**Universidade de São Paulo
Instituto de Química de São Carlos
Programa de Pós-graduação em Química
Departamento de Química e Física Molecular
Área de concentração: Química Analítica e Inorgânica**

Métodos de Análise de Materiais Híbridos: Um estudo comparativo entre Fluorescência de Raios-X com Detecção Dispersiva em Energia usando Fonte Tradicional e Luz Síncrotron

Exemplar revisado

O exemplar original encontra-se em acervo reservado na
Biblioteca do IQSC-USP

Doutorando: Orlando Armando Elguera Ysnaga

Orientador: Dr. Ubirajara Pereira Rodrigues Filho

São Carlos-SP, Brasil.

2015

**Universidade de São Paulo
Instituto de Química de São Carlos
Programa de Pós-graduação em Química
Departamento de Química e Física Molecular
Área de concentração: Química Analítica e Inorgânica**

Orlando Armando Elguera Ysnaga

**Métodos de Análise de Materiais Híbridos: Um estudo comparativo entre
Fluorescência de Raios-X com Detecção Dispersiva em Energia usando
Fonte Tradicional e Luz Síncrotron**

Tese apresentada ao Instituto de Química de São Carlos da
Universidade de São Paulo como parte dos requisitos para
obtenção do Título de Doutor em Ciências, área de
concentração: Química Analítica e Inorgânica.

Área de concentração: Química Analítica e Inorgânica

Orientador: Dr. Ubirajara Pereira Rodrigues Filho

São Carlos-SP, Brasil.

2015

Dedico esta Tese a minha mãe
Gloria Ysnaga, meu pai Elías
Elguera e a meu irmão Roberto,
por todo o apoio fornecido.

A meus irmãos gêmeos, que me
acompanham em espírito.

A meu país Perú.

“Muito além do sucesso e do talento, o caráter é tudo na vida de uma pessoa.....”

Rubén Blades (compositor e cantante latinoamericano)

AGRADECIMENTOS

A Deus por tudo

A meu país Perú

A minha Família por todo o apoio em minha formação

Ao Professor Dr. Ubirajara Pereira Rodrigues Filho pela orientação e pela oportunidade de poder desenvolver meu Doutorado no Brasil

Ao Professor Dr. Hidetake Imasato pelo apoio e amizade

A meus colegas do Grupo de Materiais Híbridos e Inorgânicos pela colaboração e pelas experiências vividas

A nosso técnico Guto, pela colaboração e amizade fornecida

A Daniel Cantane, pela sua hospitalidade em meus primeiros dias no Brasil

Ao Professor Dr. Wagner Polito, pelo apoio constante desde os primeiros anos de meu Doutorado

Ao Dr. Carlos Pérez, pela ajuda nas análises feitas no LNLS

À Dra. Cibele Zamboni pela ajuda nas análises feitas no IPEN

Ao Grupo de Fluorescência de Raios-X do IPEN: à Dra. Ivone Sato, à Dra. Vera Luzia Salvador e ao Dr. Marcos Scapin

Ao Professor Dr. Francisco Krug, pelo apoio nos meus últimos meses de meu Doutorado

A Lidiane Nunes pelas medidas de LIBS e ao Grupo de Química Analítica do CENA, pela amabilidade

Ao Professor Dr. Jun Kawai da Universidade de Kyoto pelo apoio acadêmico

Ao Dr. Akihiko Iwata da Empresa Rigaku

Ao Sr. Ricardo Peixoto da Empresa DAIRIX pela colaboração nas medidas XRF

Ao Sr. Carlos Bento pela colaboração nas medidas ICP-OES e AAS

Ao Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo

À Professora Neide Maria Prato, à Doutoranda Maria Jordão e à Mestranda Cristiane Rodrigues, pela correção do português dos capítulos de minha Tese.

À Universidad Nacional de Ingeniería de Lima-Perú (UNI) pela sólida formação acadêmica

Ao professor Luis Cisneros pela oportunidade de estudar meu Mestrado em Perú

À minha professora Adalita Amaya pelas ensinanzas em meus primeiros anos

A meu professor de Matemáticas Leôncio Pumacayo

A Rodolfo Condori, Pedro Corpus, Jose Huanca, Aníbal Huaytan, Jose Luis Bringas, Meredits Gutierrez, Alex Flores, pela amizade e experiências vividas na UNI - Lima-Perú

A meus colegas de Engenharia Química Universidad Nacional de Ingeniería: Carlos Rojas, Milton Mejia, Fernando Vargas pela amizade e companheirismo.

A meus colegas de Mestrado na UNI Miguel Ponce e Juan Montes

Ao Dr. Fernando Zarzosa da UNMSM Lima-Perú

A meus colegas do Ensino médio no Colégio “Ricardo Palma”, Lima-Perú

Ao senhor Edgar Zárate e à senhora Alina Muñante da Empresa SGS-PERU, pela oportunidade fornecida.

A Christian Arévalo e Luis Espinoza do Grupo “INGENIO” na Empresa SGS-PERU

A meus colegas de trabalho Carlos Adrianzen, Karlo Mendoza, Manuel Velásquez, Omar Vasquez, Giancarlo Gonzáles, Julio Pretel, Jose Vásquez, Andrés Nano, Robert Duque, Oscar Aponte, Yovana Gonzales, Eddie Bobadilla.

À agencia CNPQ pela bolsa concedida

Às senhoras Lilia, Conceição e a professora Isabel do Instituto CICBEU

AGRADECIMENTOS POSTUMOS

A meus irmãos gêmeos Martin J. e Martin E. Elguera Ysnaga por me acompanhar sempre em espírito

A minha avó Petronila Valencia

A Elber e Hector Yupanqui Llanos

A meu professor Miguel Girano Sáenz

A meu colega Edgar Vargas Parhuana

Ao engenheiro Ramón Ragúz Zenner

Meu mais sincero agradecimento a todos vocês.

Lista de Abreviaturas

ORMOSIL	Silicato Organicamente Modificado
XRF	Fluorescência de Raios-X
EDXRF	Fluorescência de Raios-X na modalidade de Energia Dispersiva
WDXRF	Fluorescência de Raios-X na modalidade de Comprimento de Onda Dispersiva
μ XRF	Microfluorescência de Raios-X
TXRF	Fluorescência de Raios-X na modalidade de Reflexão Total
GIXRF	Fluorescência de Raios-X na modalidade de Ângulo Rasante
ICPOES	Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Acoplado Indutivamente
INAA	Ativação com Nêutrons- Metodo Instrumental
LIBS	Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Induzido por Laser
PDMSUr-HPW	Ormosils de Poli(dimetilsiloxano) e Hidroxiuretana contendo Fosfotungstatos
PI-ORM-HPW	Ormosils de Poli(imida) e Silicato (Sequisiloxanos) dopados com Fosfotungstato (PI-ORM-HPW)
AAS	Espectrometria de Absorção Atômica
CV	Coefficiente de Variação
Er	Exatidão relativa
ANOVA	Análise de Variância
XPS	Espectroscopia de Fotoelétrons
DRX	Difração de Raios-X
WAXS	Difratometria de Raios-X em Grande Ângulo
EXAFS	Absorção de Raios-X na região da estrutura fina
XANES	Absorção de Raios-X perto da borda
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
AFM	Microscopia de Força Atômica

Resumo

Os Ormosils pertencem aos sistemas nano-estruturados, apresentando uma grande diversidade de estruturas e permitindo o controle das propriedades dos materiais obtidos. Os Ormosils contribuem ao desenvolvimento de materiais multifuncionais pela sua estrutura flexível (matriz hospedeira), que permite a occlusão de diversas espécies (moleculares, iônicas), a qual pode ser ajustada pela mudança dos grupos funcionais dos silanos precursores. Os filmes dos Ormosils têm potencial aplicação em fitas dosimétricas, janelas inteligentes, selos antifraude, dispositivos fotônicos, filmes fotocatalíticos e dispositivos fotocromicos. Esta Tese abordou a determinação qualitativa, semiquantitativa e quantitativa dos filmes dos Ormosils (contendo nanopartículas de TiO_2 , ZnO e Fosfotungstatos ($[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{-3}$)) e aqueles constituídos por uma rede interpenetrante de sílica, sesquisiloxano e hidroxietano de poli(dimetilsiloxano) contendo Fosfotungstatos, com potencial aplicação em membranas para células combustíveis e na produção de janelas fotocromicas. Outro material analisado constituíram Ormosils ocluídos na matriz de Poli(imidas), com potencial aplicação no armazenamento de Hidrogênio, membranas para células combustíveis e revestimentos isolantes e anticorrosivos.

A quantificação e mapeamento dos elementos fotoativos são relevantes para a melhoria no desenvolvimento destes materiais, entretanto, esta não é uma tarefa trivial devido à natureza intrínseca destes materiais híbridos em que a fase orgânica e a inorgânica estão intimamente ligadas e devido à presença de um grande número de elementos químicos que muitas vezes interferem na análise. Desta forma, estes materiais híbridos se constituem em matrizes complexas de análise e há necessidade de se desenvolver e estudar métodos analíticos específicos. A fim de melhor compreender as propriedades fotocromicas, anticorrosivas e mecânicas destes materiais, é importante conhecer a distribuição dos silicatos e dos fosfotungstatos no interior dos filmes.

Os Estudos de Interferência da Autoabsorção da Fluorescência de Tungstênio pelos demais elementos nos filmes dos Ormosils, nos induziram a abordar a quantificação por XRF, não somente pelo ponto de vista atômico, senão complementar com a abordagem molecular. O Espalhamento Raman Ressonante de Raios-X mostrou-se igualmente importante para entender os fenômenos de interferência observados nestes sistemas complexos.

Foi possível identificar e detectar o dopante Ti na faixa de dezenas de mg.Kg^{-1} , mediante análises de Fluorescência de Raios-X em ângulo rasante (GIXRF) assistida por Radiação Síncrotron. De maneira complementar, análises de Microfluorescência de Raios-X (μXRF) assistida por Radiação Síncrotron possibilitaram conhecer a distribuição espacial do Titânio e Zinco nos Ormosils. Nestas análises XRF não se empregaram materiais certificados para validação, contudo foram preparados no nosso laboratório materiais de referência, com procedimento de preparo similar àquele das amostras; usando o método de semiquantificação baseado em Parâmetros Fundamentais. Os resultados de Fluorescência de Raios-X foram validados pelos resultados das análises por ICP-OES e Ativação por Nêutrons (INAA). Os diferentes métodos de análise empregados (μXRF , GIXRF, EDXRF, ICP-OES, AAS) foram efetivos em precisão e em exatidão na quantificação de Tungstênio e Zinco. Entretanto para o caso de Titânio, somente puderam se considerar os resultados de μXRF e ICP-OES. Portanto, serão necessários métodos analíticos adicionais para validar os resultados da concentração deste elemento nos Ormosils. ICP-OES e INAA demonstraram serem métodos de referência para os resultados XRF (Laboratório, Radiação Síncrotron) nossos materiais.

Palavras chave: Ormosils, Titânio, Zinco, Tungstênio, EDXRF, μXRF , GIXRF, ICP-OES e INAA.

Abstract

Organically modified silicates or Ormosil are nanostructured systems displaying a wide range of structures, which facilitates the control of properties of materials obtained from them. Ormosil contribute to the development of multifunctional materials because of their flexible structure (matrix host), which allow the occlusion of various species (ionic, molecular), can be adjusted by changing functional groups of precursor silanes. Ormosil films have potential for application to dosimetric tapes, smart windows, anti-fraud sealing, photonic devices, photocatalytic films, and photochromic devices. In this thesis was investigated qualitative, semi-quantitative and quantitative determination of Ormosil films (containing TiO_2 nanoparticles, ZnO and phosphotungstates ($[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$)) and those composed of an interpenetrating network of silica, sesquisiloxane, and polydimethylsiloxane hydroxyurethane containing phosphotungstate for use in fuel cell membranes, and production of photochromic windows. It also investigated Ormosil containing phosphotungstate occluded in a polyimide matrix with potential application to hydrogen storage, fuel cell membranes, and insulating and anti-corrosion coatings.

Quantification and mapping of photoactive elements are important to promote the development of these materials. However, these are not trivial tasks due to the intrinsic nature of these hybrid materials in which organic and inorganic phases are closely linked and the presence of a large number of chemicals elements interferes with the analysis. Since these hybrid materials constitute complex matrices to analyze, it is necessary to develop and examine specific analytical methods. In order to better understand the photochromic, anti-corrosive, and mechanical properties of these materials, it is important to identify the distribution of silicates and phosphotungstates inside the films.

Self-absorption interference studies of Tungsten X-Ray fluorescence by the others constituents in the Ormosil films led us to approach quantification by XRF, not only from the atomic perspective, but also to supplement with the molecular approach. X-Ray Resonant Raman Scattering (XRS) was equally important to explain interference phenomena observed in these complex systems.

It was possible to identify and detect Ti dopant in the range of tens of mg.Kg^{-1} by means of Grazing Incidence X-Ray Fluorescence (GIXRF) analysis assisted by Synchrotron Radiation. In addition, Microscopic X-ray Fluorescence analysis (μ -XRF) assisted by Synchrotron Radiation enabled the identification of spatial distributions of Titanium and Zinc within ormosils. Since these XRF analyses did not employ certified materials for validation, standards were prepared at our laboratory following a similar protocol to that used to prepare the samples. The semi-quantification method based on fundamental parameters was also used, which demonstrated be very useful and efficient. X-ray fluorescence results were validated by those obtained from Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP-OES) and Instrumental Neutron Activation Analysis (INAA). The different methods of analysis employed (μ -XRF GIXRF, EDXRF, ICP-OES, AAS) were effective regarding precision and accuracy in Tungsten and Zinc quantification. In the case of Titanium, however, only μ -XRF and ICP-OES results could be taken into account. Therefore, there is the need for additional analytical methods to validate concentration results for this element in ormosils. ICP-OES and INAA proved to be reference methods for results obtained through XRF (Laboratory and assisted by Synchrotron Radiation) for our materials.

Keywords: Ormosil; Titanium; Zinc; Tungsten; EDXRF; μ XRF; GIXRF; ICP-OES; INAA.

