dão maior rigidez, maior temperatura de distorção térmica e melhor resistência a corte³⁴.

Muitos dos enchimentos de silicone têm pouco efeito sobre as condições de moldagem. As temperaturas do cilindro podem permanecer as mesmas, embora a injeção de sílicas grosseiras não forneça um reforço significativo de polietileno. Cargas efetivamente alteram apenas a região amorfa dos polímeros cristalinos tais como polietileno e polipropileno. Assim, a fragilização ocorre em níveis relativamente baixos de enchimento³⁵.

Antibloqueio pode ser exercido mediante a adição de alguns tipos de sílica. Sílica diatomácea e sílica hidro géis são particularmente eficazes. O precipitado e sílicas pirogênicas anti bloqueio fornecem, também, mas um pouco menos eficaz. A capacidade de reduzir bloqueio aparentemente se origina em uma estrutura que lhe dá uma superfície microscopicamente em bruto³⁶.

Vários tipos de sílica foram sugeridas por uma série de vantagens em PE e PP. sílicas cristalinas adicionado ao PE de alta densidade reduzida contração de moldagem,

adicionado ao polipropileno isostática com polietilenoglicol deu neblina baixa e antibloqueio bom e adicionado ao polietileno, juntamente com surfactantes não iônicos ou silicato de alumínio desde propriedades antiestática para o filme³³.

2.7.1. Efeito *Blocking* ou efeito bloqueio

O que é o *blocking* citado várias vezes neste trabalho e como evitá-lo:

Bloqueio ou *blocking* ocorre quando duas faces de filmes plásticos muito delgadas estão em íntimo contato apresentando certa resistência quando de sua separação. O bloqueio em filmes é ocasionado principalmente por:

- Superfícies lisas e delgadas, especialmente;
- Pressão e temperatura elevadas;
- Migração de lubrificantes ou fração de baixo peso molecular do filme.

O bloqueio traz graves problemas, por exemplo, filmes com essa característica, quando em bobinas apresentam problemas de bloqueio quando manuseados, especialmente quando o empacotamento é automático, além de causar interrupções constantes, ocasionando o rompimento do filme.

Métodos para evitar este efeito indesejável são possíveis através de duas técnicas: ou reduz-se a velocidade de produção, aumentando a eficiência do resfriamento, mas diminuindo assim a produção, o que onera o processo, ou elimina-se este problema pela incorporação de aditivos. Estes aditivos são geralmente sílicas sintéticas e o processo pelo qual agem é puramente físico: diminuem a área de contato entre as superfícies, diminuindo assim a possibilidade de bloqueio, sem afetar propriedades óticas do filme tais como, brilho, opacidade e propriedades mecânicas.

Na verdade, não é só o processo de fabricação pode originar bloqueio, mas também acredita-se que uma parte do polímero de mais baixo peso molecular migra a superfície da película durante o resfriamento, agindo assim como cola e causando o efeito descrito. Agentes deslizantes tais como Oleamidas e Erucamidas tendem a migrar para a superfície do filme dificultando sua abertura³⁷.

2.7.2. Natureza da sílica

O termo sílica refere-se aos compostos de dióxido de silício, SiO₂, nas suas várias formas incluindo sílicas cristalinas; sílicas vítreas e sílicas amorfas. O dióxido de silício, SiO₂, é o composto binário de oxigênio e silício mais comum, sendo inclusive composto dos dois elementos mais abundantes na crosta da Terra. A sílica e seus compostos constituem cerca de 60% em peso de toda a crosta terrestre³⁸.

A crosta terrestre é quase exclusivamente feita de minerais siliciosos e dióxido de silício na forma de cerca de 800 minerais cristalinos. Minerais siliciosos foram utilizados pelo processamento natural de depósitos de silicato, por exemplo, argila, porcelana, vidro ou esmalte, ou obtidos por meio de conversão química (sílica, silicones, cerâmicas). As propriedades do silício elementar puro agora são de importância fundamental na fabricação de circuitos integrados de computação e, por conseguinte, também formam a base para a idade de eletrônicos. Sílica e silicatos em forma de pó amorfo branco também podem ser feita de forma sintética, através de um processo térmico ou pirogênicas (sílica coloidal) ou de um processo por via úmida (sílica precipitada, gel de sílica). Sílica amorfa é utilizada em várias indústrias, tais como alimentos, alimentação, higiene pessoal, papel, pneus, produtos fito farmacêuticos e muitos outros, e é uma parte essencial de muitos produtos de uso diário³⁹.

Sílica é um pó branco, finamente dividido, inodoro e com baixa densidade aparente, existem diversos tipos de sílica quimicamente iguais, que se diferenciam fisicamente entre si, devido ao seu processo de obtenção. Na indústria de poliolefinas os tipos de sílica que são utilizados estão divididos em³⁷:

- Naturais: terra de diatomacea
- Sintéticas: sílica gel

As sílicas naturais são produtos apenas processados e se diferenciam das sílicas sintéticas por apresentarem composição química molecularmente estruturadas (cristalina), grau de pureza variável.

As sílicas sintéticas fabricadas a partir de vários processos possuem características específicas que são obtidas através de um cuidadoso processo de fabricação.

Sílica precipitada: seu processo de obtenção baseia-se em uma certa reação química entre um silicato e um ácido, resultando em uma precipitação de partículas cujo tamanho é incontrolado pelas próprias características do processo.

A silica gel é a mais antiga forma de sílica sintética e seu nome deve-se a uma fase do processo de fabricação onde há uma formação em suspensão de sílica em água³⁷.

2.7.3. Métodos para determinação de sílica em poliolefinas:

Os métodos mais utilizados foram listados na Tabela 1 deste trabalho, abaixo segue um pequeno trecho descritivo dos métodos mais utilizados para determinação de sílica em poliolefinas.

Sílica pode ser determinada em filmes de polietileno por um método baseado na espectroscopia de infravermelho próximo. Para medições de altura do pico de um ponto de referência única no mínimo perto de 525 cm^{-1} ; um ponto de referência adicional abaixo de 430 cm^{-1} apresentou resultados mais pobres, porque do ruído aumenta em comprimentos de onda mais longos devido à absorção atmosférica. Determinação de aditivos em polímeros e borrachas evita a incerteza associada com a medição da espessura do filme, mas neste caso, o erro resultante do uso de uma banda de referência, em vez parece mais fraco, portanto não é um método de referência⁴⁰.

A técnica XRF tem sido aplicada extensivamente na determinação de macro e micro quantidades de elementos não metálicos em polímeros. O método de XRF tem sido aplicado também à determinação de bromo e fósforo em polímeros. Vários outros trabalhos têm aplicado esta técnica para a determinação de cloro e enxofre e outros elementos⁴⁰.

Fluorescência de raios X é uma técnica espectroscópica útil na identificação da presença e quantidade de muitos elementos, instrumentos XRF podem detectar todos os elementos mais pesados que o sódio, e alguns podem até detectar elementos como o boro. Isto significa que XRF é útil para materiais inorgânicos, metais e compostos inorgânicos ou de halogênio, contendo aditivos em polímeros²⁷.

A determinação de sílica pela metodologia gravimétrica também descrita neste trabalho é muito utilizada na indústria, a amostra é pesada em balança analítica em

cadinho de platina e calcinada em forno mufla, após é submetida ao ataque químico com ácido fluorídrico e quantificado por diferença de peso, trata-se de um método destrutivo⁴¹.

3. EXPERIMENTAL

Este capítulo descreve os reagentes químicos utilizados, os insumos dos procedimentos de preparo das análises e as técnicas analíticas.

3.1. Reagentes Químicos, Amostras e Suportes

3.1.1. Reagentes Químicos

Tabela 2-Dados dos Reagentes utilizados nas análises

REAGENTE	MARCA	PUREZA
Acetona	Merck	P.A. 99%
Acetonitrila	Merck	Grau HPLC
Ácido Fluorídrico – HF	Merck	P.A. 48%
Água Milli Q ultrapura	Milli Q	resistividade de 18,2MΩ cm ⁻¹
Álcool Isopropílico	Merck	99,9%
Sílica sintética Amorfa	Lestar	99 %
Irganox 168	CIBA	99 %
Estearato de Zinco	Lestar	99 %
Metanol	Merck	99 %
Metanol	Merck	Grau HPLC
1,2-Orto-diclorobenzeno,	Tedia	Grau HPLC
1,2,4 Triclorobenzeno	Tedia	Grau HPLC
Xileno	J.T,Backer	99,9 %

3.1.2. Suportes

Coluna cromatográfica C18 Waters

Coluna cromatográfica phenil Waters

Pré-coluna Waters

Colunas Toso-Hass (HT³, HT⁴, HT⁵, HT⁶) e uma pré-coluna 500 Å;

Papel filtro quantitativo faixa preta Framex

Myler[®] (filme de poliéster)

3.2. PREPARO DAS AMOSTRAS

As amostras utilizadas foram resinas poliméricas polietileno de baixa densidade (PEBD), polietileno linear de baixa densidade (PELBD), polietileno de alta densidade (HDPE), polipropileno copolímero heterofásico (HECO) e polipropileno isotático (PP), fornecidas pela empresa Braskem.

As amostras foram preparadas na extrusora HAAKE, modelo Polylabem System, aproximadamente um quilo de amostra foi preparada com formulações diferentes, de acordo com os parâmetros a serem estudados. A aditivação foi feita previamente: os aditivos foram pesados em balança analítica e misturados ao pó do polímero; realizada uma mistura física e adicionado ao funil do equipamento.

Aditivos utilizados:

- Sílica sintética Amorfa: marca: Lestar, 99% de pureza;
- Irganox 168: marca: CIBA, 99% de pureza, antioxidante.
- Estearato de Zinco: marca: Lestar, 99% de pureza, neutralizante.

3.3. INSTRUMENTOS DE CARACTERIZAÇÃO

3.3.1. Espectrômetro de Fluorescência de Raios-X

A quantificação de aditivos e resíduos catalíticos foi obtida através da técnica de fluorescência de raios-X. O equipamento utilizado foi o modelo S4 WXRf da Bruker. A Fluorescência de Raios X (XRF) é um método analítico utilizado para identificar e

determinar a concentração de elementos em amostras sólidas, líquidas e em pó. O método é rápido, preciso, não-destrutivo e geralmente requer uma quantidade pequena de amostra.

Para as análises foi utilizada cerca de 8g de amostra, e estas foram preparadas na forma de discos prensados a 180 °C em filme de poliéster *myler* com espessura média de 6,3 mm aproximadamente. Os parâmetros instrumentais utilizados na metodologia quantitativa estão descritos na Tabela 3:

Tabela 3- Parâmetros instrumentais do XRF para determinação de silício

Método	Método de Si - PP
Linha Espectral	K α
Cristal	PET
Tempo	30 segundos
Detector	Sealed Proporcional
Colimador	0,46 deg
Tensões	27kV e 37 mA

O equipamento de XRF S4 Bruker contém uma biblioteca (Spectra Plus-NIST) com as linhas de emissão dos elementos pré-calibradas e padrões com os quais se faz a calibração (ajuste da intensidade das linhas em função da concentração).