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	13
OBJETIVOS.....	16
CAPÍTULO 1- Revisão Histórica dos Raios-X e Fluorescência de Raios-X de laboratório e assistida por radiação Síncrotron.....	17
Introdução na Química Analítica.....	18
Revisão Histórica dos Raios-X.....	22
Revisão da Espectroscopia dos Raios-X.....	27
Revisão das Análises por Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva	58
Revisão da Fluorescência de Raios-X assistida por Radiação Síncrotron	63
Revisão das Análises por Microfluorescência de Raios-X assistida por Radiação Síncrotron	77
Revisão das Análises de Fluorescência de Raios-X em Reflexão Total e em Ângulo Rasante assistida por Radiação Síncrotron.....	82
CAPÍTULO 2- Estudos de Interferência na Fluorescência de Raios-X nos filmes dos Ormosils	94
Introdução.....	95
Parte Experimental.....	98
Discussão de Resultados	123
Conclusões.....	128
CAPÍTULO 3- Determinação Qualitativa, Semiquantitativa e Quantitativa nos Ormosils contendo Dióxido de Titânio e Fosfotungstos	130
Introdução.....	131
Parte Experimental.....	133
Estudo Comparativo.....	146
Discussão de Resultados	189
Conclusões.....	197
CAPÍTULO 4- Determinação Qualitativa, Semiquantitativa e Quantitativa nos Ormosils contendo Óxido de Zinco e Fosfotungstos	200
Introdução.....	201
Parte Experimental.....	203

Estudo Comparativo.....	231
Discussão de Resultados	242
Conclusões.....	247
CAPÍTULO 5- Determinação Qualitativa, Semiquantitativa e Quantitativa nos Ormosils de Poli(dimetilsiloxano) e Hidroxiuretana contendo Fosfotungstatos (PDMSUr-HPW).....	249
Introdução.....	250
Parte Experimental.....	260
Estudo Comparativo.....	288
Discussão de Resultados	295
Conclusões.....	299
CAPÍTULO 6- Determinação Qualitativa, Semiquantitativa e Quantitativa nos Ormosils de Poli(imida) e Silicato (Sequisiloxanos) dopados com Fosfotungstato (PI-ORM-HPW)	302
Introdução.....	303
Parte Experimental.....	306
Estudo Comparativo.....	340
Discussão de Resultados	345
Conclusões.....	352
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	355
APÊNDICES.....	366
ANEXOS	382

1. INTRODUÇÃO

Apresentação do problema de Estudo

Os sistemas nano-estruturados escolhidos para este projeto são silicatos organicamente modificados (Ormosils do inglês *Organic Modified Silicates*). Estes materiais híbridos, que no caso desta Tese, permitiram a oclusão de espécies fotoativas (nanopartículas de TiO_2 , ZnO e Fosfotungstatos ($[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{-3}$)). Os Ormosils pertencem aos sistemas nano-estruturados, apresentando uma grande diversidade de estruturas e permitindo o controle das propriedades dos materiais obtidos (Marcel Lahmani 2004, [101]). A vantagem dos Ormosils para o desenvolvimento de muitos materiais pode ser explicada pela sua estrutura ajustável. Estes Ormosils podem apresentar propriedades entre aquelas dos polímeros orgânicos e dos materiais inorgânicos, sendo que o método preferido para a preparação destes materiais é o processo Sol-Gel.

Em nosso grupo de pesquisa, foi mostrado que a associação de nanopartículas de Dióxido de Titânio (TiO_2) [1], [2] ou cátions divalentes [3], [4] nos Ormosils com o corante fotocromico Fosfotungstato proporciona um aumento da resposta fotocromica, tornando esta formulação mais atraente para o seu uso. Como exemplo, se tem as fitas dosimétricas produzidas com sensibilidade similar aos diferentes fototipos de pele, bem como janelas inteligentes, lentes e espelhos fotocromicos. Entretanto, ainda não se conseguiu a quantificação do Titânio, possivelmente porque este elemento (presente como TiO_2) está em baixa concentração (dezenas de mg.Kg^{-1}) e heterogeneamente distribuído. A natureza complexa destas matrizes torna muitas vezes o trabalho de abertura de amostra com ácidos (HNO_3 , HClO_4 , H_2SO_4 , HF , HCl) complicado e demorado. Portanto, seria interessante desenvolver uma metodologia de análise de elementos minoritários e majoritários destes Ormosils, com o mínimo preparo de amostra, com o intuito de analisar “in situ” estes materiais e de forma que possamos correlacionar sua composição com suas propriedades.

Neste sentido a Fluorescência de Raios-X (XRF do inglês *X-ray Fluorescence*) é uma espectroscopia que surge como uma alternativa interessante para nossos materiais. Além da pouca ou nenhuma necessidade de preparo de amostra, outra

característica desta espectroscopia é que ela possui uma profundidade de análise (a qual vai depender da composição da matriz) na faixa de 10-100 μ m. E esta última permite uma análise representativa da amostra, desde que não haja segregação de fases na superfície nem na espessura, ou seja, que não exista uma distribuição heterogênea dos elementos na superfície nem ao longo da profundidade das amostras. Quanto menor for a densidade do material e maior a energia do feixe de Raios-X incidente, maior será a profundidade de análise atingida e mais representativos serão os resultados da composição média dos elementos na amostra como um todo.

Ao longo dos anos, os métodos de análise por XRF assistidos por Luz Síncrotron têm sido introduzidos. Portanto, para esta Tese foram realizados conjuntos de medidas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). Os métodos de Microfluorescência de Raios-X (μ XRF) assistidos por radiação Síncrotron oferecem a possibilidade de análise multi-elementar não destrutiva para concentrações em níveis de traços. Usando a radiação emitida pelo anel de armazenamento no laboratório Síncrotron, os limites de detecção na faixa de sub-mg.Kg⁻¹ podem ser alcançados ^[10].

Uma grande desvantagem da Fluorescência de Raios-X é o chamado Efeito de Matriz. Este efeito engloba efeitos de interferência do tipo espalhamento e absorção de Raios-X emitidos pela amostra. E para eliminar estes efeitos se recomenda que as amostras sejam fundidas com Borato de Lítio, formando um vidro que dispersa de maneira homogênea os elementos da amostra a ser analisada. Muito embora esta metodologia de abertura de amostra seja muito difundida, ela não é universal. Amostras contendo ácidos de tungstato, por exemplo, costumam reagir sob o calor na fusão e destruir os cadinhos comumente usados. Portanto, o método de formar um vidro via fusão, para homogeneizar a distribuição elementar e eliminar os efeitos de matriz para viabilizar as análises por XRF, não pode ser aplicado aos materiais contendo estes ácidos.

Desta forma, é necessário desenvolver um novo método ou preparo de amostra para satisfazer as condições necessárias, no intuito de desenvolver uma metodologia de análise baseada em XRF com o espectrômetro de bancada. Paralelamente, apresentar-se-á a potencialidade da Fluorescência de Raios X com o uso de radiação Síncrotron para aprimorar as condições de leitura com o espectrômetro XRF de laboratório, bem como realizar mapeamentos bidimensionais elementares da

concentração dos elementos no volume dos Ormosils¹. Tendo este objetivo em mente, esta Tese de Doutorado visa apresentar uma metodologia de análise quantitativa por Espectrometria de Fluorescência de Raios-X com detecção dispersiva em energia usando duas fontes distintas, a tradicional fonte de tubo de emissão de Raios-X e a da radiação Síncrotron.

Complementou-se, ainda, esta abordagem dos métodos XRF mediante o uso do método de semiquantificação baseado em Parâmetros Fundamentais, o qual considera os parâmetros físicos e geométricos nas medidas por Fluorescência de Raios-X, para tentar corrigir os efeitos de matriz (autoabsorção e Fluorescência secundária).

Além dos filmes dos Ormosils contendo nanopartículas de TiO₂, ZnO e Fosfotungstatos ([PW₁₂O₄₀]⁻³); foram também analisados os Ormosils constituídos por uma rede interpenetrante de sílica, sesquisiloxano e hidroxietiluretano de poli(dimetilsiloxano) contendo Fosfotungstatos, com potencial aplicação em membranas para células combustíveis e na produção de janelas fotocromáticas [5], [6]. Outro material analisado constituíram os Ormosils ocluídos na matriz de Poli(imidas), com potencial aplicação no armazenamento de Hidrogênio, membranas para células combustíveis e revestimentos isolantes e anticorrosivos [7].

Embora este projeto seja de Química Analítica Avançada, não há como referenciá-lo com um material certificado, pelo que teve que se preparar nosso laboratório materiais de referência, seguindo o procedimento de preparo similar que as amostras, com quantidades conhecidas dos elementos que desejamos analisar. A estratégia para fazer uma estimativa de validação dos resultados XRF, vai ser mediante a comparação destes com os obtidos por métodos analíticos independentes (dois, como mínimo), para obter um apropriado grau de confiabilidade. Neste sentido, os resultados XRF serão comparados com os obtidos pela Espectrometria de Emissão Óptica de Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES do inglês *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*) e por Ativação com Nêutrons-Método Instrumental (INAA do inglês *Instrumental Neutron Activation Analysis*).

---

¹ Nota-se que um mapeamento elementar pode ser obtido por Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios-X (XPS) ou com Microsonda de Emissão de Raios X acoplada a um Microscópio Eletrônico de varredura (SEM-EDX). Entretanto, no primeiro caso a profundidade de análise não ultrapassa os 1000nm, enquanto que no segundo, a área que pode ser analisada da amostra está limitada a alguns micrometros. Na μ XRF analisam-se comumente áreas de dezenas a centenas de micrómetros, sendo os resultados mais representativos da composição média dos elementos.

2. OBJETIVOS

Objetivos Gerais

- 1.** Estudar os efeitos de matriz, em especial a autoabsorção da Fluorescência de Raios-X de Tungstênio (W), na modalidade de energia dispersiva (EDXRF) usando um espectrômetro de bancada, nos filmes dos Ormosils contendo Fosfotungstatos.

- 2.** Realizar análises por Fluorescência de Raios-X (XRF) assistida por Luz Síncrotron em duas modalidades:
  - 2.1.** Microfluorescência de Raios-X (μ XRF)
  - 2.2.** Reflexão Total e Ângulo Rasante (TXRF/GIXRF)

Para desenvolver determinações qualitativas e semiquantitativas nos seguintes sistemas nanoestruturados: Ormosils contendo Fosfotungstatos dopados com TiO_2 e ZnO ; Ormosils formados por uma rede interpenetrante de Sílica, Sesquisiloxano e Hidroxiuretana de Poli(dimetilsiloxano); e Ormosils de Poli(imida) e Silicato (Sesquisiloxanos) dopados ou não com Fosfotungstatos.

- 3.** Realizar uma estimativa de validação analítica dos resultados XRF (exatidão e precisão), mediante o Estudo Comparativo com os resultados obtidos pelos métodos analíticos ICP-OES e INAA, nos seguintes sistemas nanoestruturados:
  - 3.1.** Determinação de Titânio (Ti) e Tungstênio (W) nos Ormosils contendo Fosfotungstatos dopados com TiO_2 .
  - 3.2.** Determinação de Zinco (Zn) e Tungstênio (W) nos Ormosils contendo Fosfotungstatos dopados com ZnO .
  - 3.3.** Determinação de Tungstênio (W) nos Ormosils formados por uma rede interpenetrante de Sílica, Sesquisiloxano e Hidroxiuretana de Poli(dimetilsiloxano) contendo Fosfotungstatos.
  - 3.4.** Determinação de Silício (Si) e Tungstênio (W) nos Ormosils de Poli(imida) e Silicato (Sesquisiloxanos) dopados ou não com Fosfotungstatos.

CAPÍTULO 1- Revisão Histórica dos Raios-X e da Fluorescência de Raios-X de Laboratório e assistida por Radiação Síncrotron

Fonte: Adaptado de MOSELEY, H. **High Frequency Spectra of Elements Part II.**
Nature, vol.80, p.703 Mar. 1914.

Introdução da Química Analítica

A química analítica é a parte da química que estuda os princípios e métodos da análise química. Seu objetivo, na prática, consiste na determinação da composição química das substâncias. Primeiro, determina qualitativamente a composição da substância, identificando quais elementos, grupo(s) de elementos ou íons, estão presentes nela, para começar a determinar quantitativamente os componentes identificados. A determinação qualitativa antecede a determinação quantitativa no geral. Algumas vezes é preciso realizar a determinação qualitativa de um componente em uma substância cuja composição é conhecida; isto porque somente sabendo que outros elementos ou íons estão presentes (que podem gerar interferência), pode-se escolher o método mais apropriado para quantificar. Em contrapartida, mediante a determinação qualitativa é possível ter uma noção de se o componente analisado está presente em alta concentração ou no nível de traços [24].

A química analítica tem grande importância tanto na teoria como na prática, apresentando um conjunto de métodos de análise das substâncias e de suas transformações, tendo aplicações na mineralogia, geologia, fisiologia, microbiologia, medicina, agronomia e na indústria (alimentos, cimento, petróleo, plásticos, semicondutores e outras). A análise química tem um alto valor na economia de um país, pois permite o controle da produção na indústria, como também o estudo de solos, fertilizantes, produtos agrícolas e matérias primas [24].

Os métodos na química analítica podem ser classificados como: químicos, físicos e físico-químicos. Nos métodos químicos, o elemento ou íon que se quer determinar é transformado em um composto que possua uma determinada característica que facilite sua identificação. Esta transformação se denomina reação analítica e a substância que a origina, o reagente [24]. Por exemplo: a determinação qualitativa dos íons Ni^{2+} com a Dimetilglioxima (o reagente).

Segundo a quantidade da substância que se usa nas reações analíticas, os métodos químicos podem se classificar como: macro, semimicro, micro e ultramicrométodos. Na macroanálise empregam-se de 0,5-1g de massa e 20-50ml de

solução. Na microanálise se empregam quantidades 100 vezes menores que na macroanálise. A semimicroanálise ocupa uma posição intermediária entre a macro e microanálise. A quantidade empregada está na faixa de 1/20-1/25 da utilizada na macroanálise. Na ultramicroanálise se empregam quantidades menores que 1mg ^[24].

Os métodos físicos baseiam-se na medição de um parâmetro do sistema a analisar, sendo esta função da composição. Nesta classificação têm-se: os métodos espectrais e os métodos luminescentes. No método espectral, se estuda o espectro da luz emitida ao expor uma substância na chama, arco elétrico, centelha e outras. Se o espectro obtido apresenta as linhas características dos elementos dados, é confirmada a presença destes na amostra analisada e segundo as intensidades luminosas destas linhas é determinada a composição dos elementos em questão. Este método possui uma alta sensibilidade (10^{-6} - 10^{-8} g), pois necessita de um tempo curto e de pequenas quantidades da amostra a analisar. Nos métodos luminescentes (fluorimétricos) observa-se a excitação luminosa (luminescência), provocada comumente nas moléculas da substância estudada sob a ação da radiação ultravioleta ou corpuscular (por exemplo, os raios catódicos). A cor e a intensidade da luminescência são critérios analíticos que permitem a determinação qualitativa e quantitativa de diversas substâncias. Este método é mais sensível (10^{-10} g) do que o método espectral, tendo aplicação na análise de compostos orgânicos e minerais, na agricultura, na biologia, na medicina, para classificar cristais, entre outras ^[24].

Dos métodos físico-químicos utilizados na análise qualitativa, podem-se mencionar os métodos colorimétricos, os quais estão baseados na dependência existente entre a coloração de uma solução e a concentração (dos íons ou das moléculas) de uma substância. Outro tipo destes métodos é o método cromatográfico, que permite separar os diferentes componentes de um composto, quando este passa através de uma coluna de adsorção ^[24].

Como não é sempre possível estabelecer limites estritos entre os métodos físicos e físico-químicos, com frequência se lhes denomina “métodos instrumentais”, pois se precisam de instrumentos que permitam medir com uma alta precisão as magnitudes de determinados parâmetros, que caracterizam as propriedades da substância em questão ^[24].

Revisão Histórica da Química Analítica

As origens da química analítica se fundamentaram na “arte da proveta”, que consistia na determinação da pureza (lei) dos metais preciosos: o Ouro e a Prata. A química analítica como matéria científica se desenvolveu em meados do século XVII, quando Robert Boyle (1627-1691) introduziu o conceito dos elementos químicos como componentes indivisíveis quimicamente das substâncias complexas. Ele sistematizou todas as reações qualitativas conhecidas nesse tempo, e propôs uma série de novas reações, sendo estas últimas baseadas nas análises por via úmida. Em particular, utilizava a tintura do tornassol e outras substâncias corantes, de origem vegetal, como “indicadores” para identificar os ácidos e as bases ^[24].