Figura 12: Figura do equipamento de FRX modelo Bruker.

3.3.2. Prensa hidráulica

As amostras e padrões analisadas no equipamento de XRF foram preparadas na prensa hidráulica Himapel modelo MPC 2000 BR. Foi utilizada cerca de 8g de amostra, e estas foram preparadas na forma de discos prensados a 180 °C em filme de *myler* com espessura média de 6,3 mm aproximadamente, com cerca de cinco toneladas durante cinco minutos e resfriadas por mais cinco minutos.

3.3.3. Extrusora Rosca Simples - Haake.

A extrusora Haake simula um processo de extrusão, coletando os parâmetros de processo (velocidade, pressão, temperatura) para materiais desconhecidos ou pode ser usado simplesmente para manufaturar (granular) pequenas quantidades de um novo polímero, blendas em desenvolvimento, etc. A extrusora é acoplada com sensores de pressão e de temperatura para o estudo dos parâmetros de processo ao longo da câmara de mistura (barril).

Estes barris são avaliados em diferentes comprimentos (razão comprimento/diâmetro). Uma matriz pode ser conectada no final do barril da extrusora, para conformar o polímero fundido em filme, fitas ou matrizes especiais para análise reológica (slit, rod, x-die), permitindo a determinação da viscosidade sob cisalhamento ou por alongação a definidas taxas de cisalhamento.



Figura 13: Figura do equipamento HAAKE

3.3.4. Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC)

Os valores dos antioxidantes das amostras foram obtidos através da técnica de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) a fim de comparar os resultados com aqueles obtidos através da técnica de XRF.

As amostras são moídas, a fim de aumentar a superfície de contato, em seguida pesa-se aproximadamente 5g, em duplicata, adiciona-se um solvente capaz de extrair o aditivo a ser analisado e realiza-se a filtração. A determinação qualitativa e quantitativa se realiza via HPLC.

As condições de análise utilizadas no equipamento de HPLC foram às seguintes:
Colunas: 2 colunas: C18 Waters e phenil Waters e pré-coluna.
Solventes: Acetonitrila grau HPLC, marca Merck, Metanol grau HPLC marca Merck e água ultrapura.

Temperatura: 30 °C Fluxo: 1,5 mL/min Volume de injeção: 5 µL

O equipamento usado foi um cromatógrafo líquido Waters com os seguintes componentes: bomba quaternária modelo 600E, injetor Auto Sampler 717 Plus, dotado de um detector UV modelo 486.



Figura 14 – Cromatógrafo Líquido de Alta Eficiência- marca Waters. Possui bomba quaternária, modelo 600, injetor automático, modelo 717plus e detector de ultravioleta, modelo 486.

3.3.5. Calorimetria exploratória diferencial de varredura (DSC)

Para avaliar as propriedades térmicas das amostras foi utilizado um analisador térmico da TA Instruments modelo DSC2910 com sistema robótico. Para determinação da temperatura de fusão (T_m) e o calor de fusão (ΔH_f) de cada amostra, foram pesadas cerca de 5-7 mg de amostra, e aquecidas na faixa de temperatura de -20°C até 200°C , a uma taxa de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, em dois ciclos de aquecimento /resfriamento. Os valores da T_m e ΔH foram obtidos no segundo aquecimento.

Calorimetria exploratória diferencial de varredura é a técnica na qual pode-se medir as transições de materiais poliméricos, associados a variação de temperatura e fluxo de calor. Tais medidas fornecem informações de transformações físicas e químicas que envolvem processos endo e exotérmicos ou mudanças de calor específico do material⁴².

A análise de DSC constitui-se numa das principais ferramentas analíticas na caracterização de polímeros, principalmente no que se refere à caracterização de embalagens.



Figura 15 - Equipamento de DSC 2910 com sistema robótico

3.3.6. Fracionamento por eluição de gradiente de temperatura (CRYSTAF)

Foram fracionados 250 mg de amostra dissolvida em 30 ml de orto-diclorobenzeno (ODCB) a 160°C. Após a dissolução, baixa-se a temperatura a uma taxa de 0,2 °C/min até 30°C. Em CRYSTAF a análise é realizada monitorando a concentração do polímero em solução durante a cristalização pela redução da temperatura. Uma alíquota da solução é filtrada e analisada por um detector de infravermelho (IR). O detector mede no comprimento de onda das ligações C-H na solução. Quanto menor a temperatura, maior o precipitado e maior o número de CH em solução porque o precipitado fica no fundo do reator, permanecendo em solução somente as frações mais modificadas, ou seja, com maior número de ramificações.

O fracionamento por cristalização CRYSTAF é uma técnica que foi desenvolvida com objetivo de avaliar a distribuição da composição química de copolímeros lineares de etileno α -olefinas, mas é aplicável a qualquer polímero semicristalino⁴³.

No CRYSTAF, a concentração de polímero em solução é monitorada na etapa de cristalização com auxílio de um detector de infravermelho em um comprimento de onda fixado em 3,4 μm . Frações da amostra são recolhidas a curtos intervalos de temperatura em taxa de resfriamento de 0,2 °C por minuto. Os primeiros pontos são obtidos a temperatura bem superior ao início do processo de cristalização (decréscimo de temperatura), a concentração do polímero em solução começa a diminuir na medida em que a temperatura vai decaindo, sendo que o último ponto, normalmente é tomado à temperatura ambiente, e corresponde à fração solúvel no solvente que é o orto-diclorobenzeno (ODCB). A derivada da curva acumulativa de concentração é a curva de distribuição da composição química. Sua principal vantagem é o tempo envolvido na análise, que é curto, pois não existe a etapa de eluição, e a inexistência de colunas com suporte o que evita o alargamento do pico. Outros benefícios são o menor contato do operador com o solvente, o grau de automação que otimiza o tempo do operador e a melhor reprodutibilidade dos resultados^{44,45,46}.

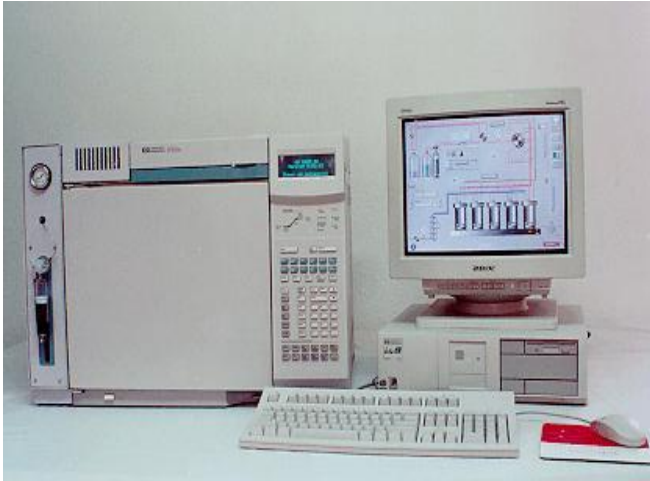


Figura 16 – Crystaf

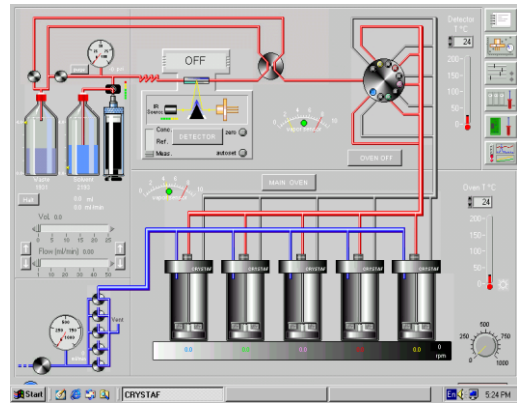


Figura 17: Desenho ilustrativo parte interna do Crystaf

3.3.7. Solúveis em xileno

Para essa determinação, aproximadamente cerca de 4g de amostra é pesada em balança analítica e dissolvida em sistema de refluxo com xileno p.a, sob agitação e a uma temperatura controlada de $135^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$.

A solução é resfriada, mantida a $25^{\circ}\text{C} \pm 0,5^{\circ}\text{C}$, para que o material insolúvel precipite, e possa ser feita a separação da fração solúvel e da fração insolúvel através de filtração.

Uma alíquota da solução filtrada é precipitada com acetona e metanol, e o precipitado (polímero amorfo) é filtrado e quantificado.

Outra alíquota da solução filtrada é evaporada e quantificada o seu resíduo (solúveis totais).

O teor de oligômeros é obtido indiretamente pela diferença percentual entre solúveis totais e polímero amorfo.

3.3.8. Teor de Sílica por método gravimétrico

Para essa determinação, aproximadamente 10g de amostra é pesada em balança analítica em cadinho de platina e calcinada em forno mufla modelo Phonex, em temperatura de 800°C por cerca de 10 minutos, após, a amostra é submetida ao ataque químico com ácido fluorídrico (Merck, cerca de 10 mL), seguido de evaporação em chapa aquecida, retornando ao forno mufla a 800°C por mais 10 minutos, seguindo a equação 3:

$$\text{Teor de Sílica (ppm)} = \frac{(\text{Peso do cadinho} + \text{resíduo queima} - \text{peso do cadinho} + \text{resíduo após ataque com HF})}{\text{Peso da amostra}} \times 1000000$$

Peso da amostra

Equação 3

Todos os padrões foram determinados a partir deste método analítico.

O Forno de microondas utiliza a energia de microondas de forma indireta para alcançar e controlar altas temperaturas, na ordem de 1200°C; uma amostra é submetida a micro-ondas (faixa de 2450 MHz e 122 mm) e a energia é absorvida pelas moléculas da amostra, aumentando a energia cinética da amostra e causando aquecimento interno e polarização diferenciada, que expande, agita e aquece o material, assim as amostra são calcinadas.

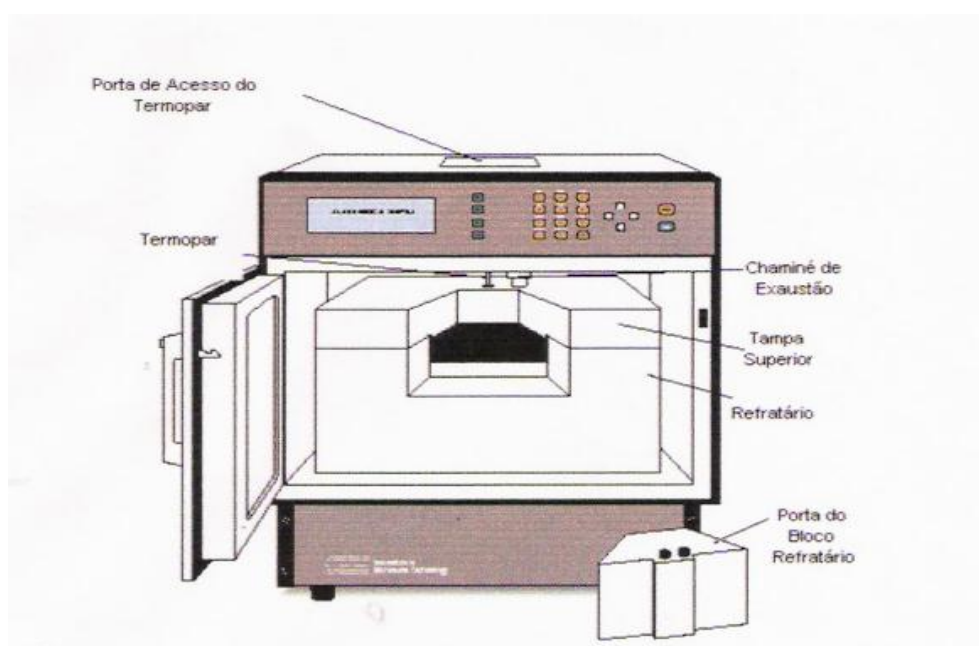


Figura 18:Forno Microondas Modelo Phonex

3.3.9. Densidade por Coluna de Gradiente

Densidade é o peso, por unidade de volume, do polímero a 23°C. É expresso em g/cm³. Está ligada à cristalinidade do polímero, estando relacionada com as propriedades mecânicas, dureza, permeabilidade a gases, distribuição do peso molecular, etc.. A densidade é função da história térmica dos corpos de prova. Portanto, o resultado do ensaio deverá ser avaliado levando-se isso em consideração.

As amostras podem ser moldadas por injeção, prensagem, extrusão em plastômetro ou parte de uma peça já processada. Deve ter geometria e dimensões adequadas, de tal

forma que permita uma visualização adequada, a mais exata possível do centro do volume da amostra, em relação à escala graduada⁴⁷.

Neste trabalho as amostras foram preparadas por extrusão no plastômetro, depois de preparados os corpos de prova e eles estarem devidamente ambientados ($23 \pm 0,1$ °C) tres corpos prova são umedecidos com álcool isopropílico; introduzidos os corpos de prova na coluna um a um; aguardar 30 minutos para que os corpos de prova estejam em equilíbrio na solução e realizar a leitura dos valores.



Figura 19: Sistema de colunas de densidade por gradiente.

Sistema de banho com controle de temperatura. Colunas com gradientes para PEAD, PEBD/PEBDL/PEMD; possuem padrões com densidade conhecida.

3.3.10. Índice Fluidez

As amostras foram devidamente empacotadas no cilindro do barril do plastômetro. Libera-se o peso e, ao passo que o material sofre ação de uma determinada pressão, imposta pelo pistão e peso, vai estabilizando seu fluxo na matriz. A determinação do IF é feita na região de 46 mm a 20,6 mm da base superior da matriz. Tal medida pode ser de dois modos: **automático** (por deslocamento do pistão) ou **manual** (por corte do polímero, com uma espátula, num determinado intervalo de

tempo). De posse dos dados, usam-se os fatores adequados para a conversão para a unidade usual de g/10 min.

O Índice de Fluidez (IF) é definido como a taxa de fluxo mássico do polímero através de um capilar específico em condições controladas de temperatura e pressão, sendo determinado através de medidas da massa do termoplástico fundido que escoou pelo capilar em um determinado intervalo de tempo.

Este método de ensaio é particularmente utilizado para indicar a uniformidade da taxa de fluxo do polímero em um processo, sendo por isto um indicativo de outras propriedades. Assim sendo, o IF serve também como uma medida indireta da massa molecular e da processabilidade, embora com ressalvas.

Assim sendo, a taxa de fluxo obtida com o plastômetro, não é uma propriedade intrínseca do polímero, e sim, um parâmetro empiricamente definido e influenciado criticamente pelas propriedades físicas e pela estrutura molecular do polímero nas condições de teste⁴⁸.



Figura 20: Plastômetro Ceast;

3.3.11. Cromatografia Por Permeação Em Gel (GPC)

As médias e a distribuição de pesos moleculares das amostras foram obtidas através da técnica de cromatografia líquida por permeação em gel (GPC).

As condições de análise de GPC utilizadas foram as seguintes:

Colunas: 4 colunas Toso-Hass (HT³, HT⁴, HT⁵, HT⁶) e uma pré-coluna 500 Å;

Solvente: 1,2,4 Triclorobenzeno grau HPLC aditivado com 0,1g/L de BHT;

Temperatura: 140 °C;

Fluxo: 1 ml/min;

Volume de injeção: 250 µl;

Calibração: Tipo universal;

Concentração da amostra: 1 mg/ml;

O equipamento usado foi um cromatógrafo líquido Waters modelo GPCV 2000 dotado de um detector de índice de refração (RI) e um detector viscosimétrico (DV) modelo Viscotek. Para calibração do equipamento utilizaram-se uma série de padrões monodispersos de poliestireno, para montagem da curva de calibração. Para checagem da curva, foi utilizado um padrão polidisperso de polietileno NBS 1475. Os valores de peso molecular e DPM teóricos e os obtidos para o padrão NBS 1475 estão descritos na Tabela 4.

Tabela 4-Valores de pesos moleculares e DPM obtidos para o padrão NBS 1475

	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	Mz (g/mol)	DPM
Valor teórico ¹³⁴	18.000	53.000	138.000	2,9
Valor obtido	20.000	58.000	150.000	3,0

3.4. DETERMINAÇÃO DE SILÍCIO VIA WDXRF

3.4.1. Preparação dos corpos de prova

Para analisarmos amostras de polímeros é necessária a confecção dos corpos de prova. Utilizamos prensa hidráulica para fusão dos peletes, sem nenhum tipo de fundente somente as resinas no seu estado natural. Cerca de dez gramas das amostras são preparadas na forma de discos prensados a 180 °C em filme de *myler* entre folhas de alumínio e placas de aço inox conforme Figura 23 com espessura média de 6,3 mm aproximadamente. Após cinco minutos de fusão, o conjunto de placas é resfriado até temperatura ambiente, para evitar deformação do corpo de prova e formação de regiões

rugosas. Os corpos são retirados das placas e limpos com álcool isopropílico para remoção de impurezas durante a confecção dos corpos de prova.

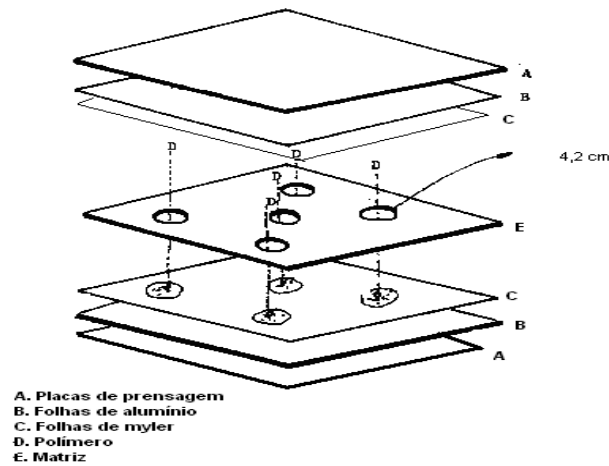


Figura 21: Moldes utilizados para a confecção dos discos

Após prensagem das amostras em forma de discos as mesmas são colocadas no suporte metálico do equipamento de XRF, como podemos verificar na Figura 22 abaixo, e analisadas no método quantitativo, onde a curva de calibração construída foi preparada com cinco padrões para o elemento silício no equipamento XRF. A curva possui uma faixa de abrangência de 275 a 1065 ppm do elemento silício, que corresponde a 590 a 2282 ppm de sílica, sendo validados pelo método de determinação do teor de cinzas e sílica conforme técnica de calcinação descrita neste trabalho. Foram realizadas no mínimo vinte análises para cada padrão.



Figura 22: Suporte para amostra no XRF

A amostra a ser analisada é depositada no suporte e colocada dentro do compartimento de amostras do equipamento, é feita a programação do ensaio no software e automaticamente o equipamento transporta a amostra com sistema robotizado, como mostrado na Figura 23. Os resultados obtidos são calculados automaticamente pelo software do equipamento e arquivados no mesmo.

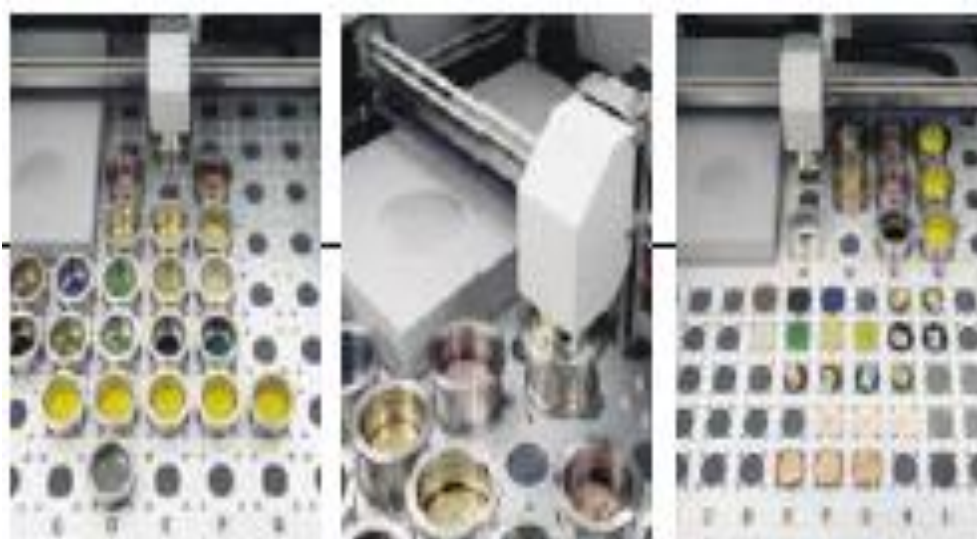


Figura 23: Compartimento de amostras do XRF

As condições de análise estão descritas no item equipamentos/ XRF.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Atualmente, em nível de controle de qualidade industrial, é utilizada a técnica gravimétrica para quantificação do silício presente nas amostras poliméricas de polipropileno e polietileno, presente em forma de óxido de silício (sílica). A técnica para determinação de sílica é, portanto destrutiva, exige a utilização de ácido fluorídrico (altamente perigoso), demandando tempo maior para preparação da amostra. Dessa forma, o desenvolvimento de um método de quantificação por XRF surge como uma alternativa bastante atraente, em princípio, dependente apenas da disponibilidade de um espectrômetro de fluorescência de raios X.

4.1. A padronização em XRF com matriz de polipropileno

O espectro de XRF de uma amostra típica de poliolefina encontra-se ilustrada na Figura 24.