O desenvolvimento da determinação qualitativa baseou-se no método de separação de cátions de uma solução, proposto no século XVIII por Bergmann (1735-1784). No século XIX, muitos químicos se ocuparam do aperfeiçoamento deste método, em especial K. Frenesius (1818-1897) ^[24].

Outro método aplicado na determinação qualitativa, o microcristalográfico, teve sua origem na Rússia, no século XVIII, nos trabalhos de T. Lovitz (1757-1804) e M. Lomonósov (1711-1765). Entre outros dos aportes de Lovitz foi a descoberta do fenômeno da adsorção, que teve aplicação no método cromatográfico de análise proposto pelo russo M. Tsvet (1872-1919) ^[24].

Lomonósov é considerado como o fundador da determinação quantitativa como matéria científica. Utilizou, pela primeira vez, a pesada sistemática das substâncias antes e depois de formar parte de uma reação química. No ano de 1756, ele confirmou experimentalmente o “princípio da conservação da matéria”. Uma participação importantíssima representaram os trabalhos do químico francês Antoine Lavoisier (1743-1794), quem foi o fundador da “química antiflogística”, baseada na teoria da combustão com o Oxigênio. Lavoisier estabeleceu pela primeira vez a composição quantitativa do ar, da água e de várias substâncias inorgânicas e orgânicas ^[24].

A aplicação dos métodos de determinação quantitativa levou à descoberta, no princípio do século XIX, das leis da estequiometria (proporções definidas e proporções múltiplas). Os trabalhos do químico inglês John Dalton (1766-1844) sobre a teoria atômica confirmaram estas leis. A introdução desta teoria estimulou os desenvolvimentos na determinação quantitativa, pois surgiu a necessidade de determinar as massas atômicas dos elementos com a maior precisão possível. Enormes méritos neste campo pertencem ao químico sueco J. Berzelius (1779-1848), pois foi quem determinou com boa precisão as massas atômicas de 45 elementos, elaborando novos métodos de cálculo quantitativos e aperfeiçoando os já existentes nessa época. Em particular, ele elaborou o método de análise elementar nos compostos orgânicos, o qual foi depois melhorado por J. Liebig (1803-1873) e outros científicos^[24].

Entre os anos 1824-1848, Joseph Louis Gay Lussac (1778-1850) elaborou o método volumétrico do título na determinação quantitativa^[24].

Em 1859, Robert Bunsen (1811-1899) e Gustav Kirchhoff (1824-1887) elaboraram o método de análise espectral, importantíssimo na determinação qualitativa e quantitativa. Nesse século também se desenvolveu a análise eletrogravimétrica^[24].

O desenvolvimento da química analítica nos séculos XIX e XX esteve relacionado com os avanços na química inorgânica e orgânica, como também na física. Cabe destacar o sistema periódico dos elementos químicos elaborado em 1869 por Dmitri Mendeléiev (1834-1907), no qual os elementos estão organizados de acordo com sua massa atômica. Este sistema foi depois substituído em função da Lei de Moselei, que estabelece a periodicidade dos elementos em função do Número Atômico (Z). O desenvolvimento da química orgânica levou à síntese de compostos, que foram utilizados na identificação de diversos íons, por exemplo, a Dimetilglioxima (reagente de Chugáev) na identificação dos íons de Níquel Ni^{2+} . O desenvolvimento da química física contribuiu também consideravelmente à química analítica. A teoria da dissociação eletrolítica foi proposta em 1887 por S. Arrhenius (1859-1927), a qual foi aplicada conjuntamente com a “Lei da Ação das Massas” proposta por W. Ostwald (1853-1932). O químico alemão W. Nernst (1864-1941) estabeleceu a regra do produto da solubilidade e elaborou a teoria dos elementos galvânicos^[24].

Revisão Histórica dos Raios-X

Fundamentos dos Raios-X.

Em 1895, Wilhelm Conrad Röntgen, repetindo os experimentos feitos por Hertz e Lenard nos anos 1888-1892 com os raios catódicos, utilizou os mesmos aparelhos usados por esses pesquisadores: o tubo de Lenard, a pantalha fluorescente e a chapa fotográfica. Seguindo a sugestão de Lenard cobriu o tubo deste com cartolina preta e observou a fluorescência dos raios catódicos que passavam desde a janela do tubo até uma pantalha. Em um ambiente totalmente desprovido de luz, a corrente de alta tensão passou através do tubo e foi observada a fluorescência dos cristais de Platinacianeto de Bário $\text{Ba}[\text{Pt}(\text{CN})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$, na proximidade do tubo. Esta observação foi feita numa Sexta-feira, 08 de Novembro de 1895^{2,3}.

Röntgen deu prosseguimento aos experimentos, determinando se o fenômeno observado tinha sido causado pelos raios catódicos, colocando a pantalha com cristais de Platinacianeto de Bário a uma maior distância do tubo. Porém, a misteriosa fluorescência persistiu e foi denominada como sendo raios catódicos de alta energia ou uma nova classe de raios “os Raios-X”. Após ver que os raios percorriam longas distâncias no ar, foram colocados materiais de grande densidade entre o tubo e a pantalha. Primeiramente foi feita uma tentativa, interpondo um livro. Entretanto, a fluorescência persistiu, mas em uma menor intensidade. Após isto, ele substituiu o livro por materiais como os metais, observando que a radiação era atenuada em diferentes graus, sendo a Platina (Pt) e o Chumbo (Pb) os únicos metais que a detinham completamente. Röntgen substituiu então, estes metais com sua própria mão, observando na pantalha a sombra densa dos ossos, delineada pelas partes brandas, o que foi um grande avanço para a medicina [36, 51].

No dia 22 de Dezembro de 1895, ele realizou a famosa radiografia da mão esquerda de sua esposa Bertha. E no dia 28 de Dezembro de 1895 enviou seu primeiro reporte à Sociedade Física Médica de Würzburg apresentando as propriedades dos Raios-X:

1)Os Raios-X são invisíveis ao olho humano, não podem ser concentrados pelas lentes, e viajam em linha reta;

2)Podem atravessar distintas substâncias com diferentes graus de absorção, sendo que o Pb e o Pt absorvem completamente;

---

² Röntgen, Wilhelm Conrad. **On a New Kind of Rays**. Würzburg Physical and Medical Society, 1895

³ BUZZI, A. **El descubrimiento de los Rayos X**. http://www.sar.org.ar/web/docs/dayrad/hisotria_radiologia.pdf.

3) Investigou o problema da refração dos Raios-X, utilizando prismas de mica contendo água ou bisulfeto de carbono (CS_2);

4) Determinou que os corpos se comportam ante os Raios-X como os meios turvos fazem frente à luz, considerando que estes raios têm a mesma velocidade em todas as substâncias;

5) O ar absorve uma menor fração dos Raios-X do que dos raios catódicos;

6) Uma característica dos raios catódicos é que são desviados pelo campo magnético, o que não foi observado no caso dos Raios-X.

7) Foi realizada também a importante observação de que os Raios-X procedem do ponto de onde os raios catódicos incidem na parede do tubo de vidro, e que esta produção de Raios-X não ocorre somente no vidro, mas também no Alumínio. Por este trabalho com os Raios-X, Röntgen recebeu em 1901 o primeiro Prêmio Nobel em Física ^[36, 51].

Medidas de absorção realizadas por **Barkla** (1911) revelaram a existência de linhas características de emissão de Raios-X, antes que os comprimentos de onda destas puderam ser medidos. Ainda que Barkla tivesse recebido o Prêmio Nobel no ano de 1917 por seu descobrimento, o primeiro indício da existência de linhas características foi encontrado nos documentos de Röntgen, quem encontrou dificuldade em concluir que os Raios-X não são regularmente refletidos pelos pós e outros corpos. Barkla, interessado principalmente no espalhamento de Raios-X, descobriu os Raios-X característicos e o primeiro cálculo do que agora denominamos como Número Atômico (Z) [19]. A explicação de **Compton** (1923) sobre o espalhamento modificado, em termos de Raios-X como corpúsculos, foi uma descoberta excepcional da física moderna, porque muitas das propriedades dos Raios-X são características das ondas ^[19].

Moseley (1913) fotografou espectros característicos de 38 elementos que serviram como alvos dos Raios-X. Em seus dois documentos (1913, 1914), ele não somente descobriu a estrutura dos espectros das linhas **K** e **L**, também estabeleceu que o Número Atômico é mais fundamental que a massa atômica. Moseley encontrou que cada espectro das linhas **K** de Barkla continha duas linhas (K_α e K_β) e, que, o espectro das linhas **L** de Barkla era mais complexo. As curvas que mostram a correlação entre a variação no comprimento de onda em função do Número Atômico (Z) são base da determinação qualitativa e quantitativa por Raios-X ^{[19], [20]}.

Siegbahn (1931) mostrou que os espectros correspondentes às linhas **M**, **N** e **O** existem e são mais complexos do que o espectro das linhas **L** ^[19].

Teoria elementar do espectro de Raios-X

Esta teoria se fundamenta nos trabalhos de Moseley (1913-1914), a qual foi acrescentada por Kossel. Na época em que os experimentos de Moseley foram realizados, o modelo nuclear do átomo tinha sido experimentalmente estabelecido pelo trabalho de Rutherford (1911) e, a interpretação teórica do átomo de Bohr tinha aparecido. Estes trabalhos constituíram o suporte da teoria do espectro de Raios-X. Esta teoria, por sua vez, considera que o espectro de Raios-X é independente da combinação química ^[21]. Considerando este fato, e fundamentando-se nas grandes energias produzidas (valor intermediário entre as faixas correspondentes aos espectros ópticos e aos raios-gamma), leva-se a postular que os Raios-X provêm dos elétrons mais profundos do átomo⁴.

A interpretação dos fenômenos que acontecem na excitação e na absorção dos Raios-X introduz conceitos de grande importância, e o mais ressaltante provavelmente é que somente um número limitado de elétrons pode existir no átomo, e que estes estão caracterizados pelo mesmo número quântico total (n). A excitação de uma linha de Raios-X pelo impacto dos raios catódicos deve cair através de uma diferença de potencial, maior que aquela calculada a partir da equação de Einstein, correspondente ao comprimento de onda da linha. Os elétrons incidentes devem ter a suficiente energia para poder ejetar um elétron da capa **K** e depositar este em outra capa, incompleta ou vazia, ou removê-lo até o infinito. Após a remoção de um elétron da capa **K**, a linha K_α pode ser emitida como o resultado da transferência de um elétron da capa **L** à capa **K** e, subsequentemente, uma linha da série **L** pode resultar da transferência de um elétron da capa **M** à capa **L**. Desta forma, a transferência de elétrons dão lugar às linhas de Raios-X, as quais acontecem nos átomos ionizados. Aplicando estes princípios ao espectro de Raios-X, obtemos o fundamento da espectroscopia que estabelece: "Para cada espectro, existe um conjunto de termos, pequeno em número em comparação com o número de linhas, tal que as frequências das linhas são o resultado das diferenças entre os termos" ^[21].

---

⁴ COMPTON, A.; ALLISON, S. **X-Rays in Theory and Experiment**. 1967, p.662, 663, 669 [21].

A Fluorescência de Raios-X (XRF) está baseada na irradiação da amostra pelo feixe primário de Raios-X. Os átomos individuais excitados emitem Raios-X secundários, que podem ser detectados e registrados em um espectro^[54].

As linhas espectrais, ou picos desse espectro, são característicos dos átomos individuais dos elementos presentes na amostra, de forma que por uma apropriada interpretação do espectro, a amostra pode ser analisada.

Figura 1.1-Primeira Etapa para gerar a Fluorescência de Raios-X: Rejeição de um elétron da capa K.

Fonte: Autoria própria.

Figura 1.2-Segunda Etapa para gerar Fluorescência de Raios-X: Preenchimento da vacância deixada na capa K por um elétron da capa L.

Fonte: Autoria própria.

Interação dos Raios-X com a matéria

Quando os Raios-X passam através da matéria, estes interagem com os elétrons contidos nos átomos da matéria. Como resultado desta interação, gera-se um fotoelétron, e um átomo com uma vacância em uma de suas capas mais internas (efeito fotoelétrico). A continuação natural do efeito fotoelétrico é o preenchimento das vacâncias nas capas interiores pelos elétrons das capas exteriores. A energia liberada, neste caso, é emitida em forma de quantos de radiação eletromagnética (Raios-X característicos) ou, é transmitida a um dos elétrons periféricos, que pode escapar do átomo (Efeito Auger). Este último efeito se manifesta especialmente nos casos em que as transições eletrônicas estão proibidas, produzindo-se átomos duplamente ionizados. Outro fenômeno muito importante é a atenuação que se compõe da absorção e o espalhamento dos Raios-X⁵.

A absorção é regida pela Lei de Lamber, a qual dita que a probabilidade de interação entre os Raios-X e a matéria será maior, quanto maior for a espessura que o feixe atravessa. A dependência exponencial na Lei de Lamber se deve ao caráter probabilístico da interação, que é uma característica da mecânica quântica. O espalhamento (σ) altera seu caráter de dependência da relação entre a energia dos quantos e a energia de ligação dos elétrons no átomo. No espalhamento de elétrons fortemente ligados (espalhamento Rayleigh (σ^R)), a radiação espalhada tem a mesma frequência que a radiação incidente, pelo que se diz que é coerente em frequência com ela. Se o comprimento de onda da radiação incidente é grande, o espalhamento em todos os elétrons se produz em coincidência de fase, de tal forma que a intensidade é proporcional a Z^2 , sendo Z o Número Atômico do elemento [28].

No espalhamento de elétrons fracamente ligados (espalhamento Compton (σ^C)), a radiação espalhada não tem a mesma frequência que a radiação incidente. Neste caso, esse efeito se produz em diferentes átomos e nos diversos elétrons em um mesmo átomo, independentemente, de tal forma que a intensidade é proporcional a Z . O espalhamento total é o resultado da somatória dos espalhamentos Rayleigh e Compton: $\sigma = \sigma^R + \sigma^C$. Quando a energia dos Raios-X é menor que 1 MeV, somente é possível um processo de absorção, o fotoelétrico. A absorção fotoelétrica consiste em um fóton cedendo sua energia a um elétron do átomo, sendo este processo mais eficaz quanto

---

⁵ Goldin, L.; Nóvikova, G. Introducción a la Física Cuántica. Traducción del ruso al español por el ingeniero Antonio Molina García. Moscú: Editorial Mir, 1988, p.150-170 [28].

mais pesado for o átomo. O fator atômico de absorção fotoelétrica (τ) se aproxima a: $\tau = Z^4 \omega^{-3}$, sendo Z o Número Atômico do elemento e ω a frequência da radiação incidente. Quando a energia dos Raios-X é maior que 1 MeV acontece a produção de pares, mas esta não é considerada para Fluorescência de Raios-X ^[28].

Figura 1.3- Processos de Interação dos Raios-X com a matéria.