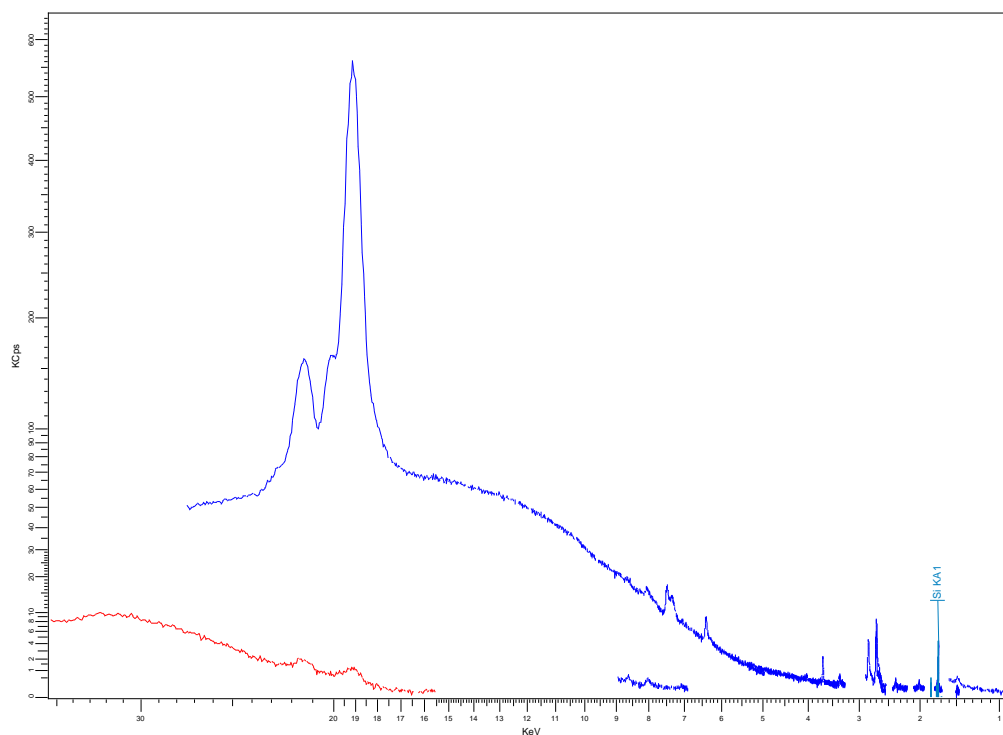


Figura 24: Espectro típico de uma amostra de polietileno para determinação de Si por XRF.

No espectro de XRF da Figura 24, observam-se os sinais de Si ($K\alpha$) aparece em 1,74 KeV e 20KCps de intensidade, sem interferentes, tornando a leitura dos resultados confiáveis e definidos, os sinais que aparecem mais intensos a esquerda são ruídos do espectro devido ao ródio; o espectro em vermelho é o fundo com uso do filtro removendo o sinal de ródio.

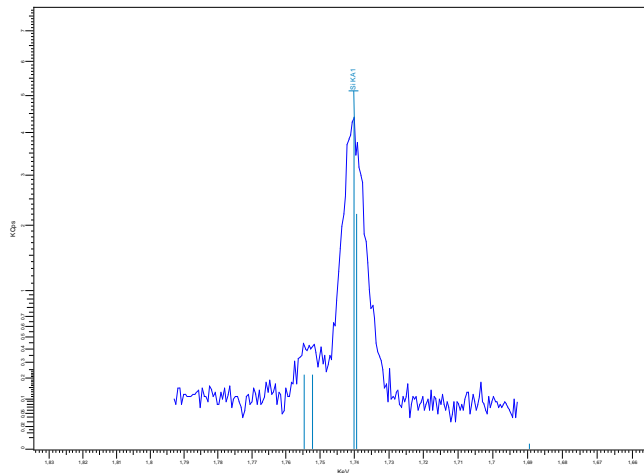


Figura 25: Espectro ampliado da figura 24 de Si por XRF.

O sinal da região do Si ($K\alpha$) está apresentado na figura 25. Observa-se que o pico encontra centrado em 1,74 KeV, o mesmo foi quantificado pela altura do pico ajustado em 109,018 graus 2-theta em um comprimento de onda de 7,1254 Å.

Para quantificação de sílica foi confeccionada uma curva analítica do elemento Si no equipamento de XRF, empregando cinco padrões sintéticos com matriz de polipropileno, conforme ilustra a Figura 26.

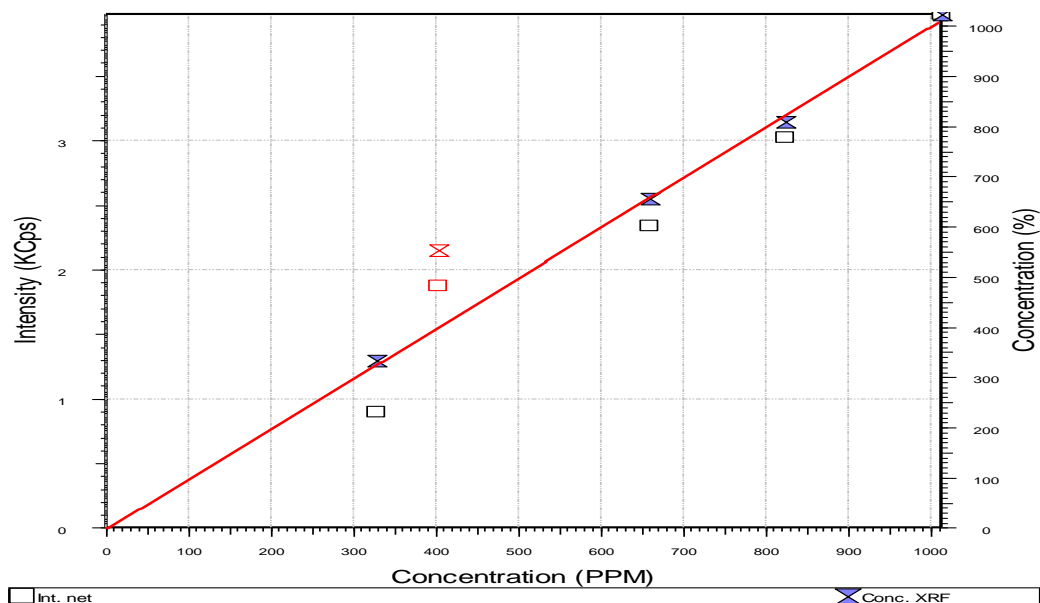


Figura 26:Gráfico demonstrativo da curva de calibração do equipamento de FRX para o elemento silício

A curva de calibração que podemos verificar na Figura 26 possui uma faixa de abrangência de 275 a 1065 ppm do Si, apresentando um fator de determinação de 0,9984. Para fins de comparação, estes padrões foram também determinados por gravimetria, pelo método de determinação do teor de sílica conforme metodologia descrita na parte experimental. Foram realizadas, no mínimo, vinte análises no método gravimétrico para cada padrão do elemento silício. Na Tabela 5 podemos observar os dados utilizados para geração de incerteza dos padrões.

Tabela 5-Dados da geração dos cálculos de incerteza método Gravimétricos dos padrões

AMOSTRAS	Padrões				
	01	02	03	04	05
Valor Médio (ppm)	329	515	660	824	1012
Desvio Padrão	37	25	36	41	42
Incerteza de medição (ppm)	54	36,9	52,8	60,7	62,5
Incerteza relativa da medição (%)	16	7	8	7	6
Valor mínimo (ppm)	275	470	594	774	944
Valor máximo (ppm)	392	558	719	881	1065

Numero de dados= 20; nível de confiabilidade: 95%; numero de replicatas=2

De acordo com os coeficientes estatísticos utilizados que estabelece o desvio padrão é igual ou menor que um coeficiente de variação de 10% ,os desvios padrões dos padrões são considerados aceitáveis para a maioria dos padrões.

O teste t de Student foi utilizado para avaliar a variação entre os valores de cada medida, para nível de confiabilidade de 95% e considerando os graus de liberdade ($n-1=19$) cujo t crítico é 2,093. Todos os valores encontraram-se inferiores, de forma que a incerteza relativa de medição foi considerada aceitável.

A correlação entre a concentração das medidas de XRF e pelas medidas de gravimetria foi linear com $R^2=0,9973$, conforme ilustra a Figura 27.

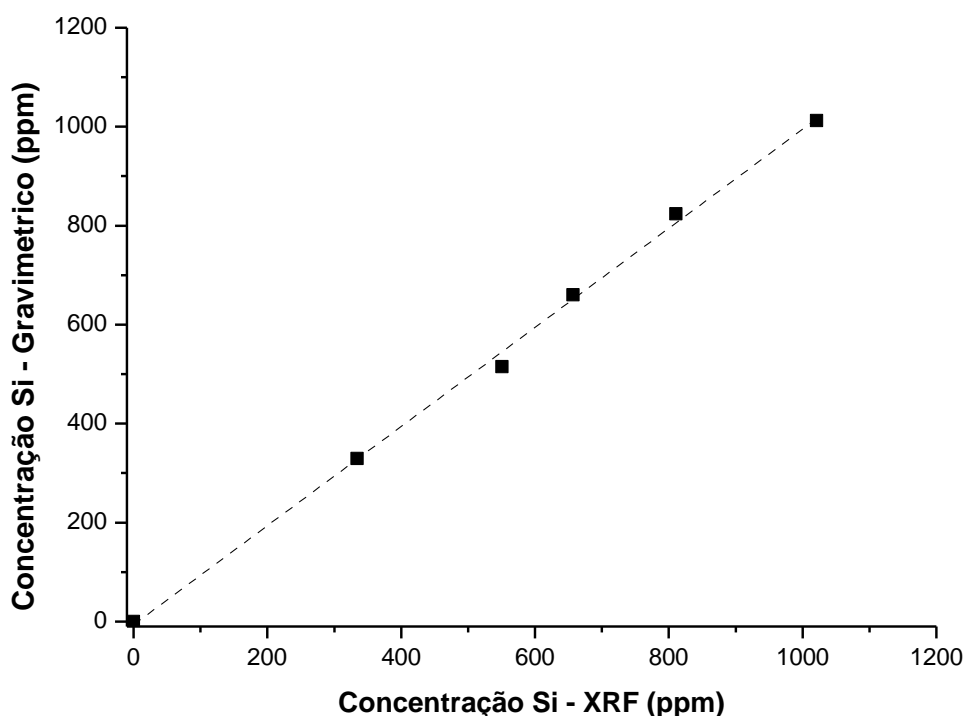


Figura 27: Gráfico comparativo da técnica gravimétrica *versus* XRF para o elemento silício obtidos através curva calibração.

Os resultados obtidos no método quantitativo apresentaram concordância com os valores obtidos pelo método gravimétrico. A aplicação de teste F mostrou que não existe diferença de precisão entre os métodos para o nível de confiabilidade de 95%: $F=7,39 \times 10^{-4} <$ que $F_{critico}$ (0,9788).

Para validação e geração de incerteza do método de silício foram realizadas, em uma amostra industrial, vinte repetições no método do equipamento de XRF, em vinte corpos de prova diferentes, conforme ilustrado na Tabela 6.

Tabela 6: Medidas para a determinação de incerteza das medidas de determinação de Si por XRF.

Número de repetição	Resultados obtidos no XRF ppm
Repetição 1	911
Repetição 2	939
Repetição 3	933
Repetição 4	925
Repetição 5	937
Repetição 6	944
Repetição 7	946
Repetição 8	937
Repetição 9	932
Repetição 10	952
Repetição 11	926
Repetição 12	928
Repetição 13	944
Repetição 14	931
Repetição 15	912
Repetição 16	951
Repetição 17	926
Repetição 18	945
Repetição 19	930
Repetição 20	942

A amostra industrial de polipropileno acusou um valor médio de 934 ± 12 . Cada leitura foi realizada duas vezes, onde a incerteza relativa de medição por XRF foi de 2%, valor este inferior à incerteza admitida pela determinação por gravimetria, que é 11 % (instrução IRG-15.176).

Na sequência, foram selecionadas matrizes de polietileno e polipropileno, produzidas pelo mesmo sistema catalítico, mas contendo diferentes concentrações de aditivos. Cabe salientar que esses polímeros foram produzidos em diferentes plantas industriais com catalisadores do tipo heterogêneo Ziegler Natta de última geração à base de titânio e suportados com cloreto de magnésio. A Tabela 7 apresenta os resultados de teor de silício encontrado nas técnicas de XRF e gravimetria:

Tabela 7 - Resultados comparativos de determinação de Si em amostras de polietileno e polipropileno comerciais determinados comparativamente por XRF e gravimetria.

AMOSTRAS	Teor de Sílica (ppm)	XRF (ppm)	Gravimetria (ppm)
PPH 1 - 401	1800	1763 ± 9	1800 ± 22
PPH 1 - 402	930	934 ± 3	960 ± 7
PP2	550	567 ± 2	563 ± 11
Padrão 04	824	804 ± 3	824 ± 61
Padrão 05	1012	1021 ± 0	1012 ± 62

PPH – homopolímero de polipropileno; PP – homopolímero de polipropileno

Aplicação de teste t pareado ($p(0,188) > t_{\text{estatístico}}$) demonstrou não haver diferença significativa nos valores determinados pelos dois métodos em nível de 95 % de confiança.

Em extensão aos sistemas anteriores, foi analisado o efeito da presença de aditivos na medida de XRF em outras matrizes poliméricas. Para isso foram selecionadas matrizes com teores de sílica, antioxidantes e antiácidos diferentes a fim de verificar possíveis interferências.

A Tabela 8 apresenta os dados de recuperação para uma série PP industriais: copolímeros de polipropileno-polietileno (PP1) e homopolímeros de polipropileno (PP2-PP5).

Tabela 8 - Recuperação dos resultados comparativos XRF *versus* método Gravimétrico nas resinas de polipropileno em estudo.

AMOSTRAS	Recuperação (%)	
	Método por XRF	Método Gravimétrico
PP1	109,8	104,9
PP2	107,5	102,4
PP3	101,1	101,5
PP4	102,9	105,0
PP5	103,7	106,7

Aplicação de teste *t* pareado ($p(0,629) > t_{\text{estatístico}}$) demonstrou não haver diferença significativa nos valores determinados pelos dois métodos em nível de 95 % de confiança.

A Tabela 9 apresenta os resultados comparativos de determinação entre as duas técnicas, em uma série de resinas industriais. Nessa tabela, os resultados de Si por XRF foram obtidos pela curva de calibração gerada com os padrões preparados na Braskem, que apresentam somente valores dentro dos limites dos padrões, conforme citado no texto acima. Cabe salientar que as amostras da Tabela 9 correspondem a polímeros coletados na planta industrial em processos distintos, todos eles contando com a aditivção de sílica no próprio processo. O teor de silício na primeira coluna é o resultado da media de vinte medidas realizadas pela técnica de gravimetria. O valor de XRF (coluna dois) foi medido em duplicata das mesmas amostras preparadas especificamente do mesmo lote. Finalmente, os dados da terceira coluna foram obtidos do mesmo lote destas amostras.

Tabela 9- Resultados comparativos XRF *versus* método Gravimétrico nas resinas em estudo.

AMOSTRAS	Teor de Sílica gravimetria(ppm)	XRF (ppm)	Gravimetria (ppm)
PEPB -1	490	474 ±3	456± 58

PEPB - 2	653	570±8	649±74
PEPB - 3	793	674 ±1	769 ±91
PEPB - 4	910	788±5	910 ±50
PELLETS PE3	1413	973±8	1414±54
PELLETS PE4	755	518±2	747±45
PELLETS PE5	1006	752±6	1006±17

PEPB – polietileno de baixa densidade; PE – polietileno.

A partir dos dados apresentados na Tabela 9, os valores de recuperação foram calculados e encontram-se apresentados na Tabela 10.

Tabela 10-Comparação dos resultados de recuperação por XRF *versus* método Gravimétrico nas resinas em estudo.

AMOSTRAS	Recuperação (%)	
	XRF	Gravimetria
PEPB -1	96,7	92,6
PEPB - 2	87,3	99,4
PEPB - 3	84,9	97
PEPB - 4	86,6	100
PELLETS PE3	68,9	100
PELLETS PE4	68,6	98,9
PELLETS PE5	74,8	100

PEPB – polietileno de baixa densidade; PE – polietileno.

Como podemos ver na Tabela 10, os valores da variância foram muito altos, ou seja, há uma variação muito grande entre os resultados do método de XRF e sílica gravimétrica para as amostras de PE3, PE4 e PE5. Aplicação de teste *t* pareado (p (0,011) < $t_{\text{estatístico}}$) demonstrou haver diferença significativa nos valores determinados pelos dois métodos em nível de 95 % de confiança. Esses resultados sugerem que a curva analítica

feita com padrões de polipropileno somente foi eficaz para a resina com pellets PP4 que se trata de uma matriz de polipropileno e que não são eficazes para quantificação de resinas com matrizes de polietileno linear baixa densidade (PE3, PE4 e PE5).

Considerando que polietileno e polipropileno são matrizes à base de carbono, a natureza da poliolefina não deveria afetar os resultados de XRF. Por outro lado, essas matrizes podem diferir em termos de características tais como: peso molecular, polidispersão, cristalinidade, entre outros. As tabelas 11 e 12 apresentam algumas características poliméricas das matrizes de polietileno e polipropileno empregadas, respectivamente.

Tabela 11-Características das matrizes de polietilenos.

AMOSTRAS	Polietilenos			
	M_w médio	PI	T_c (°C)	χ (%)
PE1	290.000	20	118	73
PE2	230.000	14	118	74
PE3	153.000	4,1	111	40
PE4	184.000	12	96	43
PE5	150.000	3,4	107	43
PE6	150.000	4,5	109	43

PE = polietileno; M_w = peso molecular ponderal; PI = polidispersão; T_c = temperatura de cristalização; χ = cristalinidade.

Tabela 12-Características das matrizes de polipropilenos.

AMOSTRAS	Polipropilenos			
	M_w médio	PI	T_c (°C)	χ (%)
PP1	200.000	2,9	117	46
PP2	380.000	4,7	123	58
PP3	390.000	4,9	119	59
PP4	357.000	5,3	113	57
PP5	357.000	6,4	111	50

PP = polipropileno; M_w = peso molecular ponderal; PI = polidispersão; T_c = temperatura de cristalização; χ = cristalinidade.

De acordo com as Tabelas 11 e 12, as amostras utilizadas diferem em termos de peso molecular, polidispersão e cristalinidade. Trata-se de diferenças comumente encontradas no conjunto de diferentes lotes na rotina de um laboratório de controle de qualidade de uma empresa produtora de resinas poliméricas. A Figura 28 ilustra termogramas característicos comumente empregados e produzidos em planta industrial.

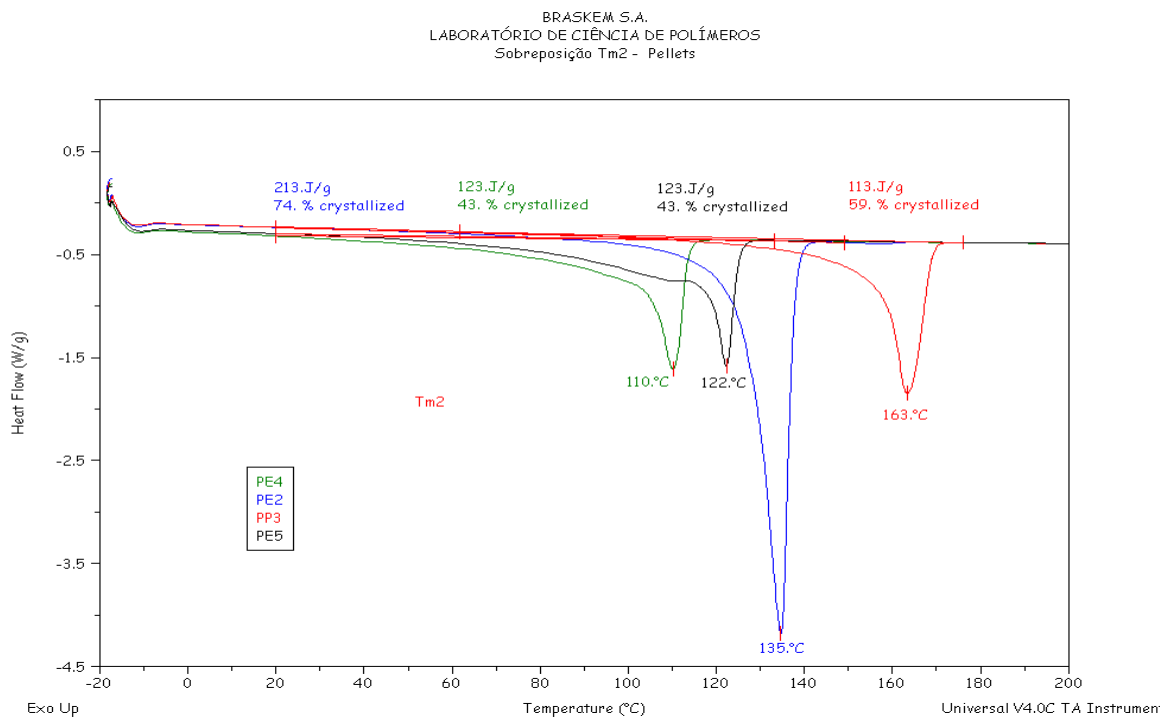


Figura 28: Sobreposição da Tc em diversas amostras de polietileno (pellets) pertencentes a diferentes grades.

Da mesma forma, a Figura 28 ilustra cromatogramas desses mesmos polímeros (Figura 29) fracionados por Crystaf.