Fonte: Adaptado de NAKAI, I. **X-ray Fluorescence**. http://cheiron2008.spring8.or.jp/lec_text/Oct.5/2008_I.Nakai.pdf. [54].

Revisão Histórica da Espectroscopia por Raios-X

No ano 1895 W.C. Röntgen trabalhando com o tubo de raios catódicos, descobriu o que até esse momento era uma radiação invisível, a qual ocorria junto com estes raios. Pela natureza desconhecida desta nova radiação ele a denominou Raios-X. ^{[20] 6}.

No ano 1896 Winkleman e Straubel atravessaram uma chapa fotográfica com um feixe policromático de Raios-X, interpondo a Fluorita (CaF_2) no lado da emulsão fotográfica; revelando que este mineral muda o comprimento de onda destes raios ^{[19] 7}.

Nos primeiros anos da década de 1900, Thomas Edison desenvolveu o primeiro Fluoroscópio para exames médicas. Ele usou telas recobertas de Platinacianeto de Bário ($\text{Ba}[\text{Pt}(\text{CN})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$), as quais foram depois substituídas pelo Tungstato de Cálcio (CaWO_4) ^[19].

⁶ MÜLLER, R. O. (1972). SPECTROCHEMICAL ANALYSIS BY X-RAY FLUORESCENCE. NEW YORK: PLENUM PRESS.

⁷ LIEBHAFSKY, H. (1960). X-RAY ABSORPTION AND EMISSION IN ANALYTICAL CHEMISTRY. SPECTROCHEMICAL ANALYSIS WITH X-RAYS. NEW YORK: JOHN WILEY & SONS.

Nos finais da década de 1900, o cientista Britânico Charles Barkla, direcionou os experimentos com os Raios-X ao estudo do espalhamento. Seu trabalho consistia em correlacionar os Raios-X e a massa atômica ^[20].

No ano 1912 Manne Siegbahn começou seus estudos sobre a espectroscopia de Raios-X na Universidade de Upsala na Suécia. Seu trabalho levou à notação das linhas espectrais, que fundamentaram a nomenclatura desta espectroscopia ^[20].

No ano 1912, M. Laue, M. Friederich e P. Knipping fizeram o descobrimento da interferência dos Raios-X, a qual acontece quando estes raios são espalhados pela estrutura tridimensional de um cristal. Seus experimentos revelaram que os Raios-X são ondas eletromagnéticas com comprimento de onda de 10^{-8}cm ^[20].

No ano 1913, W.H. e W.L. Bragg usaram radiação monocromática de Raios-X, para estudar a Difração por cristais. Eles foram os pioneiros da Espectroscopia de Emissão de Raios-X. Eles mediram comprimentos de onda com grande precisão, usando elétrons de alta energia como fonte de excitação; e também fizeram grades de difração de vidro para seus espectrômetros ^[20].

No ano 1913 Bohr publicou dois documentos sobre a constituição dos átomos e moléculas. As linhas espectrais foram interpretadas como transições eletrônicas entre os diversos níveis de energia do campo elétrico gerado ao redor do núcleo. Estas transições foram documentadas numericamente para os elementos leves ^[20].

Nos anos 1913 e 1914, H.G. Moseley levou a espectroscopia de Raios-X um passo adiante, reorganizando o sistema periódico em função ao Número Atômico em vez da Massa Atômica. Ele fez um estudo sistemático do espectro de Raios-X dos elementos desde o Cálcio até o Zinco. Moseley encontrou que o espectro do latão, continha os espectros dos elementos Cobre e Zinco, demonstrando que a composição de uma substância pode determinar-se em forma exata, pelos espectros de Raios-X. Ele também mostrou que, a raiz quadrada da frequência de emissão das linhas é proporcional à carga do núcleo ^[20].

No ano 1923 Coaster e Hevesy, sobre a base dos espectros de Raios-X, descobriram o elemento Háfnio ($Z=72$) em minerais de Zircônio (ZrSiO_4) ^[20].

No ano 1925 Noddack, Tacke e Berg fizeram a descoberta do elemento Rênio ($Z=75$), no nível de traços, em concentrados de Coulombita ($[(Fe, Mn)Nb_2O_6]$) [20].

No ano 1927 Jönsson na Suécia foi o primeiro que teve sucesso em medir com os contadores Geiger os espectros de Raios-X [16]⁸.

No ano 1928 Glocker e Schreiber usaram o método de excitação com tubos de Raios-X, deste modo foram os primeiros em introduzir este método, o qual no presente é denominado como Fluorescência de Raios-X [20].

Em 1930 Eddy e Laby mediram elementos traço em concentrações de $mg.Kg^{-1}$ em ligas metálicas nos espectrômetros de Raios-X com contadores Geiger [16].

Os inícios das análises químicas baseadas em Fluorescência de Raios-X se remontam à década de 1930. Von Hevesy no ano 1932 mencionou a possibilidade de introduzir na química analítica, as descobertas feitas por Röntgen e Moseley [18]⁹.

Isto foi realizado na década de 1940 com o surgimento dos geradores de Raios-X e a construção dos espectrômetros contendo cristais analisadores, o qual foi possível pela descoberta da Difração de Raios-X pelos cristais. Este método de análise por Comprimento de Onda Dispersiva (WDXRF do inglês *Wave Dispersive X-Ray Fluorescence*) teve diversas vantagens, mas também algumas desvantagens, sendo a mais importante, o alto custo do equipamento. Além disso, estes espectrômetros requerem de sistemas de esfriamento, proteção para o tubo de Raios-X e a alta potência elétrica, necessária para sua operação. O desenvolvimento da detecção na Espectrometria de Raios-X ocorreu após da Segunda Guerra Mundial, especialmente nos Estados Unidos. Nos finais da década de 1940, foram desenvolvidos os detectores de contagem proporcional e de cintilação [18].

---

⁸ JENKINS, R. (1999). X-RAY FLUORESCENCE SPECTROMETRY. CHEMICAL ANALYSIS VOLUME 152. NEW YORK: JOHN WILEY & SONS.

⁹ DZIUNIKOWSKI, B. (1989). ENERGY DISPERSIVE X-RAY FLUORESCENCE ANALYSIS. COMPREHENSIVE ANALYTICAL CHEMISTRY VOLUME XXIV. WARSZAWA: ELSEVIER.

Na década de 1950 outras ideias foram desenvolvidas como, por exemplo, a substituição dos tubos por radioisótopos como fonte de Raios-X (Lévêque, Martinelli, Chauvin, *Primeira Conferência das Nações Unidas sobre o uso pacífico da Energia Atômica, Genebra, 1955*), e os espectrômetros de difração pelos espectrômetros usando instrumentação eletrônica, baseada nos analisadores da altura do pulso, constituindo o método de análise por Energia Dispersiva (EDXRF do inglês *Energy Dispersive X-Ray Fluorescence*). Pode ser dito que a Espectroscopia moderna de Raios-X começou nesta década, quando trabalhos sobre as ligas de Háfênio (Hf)/Zircônio (Zr), Tântalo (Ta)/Nióbio(Nb), como também sobre os reatores que usam Urânio(U)/Tório(Th)/Plutônio(Pu) como combustíveis, requereram novos e mais exatos métodos analíticos ^[18].

Na década de 1960 a maioria de trabalhos orientados à construção de fontes de radioisótopos foi feita na Inglaterra. Nos meados desta década houve o surgimento dos detectores de estado sólido (SSD, do inglês *Solid State Detector*). O desenvolvimento do método com radioisótopos, conjuntamente com o progresso na miniaturização dos circuitos eletrônicos levaram a construção de espectrômetros portáteis, capazes de realizar análises no campo. O primeiro destes espectrômetros esteve disponível comercialmente na Inglaterra em 1964 (*Hilger and Watts Ltd*) ^[28].

No final da década de 1960 e na década de 1970, marcaram a chegada dos espectrômetros de energia dispersiva (EDXRF). O detector SSD, originalmente desenhado como sensor para radiação nuclear, foi útil para analisar Raios-X de baixa energia ^[16].

Introdução Fluorescência de Raios-X (XRF)

Os Raios-X constituem a faixa do espectro eletromagnético compreendida entre 0,1-200Å (0,01-20nm). Mas apenas uma parte desta é coberta pela Espectrometria de Raios-X (0,2-20 Å ou 0,02-2nm), que é referida como a região analítica de Raios-X. Em menores comprimentos de onda que essa região é complicado a excitação, como também dispersar ou separar. Em comprimentos de onda maiores que essa região, abrange principalmente às transições dos orbitais externos, e são menos úteis para caracterização elementar (JENKINS R. D.-V., 1970).

Entre os anos 1920-1930 a Espectroscopia de Raios-X teve um importante rol no esclarecimento do sistema periódico dos elementos e as medidas feitas por este método foram diretamente responsáveis pelo descobrimento dos elementos Háfnio (Hf) e Rênio (Re). As possibilidades analíticas deste método foram rapidamente reconhecidas no trabalho de Hadding no ano 1922, que descrevia sua aplicação na análise de minerais. Entre outros nomes importantes que participaram dos sucessos desta espectroscopia (na época pré-Segunda Guerra Mundial) estiveram: Siegbahn, Von Hevesy, Blokhin, Laby entre outros ^[14].

A instrumentação disponível nessa época era majoritariamente caseira; enquanto que o primeiro espectrômetro comercial apareceu no final da década de 1930. Um espectrômetro típico consistia de um feixe direto ou disperso de elétrons como fonte, um cristal analisador (usualmente Sal de Roca ou Calcita), e um filme era usado como mecanismo de medida. O espectrômetro era evacuado e capaz de desenvolver medidas na faixa de 0,3-50Å(0,03-5nm). Sensibilidades correspondentes às magnitudes de algumas dezenas de mg/Kg⁻¹ de concentração, puderam ser atingidas. O principal problema era provavelmente a forma de apresentação das amostras, porque a maior parte destas era esquentada em alto vácuo (condições necessárias para ser bombardeadas pelo feixe de elétrons da fonte) gerando nestas, problemas de volatilidade e derretimento ^[14].

A primeira sugestão do uso dos Raios-X, no lugar dos elétrons, como fonte de excitação foi feita por Coster e Nishima. No ano 1932 houve uma importante contribuição de Hevesy, que foi mencionada em seu livro *“Chemical Analysis by X-rays and its Applications”*, sobre que: *“a irradiação com Raios-X gera um menor ruído de fundo do que a irradiação com os elétrons”*. Mas, suas ideias foram postas na prática nos meados da década de 1940 ^[14].

As telecomunicações desenvolvidas na Segunda Guerra Mundial requeriam a provisão de pratos osciladores de quartzo com orientação exata. O método de medida usando um filme era inconveniente e lento, pelo que foi substituído pelo Contador Geiger de janela fina. Foi utilizada como fonte, um tubo de Raios-X selado com janela de Berílio (Be). Um sistema colimador feito de tubos de Níquel e um mecanismo de apresentação da amostra completou o desenho do espectrômetro (espectrômetros Geiger), que constitui a base dos espectrômetros existentes na

atualidade. Posteriormente vieram os espectrômetros de vácuo com o detector de controle do fluxo proporcional e de cristal de Fluoreto de Lítio (LiF) ^[14].

Na década de 1950 se estimava uma centena, na década de 1960 mil e para a década de 1970 dez mil espectrômetros em uso ^[14]. Os espectrômetros modernos de Raios-X existem em varias categorias, desde os mais econômicos, correspondentes a sistemas simples para detectar um elemento, até os mais custosos, correspondentes a sistemas complexos e automatizados, capazes de fazer milhares de determinações por semana. Todos os espectrômetros (simples e complexos) possuem: uma fonte, um sistema de dispersão e um detector ^[14].

O meio dispersivo em um espectrômetro de Raios-X difere do prisma usado na região Visível ou Ultravioleta e da grade de difração usada em Ultravioleta de Vácuo. A maioria dos espectrômetros de Raios-X está baseada nas propriedades difração de determinados cristais, como o quartzo e o cristal de Fluoreto de Lítio (LiF), base dos espectrômetros de comprimento de onda dispersiva (WDXRF); ou nas características dos contadores de fótons, como por exemplo, o detector SDD (do inglês *Lithium Silicon Drifted Detector*), base dos espectrômetros de energia dispersiva (EDXRF) ^[14]. A principal vantagem da análise por Fluorescência de Raios-X é sua rapidez. Este método não requer materiais adicionais, que se consumam durante a análise, como por exemplo, reagentes químicos ou eletrodos; pelo que é atrativo economicamente. Além disso, é um método não destrutivo, pelo que é recomendado na análise de vidros e de ligas de valor histórico ou artístico. É também tem potencial de ser aplicado no controle automático de vários processos industriais. Não obstante, têm algumas limitações, sendo as mais importantes o denominado efeito de matriz e o efeito de tamanho de partícula. Estes efeitos de interferência podem limitar seriamente a exatidão das análises, pelas variações nas intensidades dos elementos excitados devido à composição e as características granulométricas das amostras (DZIUNIKOWSKI, 1989).

Radiação contínua

Quando um feixe de elétrons é incidente em uma amostra, um dos produtos da interação é a emissão de uma ampla banda de comprimento de onda de radiação denominada continuum. Este continuum, o qual também é referido como a “radiação branca” ou Bremsstrahlung é produzido pela desaceleração ou freado dos

elétrons incidentes (altamente energéticos) por parte dos elétrons que constituem os átomos da amostra analisada. O continuum está caracterizado por um comprimento de onda mínimo ($\lambda_{\min}$) e a distribuição das intensidades. Experimentos sobre diferentes alvos revelaram que essas características são independentes do Número Atômico (Z), apesar de que a intensidade se incrementa com este último ^{[16], [18]}.

Foram feitas varias tentativas para abordar a interação que gera o continuum desde o ponto vista clássico e quântico. O valor limite $\lambda_{\min}$ do espectro de continuum é claramente um fenômeno quântico. A geração de Raios-X pelo bombardeio com elétrons se assemelha à catodoluminiscência, sendo que ambos destes processos constituem efeitos fotoelétricos inversos. Einstein (1909) foi o primeiro a reconhecer que a teoria quântica é necessária para explicar as transferências energéticas observadas no efeito fotoelétrico e na catodoluminiscência ^[19]. O $\lambda_{\min}$, descoberto por Duane e Hunt (1915), obedece à relação: $\frac{hc}{\lambda_0} = h\nu_0 = \frac{mv_{\max}^2}{2} = Ve$, em que os dois primeiros termos da esquerda fornecem o maior valor do quanto de Raios-X no espectro do continuum, enquanto que os dois últimos termos da direita correspondem à máxima energia cinética e elétrica dos elétrons incidentes respectivamente ^[19]. A partir destes termos obteve-se a seguinte expressão:

$$\lambda_0 = \frac{12,393}{V}$$

Sendo V a diferença de potencial máximo através do tubo, em Kilovolts e λ_0 em nanômetros (nm). A potência total do feixe de Raios-X em Watts é calculada pela equação:

$$I_{\text{int}} = 1,4 * (10^{-9}).iZV^2$$

Em que i é a corrente eletrônica (Ampere), Z é o Número Atômico, e V é a diferença de potencial através do tubo (Volts) ^[19].

Em potenciais altos, pode-se obter experimentalmente um valor de $\lambda_{\min}$ superior que o valor estimado teoricamente, isto explicado pelo espalhamento Compton. A distribuição das intensidades no continuum alcança um valor máximo ($I_{\max}$), em um valor correspondente de comprimento de onda de 1,5-2 vezes superior que o valor $\lambda_{\min}$. Na medida em que se incrementa o potencial de aceleração, causa o deslocamento da

distribuição de intensidades do continuum a menores comprimentos de onda (JENKINS, 1999).

Figura 1.4-Radiação contínua para um alvo de Molibdênio em 10,20 e 30 kV.

Fonte: Adaptado de KLOCKENKÄMPER, 1997 [17].

A maioria dos espectrômetros comercialmente disponíveis possui um tubo selado de Raios-X como fonte de excitação, e estes a sua vez empregam um filamento de Tungstênio(W) aquecido, como fonte de elétrons, e uma camada de um metal puro, por exemplo, de Cromo (Cr), Molibdênio (Mo), Prata (Ag) ou o mesmo Tungstênio (W) como ânodo. A banda ampla do Bremsstrahlung produzido por este tipo de tubo é ideal para excitar linhas características de um amplo intervalo de Números Atômicos (Z). Em geral, quanto maior seja o Z do material ânodo, mais intensa será a radiação produzida pelo tubo. Em contrapartida, quanto maior seja o Número Atômico se requer que a janela de saída do tubo tenha uma maior espessura, comprometendo a excitação em comprimentos de onda maiores (menores energias), correspondentes aos elementos com menor Z (JENKINS, 1999).

Radiação Característica

Descoberta do Espectro de Emissão Característica

As medidas de absorção de Barkla revelaram a existência de linhas de emissão de Raios-X características, antes que seus comprimentos de onda puderam ser medidas. Uma das primeiras observações da existência destas foi encontrada nos documentos de Röntgen (1898) [18]. Ele encontrou dificuldades em concluir que os Raios-X não eram “regularmente refletidos” pelos pós e por outros corpos, como é ilustrado na Figura 1.5. Ele atravessou uma chapa fotográfica com um feixe policromático, sendo que o lado sensível da chapa estava em contato com quatro metais:

Alumínio (Al), Chumbo (Pb), Platina (Pt), e Zinco (Zn). Röntgen observou que as áreas em contato com três destes metais ficaram mais escuras do que a região da chapa sem contato com estes. O Alumínio não apresentou esta escuridão e o Zinco mostrou a maior escuridão. Resultados virtualmente idênticos foram obtidos quando foi interposta uma barreira de Alumínio entre os metais e a emulsão fotográfica ^[19].

Figura 1.5– Desenho do experimento de Röntgen.

Fonte: Adaptado de LIEBHAFSKY, H. X-Ray Absorption And Emission In Analytical Chemistry. Spectrochemical Analysis with X-Rays. (1960).

Winkleman e Straubel (1896) levaram a cabo um experimento similar que Röntgen, mas eles usaram a Fluorita (CaF_2) em vez dos metais. Neste trabalho a escuridão debaixo da Fluorita foi mais pronunciada que no caso dos metais, mas desaparecia completamente quando foi inserido um papel como barreira absorvente. Eles concluíram: “*que o espécime (Fluorita) pode mudar os Raios-X em comprimentos de onda que possam ser absorvidos mais facilmente que os raios originais, e consequentemente, varias centenas mais ativos na emulsão fotográfica*” (LIEBHAFSKY, 1960).

Se uma partícula com alta energia, por exemplo, um elétron, colide com um elétron que está ligado ao átomo, e se a energia da partícula (E) é maior que a energia de ligação do elétron do átomo em uma capa interna (E_b), é possível que este seja rejeitado de sua posição atômica, abandonando o átomo com uma energia $E - E_b$. O elétron rejeitado é chamado de fotoelétron e a interação é denominada Efeito Fotoelétrico (JENKINS, 1999).

Enquanto que a vacância exista, o átomo é instável e pode retornar ao equilíbrio mediante dois processos. O primeiro destes envolve o rearranjo dos elétrons

sem emissão dos fótons de Raios-X, mas com a emissão de outros fotoelétrons. Este processo é denominado o Efeito Auger e os fotoelétrons emitidos são chamados os elétrons Auger. O efeito Auger manifesta-se nos casos que as transições eletromagnéticas estão proibidas; produzindo em vez de átomos simplesmente ionizados, átomos duplamente ionizados (GOLDIN & NÓVIKOVA, 1988). O segundo processo envolve a transferência de um elétron desde um dos orbitais externos para preencher a vacância. A diferença de energia entre os estados inicial e final do elétron transferido pode ser emitida na forma de fótons de Raios-X. Já que todos os fótons de Raios-X têm suas energias proporcionais às diferenças entre os estados de energia dos elétrons no átomo, as linhas para um determinado elemento serão características de dito elemento [16]. A relação entre o comprimento de onda λ é o número atômico (Z) do elemento excitado, foi estabelecida por Moseley:

$$\frac{1}{\lambda} = K[Z - \sigma]^2$$

Em que K é uma constante que toma diferentes valores, dependendo de cada série espectral; σ é uma constante de blindagem, que tem um valor menor que 1 [16].

Figura 1.6- Lei de Moselei para as linhas K α .

Fonte: Adaptado de LIEBHAFSKY, H. X-Ray Absorption And Emission In Analytical Chemistry. Spectrochemical Analysis with X-Rays. (1960).

Desta figura se observa em altos Números Atômicos (Z) um desvio da Lei de Moselei, o que é devido à mudança da carga nuclear efetiva (Z-1), (LIEBHAFSKY, 1960).

Origem das linhas características de Raios-X

A geração das linhas dos espectros de Raios-X da serie espectral K pode ser representada como é mostrado a seguir:

$$K_{\text{estado}} \rightarrow L_{\text{estado}} + K_{\alpha}$$

$$K_{\text{estado}} \rightarrow M_{\text{estado}} + K_{\beta}$$

Como no espectro de Raios-X o estado M possui uma menor energia (maior comprimento de onda) que o estado L, a linha K_{β} apresenta um menor comprimento de onda (maior energia) que a linha K_{α} . Para o caso das linhas L o número de linhas obtidas é maior que para as linhas K ^[16]:

$$L_I \rightarrow M_{III} + L_{\beta 3}$$

$$L_{III} \rightarrow O_I + L_{\beta 7}$$

Cada linha correspondente a uma serie espectral de Raios-X tem mesmo estado inicial e um diferente estado final. O estado inicial é caracterizado por uma vacância no nível de energia. Para criar esta vacância o elétron é rejeitado pela colisão com um elétron de velocidade muito alta, na excitação por elétrons, ou pela absorção de um fóton, na excitação com Raios-X ^[16]. O número de linhas de interesse para o químico analítico não é grande, isto ocorre por duas razões:

1. A Regra de Seleção exclui muitas das possíveis transições eletrônicas
2. Algumas das transições permitidas pela Regra de Seleção geram linhas de intensidade fraca, que na prática são desprezíveis. Mas, devem ser consideradas em casos especiais, por exemplo, quando as linhas de intensidade fraca dos elementos majoritários interferem com as linhas de interesse dos elementos minoritários ou porque crescem no ruído de fundo (LIEBHAFSKY, 1960).

Para aquelas vacâncias que originam os fótons de Raios-X, existem Regras de Seleção que podem ser usadas para definir quais elétrons devem ser transferidos:

1. A mudança no número quântico principal (n) deve ser 1
2. A mudança no número quântico angular (l) deve ser 1

3. O vetor soma (l+s) devem ser os números 0 ou 1

De fato significa que para a série espectral K, apenas as transições ($p \rightarrow s$) são permitidas. As vacâncias na série espectral L permitem as transições ($p \rightarrow s$), ($s \rightarrow p$), ($d \rightarrow p$) ^[16].

Devido a que existem dois efeitos que competem para o retorno do átomo para uma condição estável (Efeito Auger, Fluorescência) e porque somente um destes processos gera a produção dos fótons de Raios-X característicos, a intensidade de uma linha característica (fluorescente) de Raios-X será dependente da efetividade relativa destes dois processos no átomo. Uma forma de quantificar esta efetividade é mediante o rendimento de Fluorescência (JENKINS, 1999).

Rendimento de Fluorescência (ω_k)

Para um número de quantos por segundo no feixe incidente, os seguintes fatores ajudam na determinação da intensidade de uma linha emitida: a geometria e espessura da amostra, composição da amostra, distribuição do comprimento de onda no feixe incidente. Estes fatores afetam a absorção do feixe incidente e do feixe emergente (Fluorescente). Nenhum desses feixes considera que todos os quantos absorvidos levam à radiação característica (Fluorescência), pelo que o rendimento de Fluorescência é sempre menor que 1. Se a irradiação é contínua, um estado estacionário será rapidamente alcançado, no qual a taxa n_k , na qual as vacâncias são produzidas na capa K, será balanceada pelas taxas combinadas dos diversos processos que causam a desapareição das vacâncias. Se $n_1, n_2, n_3, n_4 \dots, n_f$ são as taxas individuais n_i às quais o preenchimento das vacâncias levam á produção das “i” linhas na serie espectral K ^[16], o rendimento de fluorescência (ω_k) está expresso por:

$$\omega_k = \left(\frac{n_1 + n_2 + \dots}{n_k} \right)$$

Sendo o rendimento correspondente ao Efeito Auger: $1 - \omega_k$

Figura 1.7- Rendimento de Fluorescência de Raios-X em função do Número Atômico (Z).

Fonte: Adaptado de JENKINS, R. X-Ray Fluorescence Spectrometry, 1999.

Atenuação de Raios-X

Toda matéria está constituída por moléculas, as que a sua vez estão constituídas por átomos. Os átomos estão constituídos por núcleos, rodeados pelos elétrons em níveis discretos de energia. O número de elétrons é igual ao Número Atômico (Z) do átomo, quando este está no estado fundamental. Quando um feixe de fótons de Raios-X atravessa a matéria, este diminuirá sua intensidade devido a diferentes efeitos.

Figura 1.8- Esquema da atenuação dos Raios-X.

Fonte: Adaptado de KLOCKENKÄMPER, 1997

De acordo com a Figura 1.8, o número de fótons N_0 que colidem em uma camada homogênea de densidade ρ e de espessura d , é reduzido a uma fração N que é transmitida; portanto, a fração $\Delta N = N - N_0$ tem sido absorvida ^[17]. Geralmente, a atenuação da intensidade é controlada pela Lei de Lambert-Beer na forma diferencial:

$$\frac{\Delta N}{N} = -\left(\frac{\mu}{\rho}\right)\rho\Delta d$$

Ou na forma integral¹⁰:

$$N(d) = N_0 e^{-\left[\left(\frac{\mu}{\rho}\right)\rho d\right]}$$

Em que $\left(\frac{\mu}{\rho}\right)$ é conhecido como o coeficiente de atenuação, e que está expresso em muitos casos em cm^2/g , é uma quantidade que depende da composição da amostra e a energia dos fótons de Raios-X^[17].

Figura 1.9- Representação da atenuação dos Raios-X. O número de fótons diminui exponencialmente de N_0 até N .

Fonte: Adaptado de KLOCKENKÄMPER, 1997

Como a densidade ρ é incorporada, a quantidade $\left(\frac{\mu}{\rho}\right)$ não depende do estado de agregação. Este coeficiente é uma quantidade aditiva, pelo que pode ser calculada a partir dos valores individuais se a composição é conhecida:

$$\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{\text{total}} = \sum_i c_i \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_i$$

Em que c_i correspondem às frações em massa dos diferentes elementos presentes na amostra^[17]. A atenuação dos Raios-X é causada pela interação de seus fótons com os elétrons internos e/ou externos, ou até com os núcleos dos átomos. Isto resulta em uma competição de efeitos; Absorção Fotoelétrica, Espalhamento de Raios-X

¹⁰ A dependência exponencial na atenuação dos Raios-X não se deve a nenhuma das propriedades dos quantos destes raios, nem às peculiaridades da absorção ou do espalhamento, senão ao caráter probabilístico de sua interação com a matéria. O caráter probabilístico é uma característica da mecânica quântica. As peculiaridades da absorção e do espalhamento das distintas partículas não são incluídas na fórmula da absorção e sim na magnitude do coeficiente μ e na dependência deste com a energia (GOLDIN & NÓVIKOVA, 1988)

e Produção de Pares. Como é ilustrado na Figura 1.10, o Efeito Fotoelétrico predomina para valores de energia (E) menores que 100keV e é a mais importante em Espectroscopia de Raios-X. O espalhamento predomina para valores maiores que 100keV e a produção de pares não acontece para valores de $E < 1\text{MeV}$, o que está fora da faixa analítica desta espectroscopia (KLOCKENKÄMPER, 1997).

Figura 1.10- Efeitos dos Raios-X em função da energia de seus fótons.

Fonte: Adaptado de KLOCKENKÄMPER, 1997

Bordas de Absorção de Raios-X

Em uma borda de energia de absorção, ou comprimento de onda de absorção crítico, o coeficiente de absorção mássico experimenta uma mudança significativa para uma mudança pequena no comprimento de onda. O descobrimento destas bordas foi feito por Barkla (1909), usando o arranjo experimental mostrado na figura a seguir ^[16]:

Figura 1.11- Arranjo Experimental do Barkla.

Fonte: Adaptado de LIEBHAFSKY, H. X-Ray Absorption And Emission In Analytical Chemistry. Spectrochemical Analysis with X-Rays. (1960).

Neste arranjo tornou-se um gerador efetivo de Raios-X quase monocromáticos, no que vários elementos foram irradiados com Raios-X de suficiente energia para poder excitar o espectro característico (Fluorescência). Cada um de estes espectros pode ser identificado mediante a medida de seu coeficiente de absorção.

As bordas de absorção podem também ser interpretadas desde o ponto de vista quântico. Segundo (LIEBHAFSKY, 1960): “*o comprimento de onda da borda de absorção corresponde ao menor quanto de energia que se requiere para excitar a linha característica (Fluorescente) associada com esta borda*”.

Existem duas categorias no processo de atenuação de Raios-X:

A. Absorção Fotoelétrica- na qual toda a energia do quanto da radiação incidente é convertida em energia cinética de um fotoelétron e em energia potencial de um átomo excitado que pode subsequentemente emitir uma linha característica, ou emitir um elétron segundo fotoelétron ou gerar outro processo mais complexo. Pelo efeito fotoelétrico, um elétron de uma capa interna é rejeitado por um fóton primário com uma energia, a suficientemente alta, para arrancar dito elétron. O fóton primário é totalmente aniquilado, enquanto que o fóton secundário de menor energia é emitido imediatamente após do arranjo eletrônico. Esta emissão secundaria é denominada Fluorescência de Raios-X. O coeficiente de absorção fotoelétrica é avaliado numericamente pelo coeficiente de absorção mássico (τ/ρ). Este pode ser considerado como a somatória de todos os possíveis elétrons expulsos das varias capas eletrônicas: K, L, M, N, O, P; e determinada em consequência pela equação:

$$((\tau/\rho)) = ((\tau/\rho)_K) + ((\tau/\rho)_L) + ((\tau/\rho)_M) + ((\tau/\rho)_N) + ((\tau/\rho)_O) + ((\tau/\rho)_P)$$

As diferentes partes correspondentes a cada capa podem ser obtidas a partir dos valores das subcapas ou níveis l. Os coeficientes individuais podem ser aproximados pela Lei de Bragg-Pierce (KLOCKENKÄMPER, 1997):

$$(\tau/\rho)_j = k_j \frac{Z^3}{E^{8/3}}$$

Em que os valores de k_j correspondem a cada subcapa ou subnível j ^[17, 19].