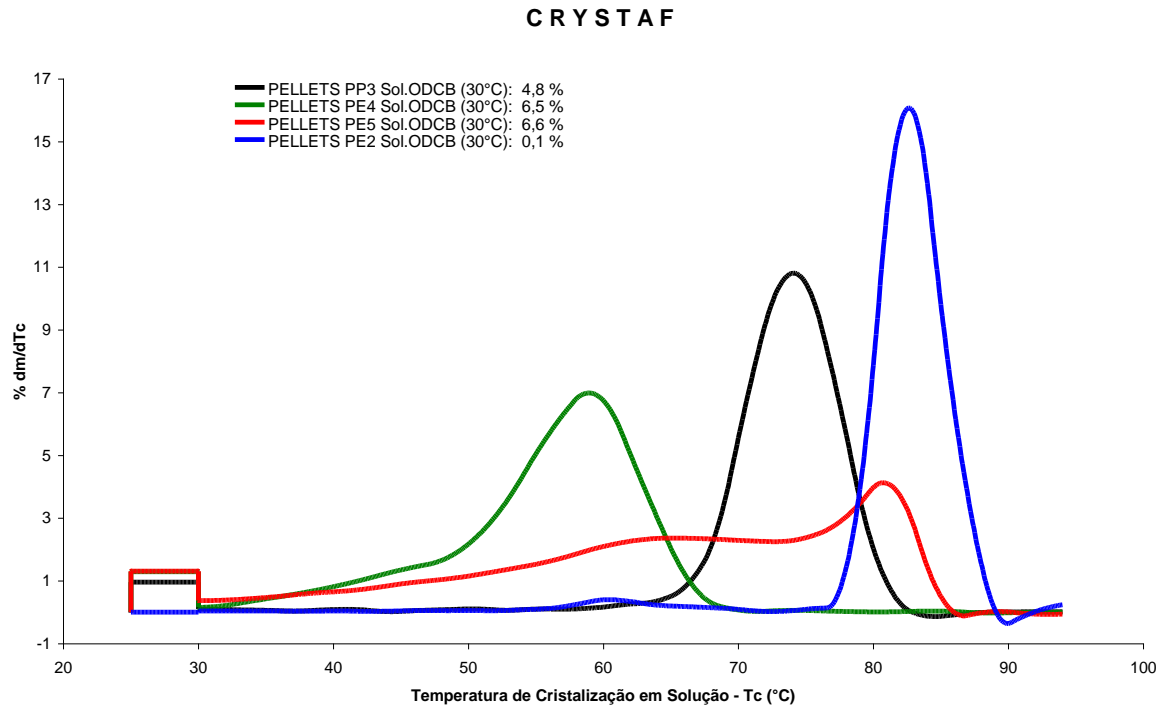


Figura 29: Sobreposição das curvas de Crystaf nas amostras de polietileno e polipropileno.

A Figura 29 mostra a sobreposição das resinas no Crystaf, onde podemos avaliar a distribuição da composição química do polietileno alta densidade (PE2) e do polipropileno (PP3) que apresentaram perfil cristalino diferentes dos polietilenos lineares (PE4 e PE5).

A figura 30 ilustra a relação entre o peso molecular e a recuperação nas medidas de silício nas matrizes de polipropileno.

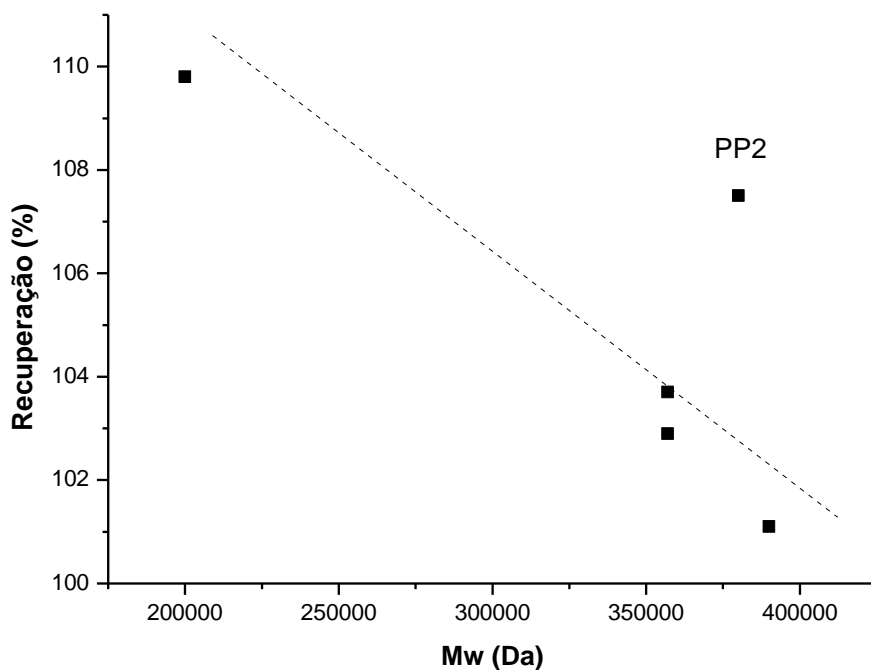


Figura 30: Correlação entre o peso molecular do polipropileno e o percentual de recuperação de Si determinado por XRF.

De acordo com a Figura 30 observa-se que com o aumento do peso molecular existe uma tendência de diminuição do teor de recuperação. Cabe salientar que a amostra PP2 trata-se de uma matriz de copolímero (propeno, eteno). Nenhum efeito no teor de recuperação foi observado no caso da polidispersão e temperatura de cristalização das matrizes poliméricas. No entanto há uma relação inversamente proporcional observada entre o teor de cristalinidade e o teor de recuperação, conforme ilustra a Figura 31.

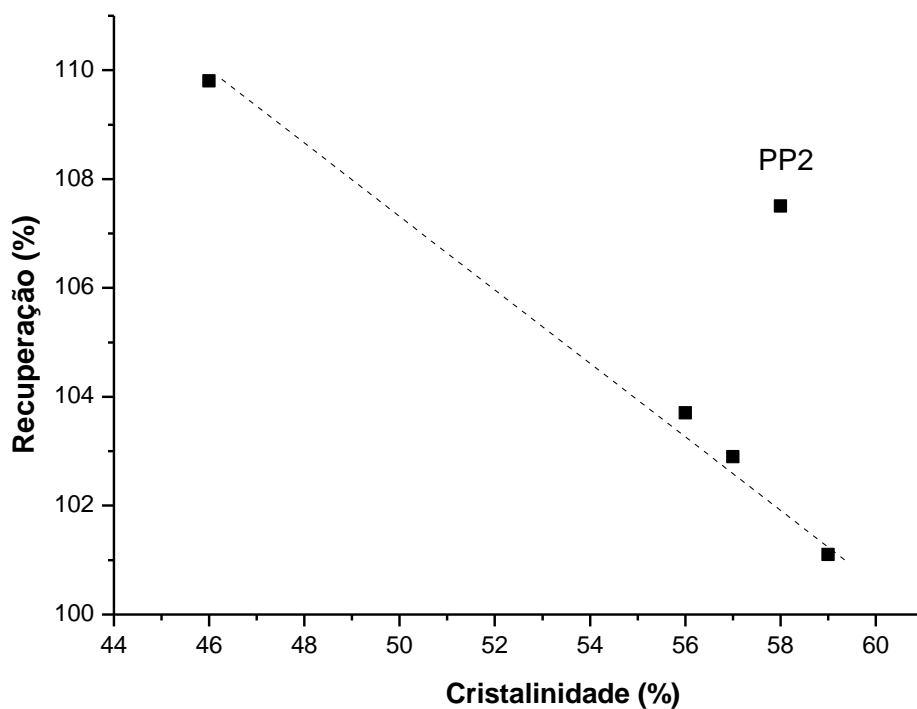


Figura 31: Correlação entre o peso molecular do polipropileno e o percentual de recuperação de Si determinado por XRF.

No caso das amostras de PE, nenhuma correlação nítida pode ser extraída das correlações entre os teores de recuperação e peso molecular, polidispersão ou temperatura de cristalização. Contudo, a exemplo do que ocorreu com as matrizes de polipropileno, observou-se que uma cristalinidade maior acarreta uma redução no teor de recuperação muito mais significativa que no caso das matrizes de polipropileno, conforme mostrado na Figura 32.

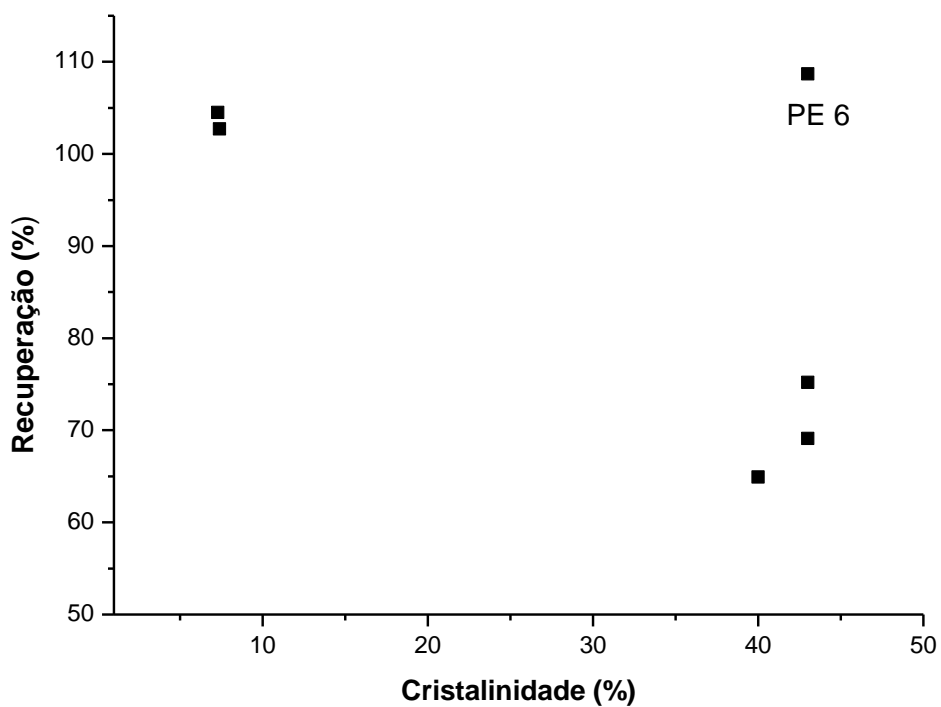


Figura 32: Correlação entre o percentual de cristalinidade da matriz polimérica de polietileno e o percentual de recuperação de Si determinado por XRF.

Da mesma forma foi observada a influencia da cristalinidade nos valores obtidos do desvio padrão entre os resultados de gravimetria e XRF (Figura 33). Para o peso molecular, poli dispersão e temperatura de cristalização não houve variação significativa, como no caso da cristalinidade.