Figura 1.12- Coeficiente de Absorção Fotoelétrica do Molibdênio vs. Energia do fóton.

Fonte: Adaptado de KLOCKENKÄMPER, 1997

B. Absorção originando Espalhamento- a absorção gera espalhamento, tornando-se importante com a diminuição do Número Atômico (Z) e do comprimento de onda (λ)^[19]. O coeficiente de atenuação (μ) se subdivide em: $\mu = \tau + \sigma$, em que τ corresponde à absorção fotoelétrica e σ ao espalhamento. O espalhamento consiste a sua vez da parte coerente ou elástica (σ^{coh}) e da incoerente ou inelástica (σ^{incoh}), pelo que o coeficiente σ pode se expressar como: $\sigma = \sigma^{\text{coh}} + \sigma^{\text{incoh}}$.

Na seguinte tabela é mostrado o comparativo de τ e σ para um comprimento de onda dado^[19].

Tabela 1.1- Absorção fotoelétrica e de espalhamento em função do comprimento de onda

Comprimento de onda do feixe primário (Å)	Potencial de Excitação (KV)	Coeficiente de Absorção Fotoelétrica (τ)	Coeficiente de Absorção-Espalhamento (σ)	(σ/τ)
0,1 Å	123	0,11	0,04	0,36
0,3	41	0,5	0,04	0,08
0,9	14	10	0,04	0,004

Fonte: LIEBHAFSKY, H. (1960). X-RAY ABSORPTION AND EMISSION IN ANALYTICAL CHEMISTRY. SPECTROCHEMICAL ANALYSIS WITH X-RAYS.

Os valores desta tabela mostram que a absorção fotoelétrica faz a maior contribuição ao coeficiente de atenuação^[19].

Espalhamento de Raios-X

Para o químico analítico, o espalhamento é importante, principalmente porque este incrementa a atenuação total, e porque leva a um acréscimo no ruído de fundo, observado quando as intensidades de Raios-X são medidas. O espalhamento acontece quando os fótons de Raios-X interagem com os elétrons do elemento alvo. O espalhamento de Raios-X pelos elétrons é base do fenômeno de difração. O interesse de Barkla no espalhamento levou a ele à descoberta dos Raios-X característicos e o primeiro cálculo do que agora se conhece como Número Atômico (Z) ^[16, 19].

O espalhamento não modificado (elástico) de Raios-X por um único elétron ligado foi estimado por Thomson, de acordo aos métodos da física clássica. Barkla percebeu que a estimativa de Thomson poderia ser usada para deduzir o número de elétrons fora do núcleo de um átomo, a partir das medidas dos coeficientes de espalhamento. Quando a interação é elástica (espalhamento Rayleigh), não há perda de energia durante o processo de colisão. Como não há mudança de energia, a radiação coerentemente espalhada conserva o mesmo comprimento de onda que a radiação incidente. A origem da onda espalhada coerentemente pode ser descrita supondo a radiação incidente como uma onda eletromagnética. Quando dita onda interage com um elétron, este último oscila pelo campo elétrico da onda e a sua vez, este irradia comprimentos de onda da mesma frequência que a onda incidente. Todos os átomos espalham os fótons de Raios-X em uma menor ou maior extensão; sendo a intensidade do espalhamento dependente da energia do feixe incidente, do número de elétrons externos ligados fracamente e do Número Atômico (Z). Na medida em que o Número Atômico e o comprimento de onda aumentam, o espalhamento observado torna-se maior que o calculado de acordo com a teoria clássica para Z elétrons interagindo em forma independente. Para os Raios-X com comprimentos de onda, pelo menos, comparáveis com as distâncias entre os elétrons, as ondas espalhadas pelos diferentes elétrons apresentam a tendência de estar em fase, de forma que a amplitude do feixe espalhado é incrementada ^[16, 19].

O fóton espalhado também pode perder parte da energia durante a colisão, especialmente no caso em que o elétron que colide com o fóton está apenas fracamente ligado. A explicação de Compton do espalhamento modificado em termos da natureza corpuscular dos Raios-X, tornou-se um ponto de referência na física

moderna. Neste caso se diz que o espalhamento é incoerente ou inelástico (espalhamento Compton). Nesta instância, o fóton colide com um elétron externo fracamente ligado. Este elétron recua pelo impacto, removendo uma pequena parte da energia do fóton primário, o qual é defletido levando a diferença de energia do fóton primário é do elétron recuado, desta forma incrementando seu comprimento de onda [16, 19].

Figura 1.13- Esquema do espalhamento Compton.

Fonte: Adaptado de DZIUNIKOWSKI, B. Energy Dispersive X-Ray Fluorescence

A relação entre os comprimentos de onda do fóton incidente (λ_0) e do fóton incoerentemente espalhado (λ_c) é:

$$\lambda_c - \lambda_0 = 0,0242(1 - \cos \varphi)$$

Em que φ é o ângulo do fóton de Raios-X espalhado, o qual na maioria dos espectrômetros comerciais é igual a 90° . Como $\cos 90^\circ = 0$, há uma diferença fixa entre os comprimentos de onda das linhas coerentemente e incoerentemente espalhadas, sendo esta igual a $0,024 \text{ \AA}$. Esta diferença constante fornece um meio prático de estimar a posição angular de uma linha incoerentemente espalhada [16, 19].

O espalhamento dos Raios-X muda seu caráter em dependência da relação entre a energia dos fótons e a energia de ligação dos elétrons no átomo. Quando os elétrons estão fracamente ligados, o espalhamento Compton é predominante. As probabilidades (seções de choque) deste espalhamento em uma substância se calculam somando as probabilidades de todos os átomos que a compõem. A intensidade deste espalhamento é proporcional a Z , sendo Z o Numero Atômico. Os elétrons fracamente ligados estão referidos a aqueles cuja energia de ligação é menor que a energia dos quantos. O espalhamento nos elétrons fortemente ligados apresenta um caráter distinto; a radiação espalhada possui a mesma frequência que a radiação incidente, sendo coerentes entre elas. Se os comprimentos de onda são grandes, o espalhamento em todos

os elétrons do átomo se produz em coincidência de fase, de forma que a intensidade do espalhamento é proporcional a Z^2 (GOLDIN & NÓVIKOVA, 1988).

A eficiência do espalhamento por unidade de massa (σ_m) é proporcional ao número de elétrons por unidade de massa

$$\sigma_m \propto \frac{I_e}{2m}$$

Nesta equação I_e é a intensidade do espalhamento, m é a Massa Atômica. Segundo (MÜLLER, 1972): " σ_m é quase constante e seu valor é aproximadamente $0,20\text{cm}^2/\text{g}$ ".

Instrumentação para Espectrometria de Raios-X

O espectrômetro de Raios-X consiste nas seguintes etapas:

1. A Fonte de Excitação
2. O Sistema de Apresentação da Amostra
3. O Sistema Dispersivo
4. O Sistema de Detecção
5. O Sistema de Coleção e Processamento dos Dados.

1. A Fonte de Excitação

Diferentes tipos de fontes têm sido empregados para a excitação da radiação característica de Raios-X. Nos primeiros trabalhos foi utilizada a excitação por elétrons. Este tipo de excitação não é frequentemente usado nos sistemas de Fluorescência de Raios-X, devido principalmente pelos inconvenientes que se apresentam por trabalhar em um alto vácuo e problemas com a dissipação de calor gerado. A fonte de uso mais comum no presente são os tubos que produzem fótons de Raios-X. Esta fonte é usada nos sistemas dispersivos de energia (EDXRF) e de comprimento de onda (WDXRF); mas existem ainda outras fontes: fontes de radiação gamma, radiação beta, radiação Síncrotron e prótons, estas duas últimas possuem alta sensibilidade relativa ao clássico bremsstrahlung do tubo de Raios-X [16].

1.1. Radiação Gamma como fonte de Raios-X

A fonte Gamma (γ) é tipicamente um radioisótopo que é usado diretamente ou na modalidade equivalente do alvo secundário em EDXRF. Esta configuração é conhecida como fontes γ -X, representando que os raios Gamma são utilizados para excitar radiação X de um alvo secundário, o que a sua vez excita a amostra. Típicas fontes γ -X são: ^{241}Am , ^{109}Cd , ^{153}Gd , ^{155}Eu e ^{145}Sm [16].

1.2. Raios Beta (β) como fonte de Raios-X

As partículas Beta colidem com os núcleos atômicos e/ou elétrons perdendo em forma gradual sua energia cinética, transformando esta em radiação eletromagnética denominada radiação de freado (Bremsstrahlung). A energia do Bremsstrahlung (E_B) correspondente a 1 elétron de energia E_e está dada pela equação:

$$E_B = kZE_e^2$$

Em que Z é o Número Atômico do alvo bombardeado pelos elétrons e k é a constante de proporcionalidade [18]. O espectro energético das partículas β , originadas durante as transformações nucleares, é contínuo. Uma fonte de partículas β pode ser obtida ensamblando um emissor β (^3H , ^{147}Pm , $^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$) com um alvo adequado (Alumínio(Al), Zircônio (Zr), Prata(Ag) e outros).

1.3. Tubo de Raios-X

Um tubo para Raios-X consta de uma ampola de vácuo (pressões desde 10^{-5} até 10^{-7} Torr), com um cátodo, um eletrodo para enfoque e um ânodo. O cátodo é uma espiral de Tungstênio (W); por esta se passa uma corrente elétrica da fonte de alimentação, conseguindo esquentar este até uma temperatura de 2000K tornando-o uma fonte de elétrons térmicos. O ânodo tem a forma de um copo metálico de grande massa, com esfriamento externo com água, no qual é depositada galvanicamente sobre sua base ou mediante soldadura uma capa de fina espessura do elemento cujo espectro se deseja analisar (GOLDIN & NÓVIKOVA, 1988). Entre o cátodo e o ânodo se aplica uma diferença de potencial V_{ca} , gerando nos tubos de Raios-X voltagens de várias dezenas de kilovolts. Na medida em que se aumenta esta voltagem os elétrons acelerados se dirigem ao ânodo e são freados

bruscamente, produzindo uma radiação eletromagnética que apresenta um espectro contínuo (continuum) ^[28]. Existem dois desenhos alternativos, os que se diferenciam pela posição do ânodo referente à posição da janela do tubo de Raios-X. Desta forma se pode distinguir entre tubos com ânodo (fino) de transmissão e os tubos com ânodo (espesso) de espalhamento ^[18].

Os tubos com ânodo de transmissão podem ser feitos de uma folha metálica, cuja espessura é de 0,1mm aproximadamente. Neste caso, o feixe de Raios-X é emitido na mesma direção que o feixe incidente de elétrons. Na Fluorescência de Raios-X um importante parâmetro é a razão da radiação característica e a radiação de freado (Bremsstrahlung), esta última constituindo uma interferência do ruído de fundo. Para estes tubos o ruído de fundo é relativamente baixo, porque o anodo fino cumpre a função do filtro para os fótons da radiação Bremsstrahlung e também porque para energias na faixa de dezenas de keV a radiação característica do ânodo é emitida isotropicamente, enquanto que a radiação Bremsstrahlung é emitida perpendicularmente à direção do feixe incidente de elétrons ^[18].

Figura 1.14- Princípios do tubo de Raios-X por transmissão (superior). Partes do tubo de Raios-X por transmissão (inferior): 1) Cilindro metálico, 2) Ânodo, 3) Pistola de elétrons, 4) Tubo de vidro.

Fonte: Adaptado de DZIUNIKOWSKI, B. Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Analysis. (1989)

Os tubos com ânodo de espalhamento, o fluxo de Raios-X emitido consiste de fótons retroespalhados pelo ânodo. Por motivos referentes à construção dos dispositivos, estes ânodos são utilizados principalmente em tubos equipados com cátodos frios. Uma vantagem destes tubos é que não precisam esquentar o filamento (cátodo). Em contrapartida, estes tubos apresentam uma contribuição

importante de Bremsstrahlung no espectro de emissão de Raios-X. Para reduzir o Bremsstrahlung, filtros podem ser colocados no caminho do feixe de Raios-X gerado ^[18].

Figura 1.15- Princípios do tubo de Raios-X por espalhamento (superior). Partes do tubo de Raios-X por espalhamento (inferior).

Fonte: Adaptado de DZIUNIKOWSKI, B. Energy Dispersive X-Ray Fluorescence

Os espectrômetros EDXRF utilizam potências altas ou baixas dependendo se o espectrômetro é usado no modo de alvo primário ou secundário. A maioria das fontes convencionais nos espectrômetros WDXRF utiliza uma alta potência (2-4 kW). Em todos os casos a fonte primária consiste em um estável gerador de voltagem, capaz de providenciar um potencial de tipicamente 40 a 100 Kilovolts (KV) além de um tubo de Raios-X selado ^[16]. Este tubo pode ter ânodos de Crômio (Cr), Ródio (Rh), Tungstênio (W), Prata (Ag), Ouro (Au), Paládio (Pd) e Molibdênio (Mo); fornecendo radiação contínua (continuum) e característica (Fluorescente). Em geral, a excitação da maioria dos comprimentos de onda longos é feita com as linhas características de maior comprimento de onda do tubo de Raios-X ^[16]. No caso dos comprimentos de onda curtos, a excitação é feita pela radiação contínua do tubo. Para poder excitar uma linha característica de um elemento dado, a fonte deve trabalhar com uma voltagem V_0 , superior que o potencial de excitação crítico V_c do elemento de interesse. A relação entre a intensidade da linha característica I , a corrente do tubo i , e os potenciais (crítico e de operação) é:

$$I = K \cdot i \cdot (V_0 - V_c)^{1,6}$$

Em que K é uma constante. O produto de i e V_0 representa a potência máxima da fonte em KW. O valor ótimo da razão V_0/V_c é de 3-5 ^[16].

Figura 1.16- Fontes de excitação de Raios-X característicos.

Fonte: Adaptado de JENKINS, R. X-Ray Fluorescence Spectrometry, 1999.

2. O Sistema Dispersivo

Existem dois tipos de sistemas dispersivos: de energia e de comprimento de onda.

2.1. Espectrômetros de Fluorescência de Raios-X na modalidade de Energia Dispersiva (EDXRF).

Os primeiros espectrômetros de energia dispersiva trabalhavam no modo primário, no que o sistema de excitação possibilitava duas vantagens sobre os sistemas de comprimento de onda dispersiva: a primeira era a habilidade de coletar e exibir o espectro de emissão total da amostra simultaneamente, tendo uma alta velocidade na aquisição e na exibição dos resultados. A segunda vantagem era a simplicidade mecânica, porque não necessitava de partes móveis; mas não havia um limite na taxa de contagem que o espectrômetro poderia manipular. Este fato levou nos meados da década de 1970 ao desenvolvimento do modo secundário de operação, no qual um elemento puro (material de referência) é interposto entre a fonte de excitação e a amostra. Isto permite a excitação de algumas regiões do intervalo de energia, desta forma incrementando a fração dos fótons que ingressam

no detector. Contudo, esta configuração não elimina completamente as limitações da taxa de contagem e resolução que apresenta o sistema primário. As maiores diferenças entre os espectrômetros de energia dispersiva estão nos tipos de fonte de excitação, o número de elementos a serem medidos simultaneamente, a velocidade da coleção dos dados e a faixa de preço. A maioria dos instrumentos é capaz de medir os elementos do sistema periódico a partir do Flúor ($Z=9$), com precisão na faixa de 0,1-1%, e podendo quantificar níveis de concentração de alguns mg.Kg^{-1} ^[16].

Os espectrômetros EDXRF modernos consistem de duas unidades básicas: a fonte de excitação e o sistema de detecção. Neste caso o próprio detector age como o agente de dispersão sendo tipicamente um detector Si(Li). Um analisador multicanal é usado para coletar, integrar e mostrar os pulsos resultantes. A resolução do sistema de energia dispersiva é igualada à resolução do detector, uma característica de suma importância. A saída de um espectrômetro de energia dispersiva é exibida para poder ser tratada; aumento da imagem, identificação dos picos e na determinação quantitativa^[16].

Figura 1.17- Esquema do espectrômetro de energia dispersiva (EDXRF).

Fonte: Adaptado de JENKINS, R. X-Ray Fluorescence Spectrometry, 1999.

2.2. Espectrômetros de Fluorescência de Raios-X na modalidade de Comprimento de Onda Dispersiva (WDXRF).

A função deste espectrômetro é separar o feixe policromático da radiação emergente (Fluorescente) da amostra, de forma que as intensidades de cada linha característica individual possam ser medidas. O espectrômetro WDXRF deve providenciar a suficiente resolução das linhas para permitir a análise, e ao mesmo tempo apresentar uma apropriada razão sinal/ruído que possibilite fazer uma

estatística significativa das medidas, especialmente nos níveis de baixa concentração dos analitos de interesse. É também necessário que o espectrômetro permita as medidas em toda a faixa de comprimentos de onda. Desta forma, na seleção de um espectrômetro WDXRF quatro variáveis são importantes: resolução, resposta, nível do ruído de fundo e faixa de trabalho ^[16]. Este espectrômetro pode ser um instrumento monocal, no qual com um cristal e um único detector são suficientes para fazer medidas sequenciais; ou com um conjunto de vários cristais e detectores, para realizar medidas simultâneas. No caso típico, um único cristal de conhecida distância interplanar é usado para dispersar o feixe policromático Fluorescente da amostra, no qual cada comprimento de onda difrata em um determinado ângulo. O máximo ângulo (θ) que se alcança em um típico espectrômetro WDXRF é de 73° ($2\theta=146^\circ$), o máximo comprimento de onda que pode ser difratado com um cristal de espaçamento $2d$ é de $1,9d$. A dispersão angular ($\Delta d/d$) de um cristal está dada por:

$$\frac{\Delta d}{d} = \frac{n}{2d \cos \theta}$$

Na seguinte tabela são mostrados os cristais analisadores mais usados nos espectrômetros WDXRF:

Tabela 1.2- Cristais analisadores usados nos Espectrômetros WDXRF.

Cristal	Planos	2d(Å)	Faixa de Número Atômico (Z)	
			Linhas K	Linhas L
LiF	(220)	2,848	Z>22(Ti)	Z>57(La)
LiF	(200)	4,028	Z>19(K)	Z>48(Cd)
PE	(002)	8,742	Z[13(Al)-19(K)]	-
TAP	(001)	26,4	Z[9(F)-11(Na)]	-
LSM	-	50-120	Z[4(Be)-9(F)]	-

Fonte: JENKINS, R. (1999). X-RAY FLUORESCENCE SPECTROMETRY.

O máximo comprimento de onda atingido pelos desenhos tradicionais desses espectrômetros era 20Å , mas os avanços nos meados da década de 1990 possibilitaram estender este valor. Os espectrômetros atuais consistem da fonte de excitação (tubos de Raios-X), um colimador primário, um cristal analisador e um arranjo de detectores consecutivos; os quais são instalados sobre um goniômetro. Uma parte da radiação Fluorescente da amostra incide na superfície do cristal analisador, passando previamente pelo colimador ou pela fenda. Os comprimentos de onda correspondentes às linhas Fluorescentes são difratados no detector, de

acordo com a Lei de Bragg. Tipicamente seis cristais analisadores diferentes, um detector de cintilação e um detector de fluxo de gás proporcional (cada um com seu próprio colimador) são empregados. O detector de fluxo de gás proporcional é ideal para medir grandes comprimentos de onda e o de cintilação para medir pequenos comprimentos de onda. O sinal de saída do espectrômetro WDXRF pode ser analógico o digital. Os pulsos do detector são amplificados e passam pelo seletor de altura de pulsos em um dos circuitos ^[16]. Na determinação qualitativa, um sinal analógico é comumente usado, e em intervalos de alguns segundos ^[18]. Para determinação quantitativa, é mais conveniente empregar um sinal digital e um temporizador escalonado, para permitir que os pulsos sejam integrados sobre períodos de dezenas de segundos ^[18].

Figura 1.18- O espectrômetro de comprimento de onda dispersiva (WDXRF).

Fonte: Adaptado de JENKINS, R. X-Ray Fluorescence Spectrometry, 1999.

3. O sistema de Detecção

Os Raios-X podem ser detectados mediante emulsões fotográficas ou por dispositivos contadores ^[18]. Nas análises de energia dispersiva somente são utilizados os métodos empregando contadores. Estes métodos envolvem a conversão da energia dos Raios-X em sinais elétricos, apresentando a forma de pulsos de voltagem. O número de pulsos registrados por unidade de tempo (taxa de contagem) fornece informação sobre a intensidade da radiação que alcança o volume sensível do detector ^[18].

A intensidade (I) é o fluxo da radiação, expresso como o número de fótons por estereoradian. Os fótons são convertidos em pulsos pelo detector, o qual gera uma taxa de contagem (R) expressada como pulsos (contas) por segundo. Os pulsos do detector são integrados no tempo, obtendo o Número de contas (N). Um detector de Raios-X é um transdutor, que converte a energia dos fótons de Raios-X em pulsos de voltagem. Os detectores trabalham mediante um processo de fotoionização, no qual a interação entre os fótons de Raios-X que ingressam e o material ativo do detector produzem um número determinado de elétrons. A corrente produzida por estes elétrons é convertida em pulsos de voltagem por um capacitor e resistor, de forma que um pulso digital de voltagem é produzido por cada fóton de Raios-X que ingressa no detector ^[16].

Uma característica ideal em um detector é que deve ser sensível às diferentes energias dos fótons. Outras características que deve possuir são: a eficiência na contagem dos quantos, linearidade, proporcionalidade e resolução. A eficiência na contagem é a razão do fluxo (I) que atravessa o detector sem gerar íons neste, e o fluxo de fótons incidente (I_0): I/I_0 . A linearidade é importante, nos casos em que as diferentes taxas de contagem produzidas pelo detector são utilizadas como medidas da intensidade dos fótons por cada linha medida. Se o detector é linear, a taxa de fótons por segundo (I) é proporcional ao número de pulsos produzidos por segundo (R). A proporcionalidade é necessária, quando a técnica da seleção da altura do pulso é utilizada. Quando um fóton de Raios-X de energia E ingressa no detector, gera um pulso de voltagem V . Nos casos que V seja proporcional a E , se diz que o detector é proporcional. A resolução é uma medida da distribuição dos pulsos de voltagem. Se cada fóton incidente de energia E produz um valor médio de V , obtêm-se uma distribuição no valor de V a que é expressa como δV . Esta distribuição é uma medida da resolução do detector ^[16].

3.1 Tipos de Detectores

3.1.1. Detector Proporcional- este é um contador na forma de um cilindro consistindo de um cátodo, o qual é o cilindro feito de um material condutor e de um ânodo, o qual é um fio de espessura de quase $10\mu\text{m}$. A magnitude do comprimento deste cilindro está nas dezenas de centímetros e seu diâmetro de alguns centímetros. A correta escolha dos gases que preenchem o cilindro é importante para a

satisfatória operação do contador. A parede do contador possui uma janela fina, usualmente de Berílio (Be), mica ou plástico através da qual a radiação pode penetrar no volume sensível do detector. Uma das razões que limitam a possibilidade de determinar os elementos leves ($Z < 20$) nas análises por Fluorescência de Raios-X é a forte absorção da radiação característica destes elementos pelo ar e pela janela do detector. Por exemplo, no caso do Cálcio ($Z=20$), a janela de Berílio padrão reduz a intensidade da linha Ca-K α a metade. Isto pode ser resolvido pelo uso de contadores proporcionais com fluxo de gás ^[18].

Figura 1.19- O contador proporcional (superior): 1) Cilindro metálico (cátodo), 2) Janela de Berílio, 3) Fio (ânodo), R: resistor, C: capacitor, HV: Fonte de alta voltagem. Vista do contador proporcional (inferior).

Fonte: Adaptado de DZIUNIKOWSKI, B. Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Analysis.

3.1.2. Detector de Fluxo de Gás Proporcional- este detector consiste em um tubo cilíndrico de quase 2cm de diâmetro, levando um fio fino (25-50 μ m) ao longo do eixo radial. O tubo é preenchido com uma mistura de gases inertes, tipicamente 90% de Argônio + 10% Metano (P-10); à qual é aplicada entre 1400-1800 Volts através do fio metálico. Um fóton de Raios-X que ingresse no detector produz um número n de pares iônicos, compreendendo um elétron e um íon Argônio positivo (Ar^+). A resolução teórica (R_t) deste detector se pode expressar como: $R_t(\%) = \frac{2,36 \times 100}{\sqrt{n}}$; e da relação $n = (E/e_i)$, em que E é a energia do fóton e e_i é o potencial de ionização do Argônio, resulta na seguinte relação: $R_t(\%) = \frac{38,3}{\sqrt{E}}$ ^[16].

Figura 1.20- Diagrama esquemático do contador de fluxo de gás proporcional.

Fonte: Adaptado de JENKINS, R. (1999). X-RAY FLUORESCENCE

3.1.3. Detector de Cintilação- enquanto o detector de fluxo proporcional é ideal para medidas de grandes comprimentos de onda (baixas energias) não apresenta uma boa sensibilidade para comprimentos de onda menores que $1,5 \text{ \AA}$. Para estes comprimentos de onda, são de uso comum os contadores de cintilação. Estes constam de duas partes: o elemento fosforescente e o fotomultiplicador. O elemento fosforescente é tipicamente um cristal de Iodeto de Sódio (NaI), o qual foi dopado com Tálcio (Tl). Quando os fótons de Raios-X impactam sobre este cristal são produzidos fótons, com frequência correspondente à luz azul, cujo número é função da energia dos fótons incidentes. Os fótons produzidos geram elétrons mediante a interação com a superfície ativa do fotomultiplicador, sendo o número de elétrons incrementado linearmente por superfícies secundárias denominadas dínodos. A corrente produzida pelo fotomultiplicador é convertida em pulsos de voltagem. A resolução teórica (R_t) deste detector pode se expressar como: $R_t(\%) = \frac{128}{\sqrt{E}}^{[16]}$.

Figura 1.21- Detector de Cintilação: 1) Janela 2) Cintilador 3) Refletor de luz 4) Tubo de luz, 5) Fotocátodo, 6) Ânodo, R: resistor, C: capacitor

Fonte: Adaptado de DZIUNIKOWSKI, B. Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Analysis. (1989)

3.1.4. Detector de Estado Sólido- estes contadores aproveitam as propriedades elétricas de alguns semicondutores, constituindo os atuais detectores nas análises por Fluorescência de Raios-X. Um dos mais usados é o detector Si(Li) ^[18].

Detector Si(Li) – este detector consiste em um cilindro pequeno (de diâmetro 1cm e espessura 3mm) do Silício (tipo-p) que tem sido compensado pelo Lítio para incrementar sua resistividade elétrica. Uma barreira Schottky em contato com o disco de Silício produz um diodo p-i-n. Uma forma de inibir a mobilidade dos íons de Lítio e reduzir o ruído eletrônico, o diodo e seu pré-amplificador são esfriados à temperatura do Nitrogênio líquido. A resolução teórica (R_t) deste detector se pode expressar como: $R_t = \sqrt{[(\sigma)_{ruído}^2 + (2,35\sqrt{e_i F E})^2]}$, em que F é o fator de Fano, e para o detector Si(Li) é igual a 0,12. Avaliando R_t para a radiação correspondente à linha $K\alpha$ do Manganês (Mn- $K\alpha$, $E=5895\text{eV}$, $e_i = 3,8\text{eV}$) e para uma contribuição de ruído ($\sigma_{ruído}$) de 100 eV, a resolução obtida é de 160eV ^[16].

Tabela 1.3- Características dos Detectores de Raios-X

Tipo de Detector	Faixa de trabalho (Å)	Energia média do par iônico (eV)	Elétrons/ Fótons Cu- $K\alpha$			Resolução	
			Inicial	Ganho	Final	Em eV	Em %
Fluxo Proporcional de Gás	1,5-50	26,4	305	6×10^4	2×10^7	3638	45,3
Cintilação	0,2-2	350	23	10^6	2×10^7	1086	13,5
Si(Li)	0,5-8	3,8	2116	1	2×10^3	160	2,0

Fonte: JENKINS, R. (1999). X-RAY FLUORESCENCE SPECTROMETRY.

Esta tabela mostra que o detector Si(Li) apresenta a menor resolução (em unidades de energia) entre os diferentes tipos de detectores.

Figura 1.22- Esquema da ligação covalente entre os átomos de Silício no detector Si(Li).

Fonte: Adaptado de DZIUNIKOWSKI, B. Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Analysis. (1989)

Análises mediante Fluorescência de Raios-X na modalidade de Energia Dispersiva (EDXRF)

Revisão da literatura

Em 1959, Brown¹¹ fez uma revisão dos fundamentos, a instrumentação utilizada, o preparo de amostra e as potenciais aplicações da Fluorescência de Raios-X (em inglês XRF) ^[75].

Em 1962, Claisse et al.¹² fizeram o estudo do efeito da heterogeneidade da mistura $\text{SrF}_2/\text{SiO}_2$ nas intensidades XRF concluindo que: “*Existe uma zona de transição que vai depender do comprimento de onda da radiação primária e da composição do elemento analisado onde a intensidade de Fluorescência de Raios-X varia em função do tamanho da partícula*”, como também que: “*O uso da radiação policromática em vez da radiação monocromática resulta na diminuição do efeito da heterogeneidade*” ^[42].

Em 1963, Hickson¹³ reportou o uso de Fluorescência de Raios-X (XRF) para análises de argilas e fundentes, seja por moenda fina do material propriamente dito ou pela diluição usando o procedimento da fusão da amostra misturada com Tetraborato de Lítio ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) ^[34].

Em 1968, Luke¹⁴ publicou um método para a determinação de elementos traços em materiais inorgânicos e orgânicos por Fluorescência de Raios-X (XRF). O método está baseado no tratamento das amostras com ácidos para eliminar a matéria orgânica, seguido de etapas de separação química (ajuste de pH, precipitação, filtração) para remover os interferentes. Foi possível fazer a quantificação de 20 ng de Ni, Ti e Sc, e 0,1 µg de Ca, Cu, Fe, Co e Zn ^[76].