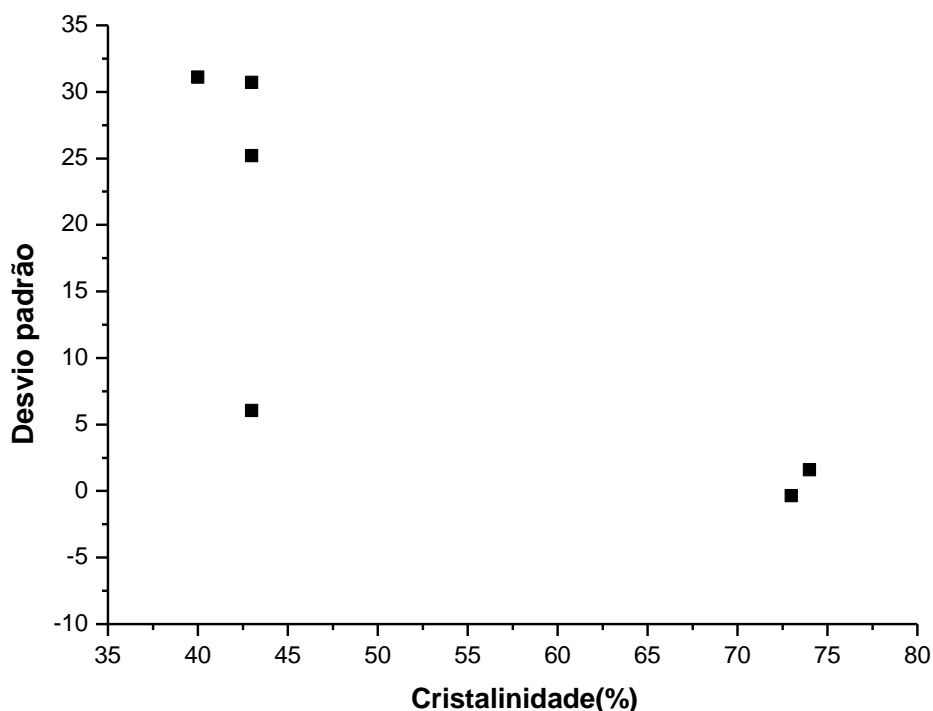


Figura 33: Correlação entre percentual de cristalinidade e desvio padrão na determinação de Si em matrizes de polietileno.

Os resultados acima discutidos sugerem que a cristalinidade do polímero afeta a qualidade do sinal analítico da técnica de XRF comprometendo a quantificação de silício através do método de comparação com padrões. Na literatura, ao nosso conhecimento, inexistente discussão acerca de problemas no desenvolvimento de métodos quantitativos por XRF com respeito à cristalinidade dos materiais, somente quanto ao tamanho de partícula, onde essa diferença dificulta a irradiação homogênea da amostra. Nesse caso, recomendam-se procedimentos de trituração, peneiramento e homogeneização da amostra⁴⁹.

Além da cristalinidade, não se pode negligenciar que a presença de aditivos e antioxidantes podem estar contribuindo para o desvio observado. Desta forma uma série de amostras sintéticas utilizando polímero isento de aditivos e antioxidantes, foram fortificados com teores de sílica conforme Tabela 13.

Tabela 13-Recuperação de Si em matrizes poliméricas isentas de aditivos.

AMOSTRAS	Recuperação (%)		
	Teor Si	XRF	Gravimetria
PE1-B	500	107	108,6
PE2-B	500	113	109,8
PE3-B	1500	64,8	94,26
PE4-B	750	69,1	99,6
PE5-B	1000	75,2	100,6
PE6-B	600	108,7	93,33
PP1-B	550	109,9	104,9
PP2-B	550	107,4	102,36
PP3-B	650	101,1	101,53
PP4-B	950	98,3	101,05

PE = polietileno; PP = polipropileno.

Aplicação de teste t pareado ($p (0,629) > t_{\text{estatístico}}$) demonstrou não haver diferença significativa nos valores determinados pelos dois métodos em nível de 95 % de confiança. Portanto, a aditivação com antioxidantes e antiácidos adicionados nas amostras não interferem nos resultados de silício.

Em suma, considerando o efeito da matriz observado no método de determinação de Si por XRF, uma alternativa para suplantar essa limitação reside na utilização do método de adição de padrão, no qual teores crescentes de padrão são adicionados a matriz, como foi feito inicialmente utilizado na primeira curva de calibração, porém agora utilizando a matriz de polietileno linear.

4.2. A padronização em XRF com matriz de polietileno

Conforme identificado anteriormente, houve uma grande variação nos resultados de determinação de Si por XRF em amostras de polietileno, tendo padrões preparados com matrizes de polipropileno. Assim, na sequência da presente investigação, foram

confeccionados novos padrões com matriz de polietileno linear, variando os teores de sílica adicionados. Foram realizadas, no mínimo, vinte análises no método gravimétrico para cada padrão do elemento silício. Na Tabela 14 podemos observar os dados utilizados para geração de incerteza dos padrões com matriz de polietileno linear.

Tabela 14 -Dados da geração dos cálculos de incerteza método Gravimétricos dos padrões com matriz de polietileno linear.

AMOSTRAS	Padrões PELBD					
	08	09	10	11	12	13
Valor Médio (ppm)	357	397	521	802	935	1210
Desvio Padrão	12	7	31	18	27	31
Incerteza de medição (ppm)	18	13,9	46,3	27,2	40,4	45,6
Incerteza relativa da medição (%)	5	3	8	3	4	4
Valor mínimo (ppm)	337	383	471	765	895	1162
Valor máximo (ppm)	389	416	587	829	986	1266

Numero de dados= 20; nível de confiabilidade: 95%; numero de replicatas=2

De acordo com os coeficientes estatísticos utilizados que estabelece o desvio padrão seja igual ou menor que um coeficiente de variação de 10% ,os desvios padrões dos padrões são considerados aceitáveis para todos os padrões.

O teste *t* de Student também foi utilizado para avaliar a variação entre os valores de cada medida, para nível de confiabilidade de 95% e considerando os graus de liberdade (n-1=19) cujo *t* crítico é 2,093 todos os valores encontraram-se inferiores, de forma que a incerteza relativa de medição foi considerada aceitável.

A correlação entre a concentração das medidas de XRF e pelas medidas de gravimetria foi linear com $R^2 = 0,9976$, conforme ilustra a Figura 34.

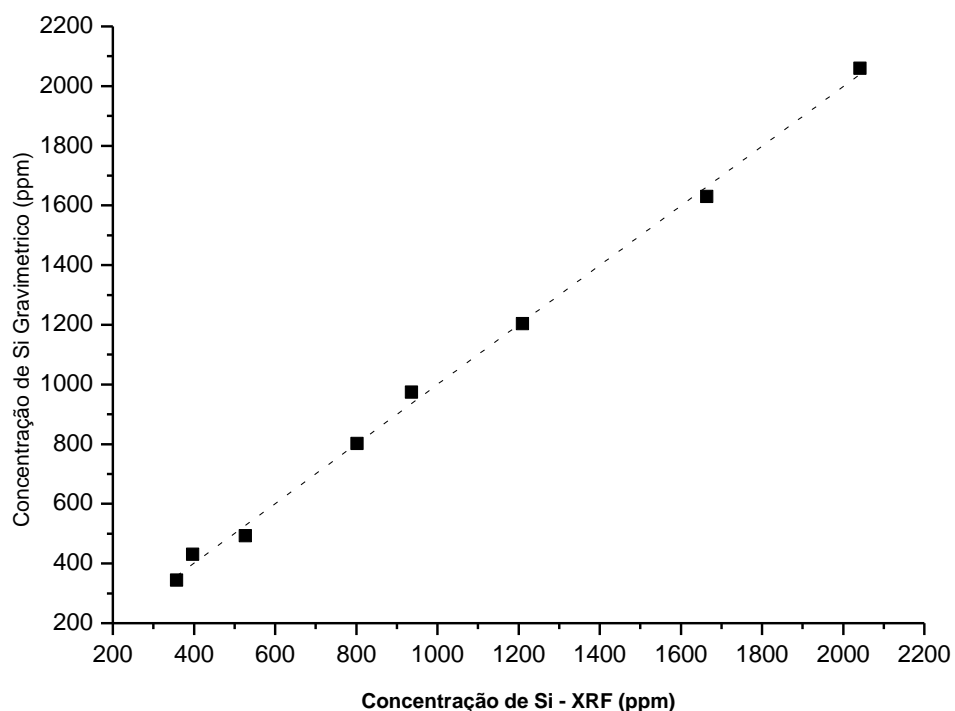


Figura 34: Gráfico comparativo da técnica gravimétrica *versus* XRF para o elemento silício obtidos através curva calibração.

Os resultados obtidos no método quantitativo apresentaram concordância com os valores obtidos pelo método gravimétrico. A aplicação do teste F mostrou que não existe diferença de precisão entre os métodos para o nível de confiabilidade de 95%: $F = 1,67 \times 10^{-7} < \text{que } F_{\text{critico}} (0,9997)$.

Para validação e geração de incerteza deste método de silício também foram realizadas, em uma amostra industrial, vinte repetições no método do equipamento de XRF, em vinte corpos de prova diferentes, conforme ilustrado na Tabela 15.

Tabela 15: Medidas para a determinação de incerteza das medidas de determinação de Si por XRF com matriz de polietileno.

Número de repetição	Resultados obtidos no XRF
Repetição 1	783
Repetição 2	790

Repetição 3	804
Repetição 4	791
Repetição 5	794
Repetição 6	789
Repetição 7	800
Repetição 8	784
Repetição 9	793
Repetição 10	782
Repetição 11	773
Repetição 12	783
Repetição 13	780
Repetição 14	777
Repetição 15	776
Repetição 16	777
Repetição 17	801
Repetição 18	791
Repetição 19	786
Repetição 20	790

A amostra industrial de polietileno acusou um valor médio de 787 ± 13 . Cada leitura foi realizada duas vezes, onde a incerteza relativa de medição por XRF foi de 2%, valor este inferior à incerteza admitida pela determinação por gravimetria, que é 11% (instrução IRG-15.176).

Para avaliação da exatidão foram realizados novos ensaios no método com matriz de polietileno para nas amostras referências, cujos resultados são apresentados na Tabela 16.

Tabela 16-Resultados comparativos XRF *versus* método Gravimétrico nas resinas em investigação.

AMOSTRAS	Teor de Sílica (ppm)	XRF (ppm)	Gravimetria (ppm)
PEPB - 1	490	493 ±4	456± 58
PEPB - 2	653	652±4	649±74
PEPB - 3	793	816 ±1	769 ±91
PEPB - 4	910	788±3	910 ±50
PELLETS PE3	1413	1367±8	1414±54
PELLETS PE4	755	730±18	747±45
PELLETS PE5	1006	959±12	1006±17

Fazendo uma avaliação da Tabela 16 acima, evidenciamos as seguintes variações com o teste de recuperação, apresentadas na Tabela 17.

Tabela 17 - Recuperação dos resultados comparativos XRF *versus* método Gravimétrico nas resinas em estudo

AMOSTRAS	Recuperação (%)	
	Método por XRF	Método Gravimétrico
PEPB - 1	100,6	92,6
PEPB - 2	99,8	99,4
PEPB - 3	102,9	97
PEPB - 4	86,6	100
PELLETS PE3	95,3	100
PELLETS PE4	96,7	98,9
PELLETS PE5	95,3	100

Aplicação de teste *t* pareado ($p(0,594) > t_{\text{estatístico}}$) demonstrou não haver diferença significativa nos valores determinados pelos dois métodos em nível de 95 % de confiança. Além disso, observamos que não há mais uma variação muito grande entre os resultados

do método de XRF e sílica gravimétrica para as amostras de PE3, PE4 e PE5, conforme observado na Tabela 10. Esses resultados sugerem que a curva de calibração feita com padrões de polietileno foi eficaz para as resinas com pellets PEPB e PE que se trata de uma matriz de polietileno de baixa densidade e polietileno linear de baixa densidade, respectivamente, para quantificação de resinas com matrizes de polietileno linear de baixa densidade (PE3, PE4 e PE5).

Tabela 18 - Resultados comparativos de determinação de Si em amostras de polietileno e polipropileno comerciais determinados comparativamente por XRF e gravimetria.

AMOSTRAS	Teor de Sílica (ppm)	XRF (ppm)	Gravimetria (ppm)
PPH 1 - 401	1800	1806±3	1800± 22
PPH 1 - 402	930	934±6	960±7
PP2	550	586±2	563±11
Padrão 04	824	817±6	824±61
Padrão 05	1012	1014±8	1012±62

Na tabela acima foi utilizada a curva de silício preparada no FRX com os padrões de silício com polietileno para quantificação de amostras com matriz de polipropileno evidenciando a eficácia da mesma para outro tipo de matriz.

CONCLUSÃO

Neste trabalho foi abordada uma metodologia para quantificar silício em poliolefinas, visto que a técnica utilizada atualmente é a gravimétrica, para quantificação do elemento químico silício presente nas amostras poliméricas de polipropileno e polietileno em forma de óxido de silício (sílica). A técnica para determinação de sílica é destrutiva, exige a utilização de ácido fluorídrico (altamente perigoso), aumentando a exposição das pessoas com materiais nocivos, demandando muito tempo para preparação da amostra, sendo somente uma técnica quantitativa.

Conforme resultados obtidos pela técnica de XRF verificados neste trabalho, os mesmos foram eficazes, onde sua variação é muito pequena, nos resultados obtidos no método quantitativo em relação aos valores obtidos pelo método gravimétrico, portanto o método é válido para quantificação de resinas poliméricas com matriz de polipropileno e para polietilenos, porém cada um necessita curva de calibração específica conforme sua matriz, pois as propriedades estruturais de cada polímero interferem nos resultados de XRF.

Vale destacar que além da velocidade de resposta de análise, com o uso de equipamentos de Fluorescência de Raios X é possível obter os valores em no máximo uma hora. Outra vantagem do método de XRF é que não são gerados resíduos de solventes nem consumidos materiais como na análise gravimétrica.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. **Rabello, M.** “Aditivção de Polímeros”, Artliber Editora, 2000.
2. **M. J. Percy, J. I. Amalvy, C. Barthet, S. P. Armes, S. J. Greaves, J. F. Watts, H. Wiese, J. Mater.** Chem., 2002, 12, 697–702.
3. **D. R. Battiste, J. P. Butler, J. B. Cross, M. P. McDaniel,** Anal. Chem. 53 (1981) 2232-2234.
4. **M. B. Eberhard, E. L. Huhtanen, P. Lehmus,** Patent AB32B102FI.
5. **Crompton, Roy,** Determination of Additives in Polymers and Rubbers, Rapra Technology, 2007. Primeira edição.
6. **Murphy, John,** Additives for Plastics Handbook (2nd Edition) © 2001 Elsevier.
7. Polímeros vol.8 no.4 São Carlos Oct./Dec. 1998 - **Moisés M. Werlang, Marco A. de Araújo, Suzana P. Nunes e Inez Valéria P. Yoshida.**
8. Polímeros vol.14, numero 5 São Carlos Oct./Dec. 2004, **Garcia, Marcelo H. F. - Farias, Simone B. - Ferreira, Bianca G.**
9. Braskem. Determinação de sílica e cinzas, instrução de trabalho IT-0202-00261, 2009.
10. **Craver, Clara D. and Provder, Theodore;** Polymer Characterization: Physical Property, Spectroscopic, and Chromatografic Methods, American Chemical Society, Washington, 1990.
11. **Bichinho, K. M.,** Desenvolvimento de Método Analítico para determinação de Mg, Ti e Cl em Catalisadores Ziegler Natta por WDXRF, Dissertação de Mestrado, UFRGS, 2003.
12. **Duane m. Moore and Robert C. Reynolds, Jr.,** X-ray Diffraction and the identification and analysis of Clay minerals second edition Oxford New York, 1997.
13. **Markowicz, Andrzej A.;** editado por René E. Van Grieken, Handbook of X-Ray Spectrometry; New York, 2002.

-
14. **Nascimento Filho, Virgílio F.**, Técnicas analíticas nucleares de fluorescência de raios x polidispersão de energia (ED-XRF) e por reflexão total (TXRF), julho 1999.
15. **D. E. Leyden**, “Fundamentals of X-Ray Spectrometry as Applied to Energy-Dispersive Techniques”, Tracor X-Ray, Mountain View, California, 1984.
16. **E.P. Bertin**, “Introduction to X-Ray Spectrometry Analysis”, Plenum Publishing Corporation, New York, 1975.
17. **Leyden, D. E.**; Fundamentals of X Ray Spectrometry as Applied to Energy Dispersive Techniques; Tracor X-Ray Incorporated, 1984.
18. **Jenkins**, 1999; Skoog et al., 2002.
19. **Lifshin, Eric**, “X-Ray characterization of Materials”, Wiley-VCH, Toronto, 1985.
20. **Brian L. Riiseand Michael B. Biddle, Richmond**, X-Ray Fluorescence Spectroscopy In Plastics Recycling, MBA Polymers, Inc., CA, USA.
21. **Bruker**; Manual do equipamento S4 Bruker.
22. Amptek Inc. 6 De Angelo Drive, Bedford, MA 01730-2204 USA
23. **Jenkins, Ron**, X-ray Techniques: Overview, *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, R.A. Meyers (Ed.), John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 2000.
24. **Bruker**, Introdução aos Fundamentos e Instrumentos Bruker Apresentação-2003.
25. **Koopmann, C., e A. Prange** - Multielement determination in sediments from the German Wadden Sea investigations on sample preparation techniques. *Spectrochim. Acta*, 46B: 1395, 1991.
26. **Klockenkämper, R. et al** - Total reflection X-ray fluorescence spectroscopy. *Anal. Chem.*, 64: 1115A, 1992.
27. **Penka, V. and Hub, W.**; Application of total reflection X-ray fluorescence in semiconductor surface analysis; *Spectrochim. Acta.*; 44B (1989) 483-490.
28. **Leyden, D.E.**; *Fundamentals of X-Ray Spectrometry as Applied to Energy-Dispersive Techniques*, Tracor X-Ray; Mountain View: California, 1984.

29. **Total reflection x-ray fluorescence spectrometric determination of trace elements in the femtogram region;** a survey† invited lecture; peterwobraschek Atom institute austrian universities, schu'ttelstrasse 115, a-1020 wien, Austria.

30. Química Nova, **Nagata, N.**; Bueno, M. I. M. S.; Peralta-Zamora, P. G., 24, 531. Nagata ET AL, 2001.

31. X-Ray Spectrom. 2003; **32**: 452–457, Published online 7 October 2003 in Wiley InterScience.

32. Técnicas de análise de compostos inorgânicos PMI 2201 – Giulianna Ratti Bertin, E.P.; *Principles and Practice of X-Ray Spectrometric Analysis*, Plenum Publishing Corporation: New York, 1970.

33. **Seymour, Raymond B.**, Additives for Plastics State of the Art, volume 1, Academic Pres, Inc., New York, 1978.

34. **Frissell, W. J.**, Plastic Technol. 2, 723, 1956.

35. **Reed, J. V.**, “Structure, Solid Mechanics and Engineering Design; Proc. Southampton Civil Eng. Mater. Conf. 1969”, Interscience, London (1971), p.827.

36. **Griffin, G. J. L.**, Appl. PolymerSymp., 1971 (16), 67.

37. **Lopes, Manuel Julimar, Soriano, Paulo Roberto**; As sílicas Syloid como agentes antiblocking em filmes plásticos, 1º edição – Darex produtos químicos e plásticos Ltda, novembro 1985.

38. Enciclopédia Othmer Kirk de Tecnologia Química. Second edition, Copyright John Wiley & Sons, Inc.

39. “Silica and Silicate Minerals,” treated under “Silica and Inorganic Silicates,” in ECT 1sted., Vol. 12, pp. 268–303, by G. W. Morey, Geophysical Laboratory, Carnegie Institution of Washington; “Silica (Introduction)” in ECT 2nd ed., Vol. 18, pp. 46–61, by T. D. Coyle, National Bureau of Standards; in ECT 3rd ed., Vol. 20, pp. 748–766, by T. D. Coyle, National Bureau of Standards; in ECT 4th ed., Vol. 21, pp. 977–1005, by R. E. Patterson, ThePQ Corp.; “Silica, Introduction” in ECT (online), posting date: December 4, 2000, by R. E.Patterson, The PQ Corp.

40. **Crompton, Roy**; Determination of Additives in Polymers and Rubbers; Rapra Technology, 2007.

-
41. **Braskem**. Instrução de trabalho – Determinação de cinzas e sílica em poliolefinas, 2009.
42. **CIOLA R.**, Fundamentos da cromatografia a líquido de alto desempenho HPLC. 1. Ed. São Paulo: Edgard Bülcher, 1998.
43. **Soares, J.B. P.**; Siripon Anantawaraskul; J. Polymer Science. Part b: polymer. phys.: vol. 43,1557-1570 (2005)
44. Monrabal, B. J ApplPolymSci 1994, 52, 491.
45. Monrabal, B. MacromolSymp 1996, 110, 81.
46. Soares, J. B. P. In Encyclopedia of Polymer Science and Technology, 3rd ed.; Wiley-VCH: Wein.
47. ASTM D-1505 - Determinação da densidade por coluna de gradiente de densidade.
48. ASTM D-1238: Índice de Fluxo de Termoplásticos por extrusão em Plastômetro.
49. Química Nova, **Nagata, Maria Izabel**; Vol.24, 531-539, 2001.