---

¹¹ [75] BROWN, F. **X-ray fluorescence analysis. A review.** *Analyst*, 1959, **84**, 344-355.

¹²[42] CLAISSE, F; SAMSON, C. **Heterogeneity effects in X-Ray analysis.** Department of Natural Resources of the Province of Quebec-Laboratory Services, 1962.

¹³ [34] BENNET, H.; OLIVER, G. **XRF Analysis of Ceramics, Minerals and allied Materials.** Chichester, England: Editorial John Wiley & Sons, 1992. p.1-9.

¹⁴[45] LUKE, C. **Determination of trace elements in inorganic and organic materials by x-ray fluorescence spectroscopy.** *Analytica Chimica Acta*, Volume 41, 1968, Pages 237–250

Em 1972, Ashley e Andrews¹⁵ investigaram a análise de Alumino-Silicatos por Fluorescência de Raios-X (XRF), usando o método de diluições múltiplas com Tetraborato de Lítio ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$), minimizando os efeitos mineralógicos, tamanho de partícula e textura que afetam a exatidão em XRF. Comparando os resultados XRF com os obtidos pela espectrometria de absorção na região Ultravioleta e pela espectrometria de emissão por Fotometria de Chama, eles obtiveram uma diferença média de 0,17% para o Alumínio (na forma de Al_2O_3) e de 0,23% para o Silício (na forma de SiO_2)^[66].

Em 1981, Holmes¹⁶ mostrou que os efeitos de matriz afetam o sinal XRF dos elementos: Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, Cr, Fe, Mo e W em partículas contidas em matrizes naturais, como por exemplo sedimentos marinhos, quartzo e pirita^[46].

Em 1981, Cox e Pollard¹⁷ desenvolveram um programa, baseado em Parâmetros Fundamentais, para ser aplicado na análise de vidros, cerâmicas e silicatos. Este programa considerou principalmente os efeitos de absorção. Eles destacaram que o aspecto crítico para obter resultados confiáveis é o adequado preparo das amostras^[55].

Em 1984, Chang e Wang¹⁸ analisaram por Fluorescência de Raios-X, na modalidade de energia dispersiva (EDXRF), monocamadas de Cobalto em superfícies de Sílica, comparando estes valores com os obtidos por Absorção Atômica-AAS (tomados como valores referenciais)^[37]:

Tabela 1.4 - Comparação dos resultados obtidos para o elemento Cobalto (%m/m) por EDXRF e por AAS

Nº Amostra	EDXRF(% m/m)	AAS(% m/m)
1	0,32±0,01	0,35
2	0,65±0,02	0,62
3	0,98±0,02	0,98
4	2,22±0,01	2,22

Fonte: C. Allen Chang* and Chen-Shi Huang. **Determination of Silica Surface-confined Monolayer Cobalt by Energy-dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry**. ANALYST, JANUARY 1984, VOL. 109,p.99.

Demonstrando assim, a consistência das análises feitas por EDXRF.

¹⁵ [66] ASHLEY, D.; ANDREWS, K. **Analysis of Aluminosilicate Materials by X-ray Fluorescence Spectrometry** THE ANALYST, NOVEMBER, 1972 Vol. 97, No. 1160, p.841-847.-

¹⁶ [46] HOLMES, G. **The Limitations of accurate "Thin-Film" X-Ray fluorescence Analysis of Natural particulate Matter: Problems and Solutions**. Chemical Geology. Vol.33, p.333-353. 1981.

¹⁷ [37] CHANG, C HUANG, C. **Determination of Silica Surface-confined Monolayer Cobalt by Energy-dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry**. ANALYST, JANUARY 1984, VOL. 109,p.99.

¹⁸ [55] COX, G.; POLLARD, A. **Computer programmes for the correction of matrix effects in the XRF analysis of glass, ceramics and related silicate systems**

Em 1988, Karanatsios¹⁹ fez a determinação quantitativa por XRF de Na, Mg, Al, Si, S, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Zn, Ga, As, Se, Zr, Mo, Sb, La, Ti, Pb e Th em catalisadores cerâmicos usados em plantas industriais. Estes resultados estiveram de acordo com aqueles obtidos por Ativação com Nêutrons (INAA) ^[56].

Em 1990, Potts²⁰ fez o estudo comparativo dos resultados obtidos por XRF, nas modalidades de energia dispersiva (EDXRF) e de comprimento de onda dispersiva (WDXRF), dos limites de detecção (em mg.Kg⁻¹) de elementos traços contidos em amostras geológicas ^[57]:

Tabela 1.5 - Comparação dos resultados obtidos por EDXRF e WDXRF para limites de detecção (mg.Kg⁻¹) para Ni,Cu,Zn,Ga,Rb,Sr,Y,Zr,Nb,Th contidos em amostras geológicas

Limite de Detecção do Elemento (mg.Kg ⁻¹)	Ni	Cu	Zn	Ga	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Pb	Th
EDXRF	19	10	12	8	6	4	4	4	4	8	9
WDXRF	6	6	9	6	3	3	3	6	6	6	9

Fonte: Philip J. Potts, Peter C. Webb and John S. Watson. **Industrial and Environmental Applications of X-ray Fluorescence Spectrometry**. ANALYTICAL PROCEEDINGS. MARCH 1990. VOL 27,p.67.

Concluindo que para os elementos leves (Z<30), WDXRF atinge melhores limites de detecção, e para os elementos médios e pesados, os limites de detecção obtidos por EDXRF são comparáveis aos obtidos por WDXRF.

Em 1997, Khuder²¹ fez a determinação por XRF de Urânio (na faixa de mg.Kg⁻¹) contido em soluções de Ácido Fosfórico(H₃PO₄), as quais foram adsorvidas sobre sais amoniacaís de Polifosfotungstatos ([P₂W₁₈O₆₂]⁶⁻); obtendo uma precisão de 2,3% e uma exatidão relativa de 2,7% ^[48].

¹⁹ [56] KARANATSIOS,J; FREIBURG,C; REICHERT ,W. BARNERT-WIEMER,H. Quantitative multi-element analysis of denitration ceramics by X-ray fluorescence spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* Issue 7, 3, 979-983 1988.

²⁰[57] POTTS, P.; WEBB, P.; WATSON, J. **Industrial and Environmental Applications of X-ray Fluorescence Spectrometry. Exploiting Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry for the Determination of Trace Elements in Geological Samples**. ANALYTICAL PROCEEDINGS. MARCH 1990. VOL 27,p.67.

²¹[48] KHUDER, A. **Determination of Uranium in Phosphoric Acid by XRF using lacunary polytungstophosphate salt (K₁₀P₂W₁₇O₆₁)**. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. Vol.224, p.49-51, 1997

Em 1999, Cloete²² publicou um estudo comparativo dos resultados obtidos por seis programas baseados em parâmetros fundamentais (*NBSGSC*, *CiLT*, *CiROU*, *CiLAC* (Canadá), *ALPHAS-Philips* (Holanda), *ALPHA-CSIRO* (Austrália)) para as análises XRF de silicatos contidos em rochas, usando o método de fusão com Tetraborato de Lítio ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) e Metaborato de Lítio (LiBO_2); encontrando algumas discrepâncias entre os resultados. A proporção em massa amostra/fundente foi de 1:4, sendo a composição do fundente 35.29% $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ + 64.71 % LiBO_2 ^[58].

Introdução: Análises por EDXRF

Durante a Segunda Guerra Mundial, os métodos de detecção de Raios-X foram aprimorados, e atualmente constituem uma metodologia de rotina para medir concentrações de maneira precisa e exata. Estas melhoras, as quais foram aceleradas pelo rápido progresso da física nuclear, têm promovido à aplicação da absorção e da emissão de Raios-X na análise química. Neste sentido, os químicos analíticos têm feito descobertas adicionais às que foram feitas pelos físicos no campo dos métodos de análise por Raios-X. A mais importante propriedade destes é seu poder de penetração, devido à alta energia dos Raios-X. Seguindo em ordem de importância, está a simplicidade do espectro XRF (na maioria das vezes), que merece igual ênfase para o desenvolvimento dos métodos analíticos, nos quais os desvios são frequentemente previsíveis (KLOCKENKÄMPER, 1997).

Até a década de 1960 quase todos os espectrômetros usavam detectores do tipo dispersivos em comprimento de onda (WDXRF), ou seja, trabalhavam com conjunto de monocromador e detector. Em meados da década de 1960, com o desenvolvimento do detector semiconductor no laboratório Lawrence Berkeley, produziu-se a espectrometria de Fluorescência de Raios-X na modalidade de energia dispersiva (EDXRF). Neste sistema, as diferentes energias dos Raios-X emitidas (Fluorescentes) são coletadas e ordenadas eletronicamente ^[17].

Na década de 1970, os espectrômetros equipados com detectores dispersivos em energia (EDXRF) estiveram disponíveis. Nestes, os detectores de Silício ou Germânio utilizados forneciam uma distribuição pulsada de amplitudes de voltagens proporcionais à distribuição das energias dos fótons. Separando eletronicamente estes pulsos, obtém-se o espectro em função da energia dos fótons. Devido a sua baixa

---

²² [58] CLOETE, HCC. *A Comparison of Software Packages for X-Ray Fluorescence Analysis of Silicates on Fusion Disks*. JCPDS-International Centre for Diffraction Data, p.743-752, 1999

resolução espectral, a primeira geração dos espectrômetros EDXRF não forneciam resultados quantitativos como no caso dos espectrômetros WDXRF. As técnicas de fitting dos espectros possibilitaram gradualmente a utilidade dos espectrômetros EDXRF na análise quantitativa ^[17]. O uso da Radiação Síncrotron iniciou-se nas décadas de 1980 e 1990 como fonte de Raios-X, os quais são emitidos pela aceleração de elétrons ou pósitrons armazenados em anéis magnéticos circulares, sendo aplicados em várias áreas de Fluorescência de Raios-X, incluindo a determinação de elementos em níveis de traços e na microscopia de Raios-X (JANSSENS, 2010)²³.

Determinação Qualitativa

Existem quatro etapas no esquema da análise de emissão por Raios-X: 1) Excitação da radiação característica no espécime por bombardeamento com fótons, elétrons ou prótons de alta energia; 2) A seleção da linha de emissão característica do elemento em questão mediante um detector do tipo dispersivo em energia ou dispersivo em comprimento de onda; 3) A detecção e a integração dos fótons característicos para medir a intensidade da linha de emissão característica; 4) A conversão da intensidade da linha de emissão característica para concentração, mediante um procedimento de calibração. A maioria dos elementos dá um ou mais conjuntos de linhas de emissão características e o número destas linhas mensuráveis no espectrômetro vai depender da faixa e resolução do espectrômetro, estando esta última na maioria dos espectrômetros comerciais entre 0,2-20 Å (60-0,6 keV) ²⁴. Desta forma, podendo detectar a maioria das linhas **K** e **L** e algumas linhas **M** dos elementos de maior Número Atômico (**Z**) ^[22].

Determinação Quantitativa

Para desempenhar a análise quantitativa de um elemento dado, deve-se medir a linha de emissão selecionada e relacionar sua intensidade com sua concentração. Tal relação é linear sobre uma limitada faixa de concentração, e na maioria dos casos, a intensidade da linha emitida é dependente não somente da concentração do elemento, senão também da influência dos outros elementos que compõem a amostra (o chamado efeito de matriz). Este efeito de matriz pode ser, em quase todos os casos, previsível e corrigível com uma cuidadosa calibração e com uso de programas de computação. Resultados precisos podem ser obtidos quando a fonte de Raios-X, o espectrômetro e o detector são estáveis e livres de erros sistemáticos ^[22].

---

²³[11] JANSSENS, K. et al. **Recent trends in quantitative aspects of microscopic X-ray fluorescence analysis**. Trends in Analytical Chemistry. v.29, 6, p.464-478, 2010.

²⁴[22] BECKHOFF, B. et al. **Practical X-Ray Fluorescence Analysis**. Berlin: Springer-Verlag, 2006. p. 433-533.

Revisão Histórica do Síncrotron

No ano de 1897, Larmor derivou uma expressão da eletrodinâmica clássica para a potência radiada, usando uma partícula com carga que foi acelerada [61, 62]^{25,26}.

No ano de 1898, Liénard estendeu os resultados de Larmor para o caso de uma partícula relativística, experimentando uma aceleração centrípeta em uma trajetória circular. A fórmula de Liénard mostrou que a potência radiada é proporcional a $(E/mc^2)^4/R^2$, em que E é a energia da partícula, m é a massa em repouso, c é a velocidade da luz e R é o raio da trajetória [61, 62].

Em 1907, Schott reportou sua tentativa em explicar a natureza discreta do espectro atômico, no estudo do movimento de um elétron relativista em um campo magnético homogêneo. Ele obteve expressões para a distribuição angular da radiação, como uma função dos harmônicos da frequência orbital [61, 62].

Na década de 1920, os físicos contemplaram a construção dos aceleradores de indução magnética e elétrica, conhecidos como Betatrones ou fontes de Raios-X intensos, pelo direcionamento do feixe acelerado sobre um alvo apropriado.

Na década de 1930, surgiu uma fonte alternativa aos tubos de Raios-X, os Aceleradores de Partículas (Ciclótrones). Nos Ciclótrones, os núcleos dos átomos são divididos pelas colisões com partículas de alta energia [61, 62].

Na década de 1940 foi construído o primeiro Betatron por Kerst na Universidade de Illinois. Este Betatron, com energia de 2,3MeV trabalhou com sucesso seguidos pelos Betarones de 20 MeV e 100MeV [61, 62].

Em meados da década de 1940, Schwinger derivou as propriedades das partículas relativistas aceleradas em uma trajetória circular. No ano de 1944, Ivanenko e Pomeranchuk, na União Soviética, publicaram seus cálculos, os quais mostravam a

---

²⁵ [61] X-Ray Data Booklet Section 2.2 **History of Synchrotron Radiation**. http://xdb.lbl.gov/Section2/Sec_2-2.html

²⁶[62]. HETTEL, R.; DECKER, G; CARWARDINE,J: **History of Synchrotron Radiation Sources**. The **Stanford Synchrotron Radiation Lightsource (SSRL)**, 2003. http://www.aps.anl.gov/asd/diagnostics/uspas03/SR_history.pdf

perda de energia devida aos elétrons radiantes que poderiam limitar a energia obtida no Betatron [60].

No ano de 1945, McMillan (Estados Unidos) e Veksler (União Soviética) propuseram o Síncro-Cíclotron para alcançar altas energias. Em 1947 foi vista, pela primeira vez, a luz da Radiação Síncrotron na General Electric Research Laboratory em New York. O dispositivo foi construído por Pollock, e possuía uma energia de 70MeV. Mas estes experimentos não foram bem sucedidos, porque esta radiação causava uma significativa perda de energia nas partículas ^[61, 62].

Na década de 1950 foi construído o primeiro anel armazenador em Cornell (Estados Unidos), com uma energia de 1,3GeV.

Em 1960, a Radiação Síncrotron foi reconhecida por suas propriedades excepcionais que superavam as limitações dos tubos de Raios-X ^[60,61].

Na década de 1970, os cientistas começaram a discussão para produzir Raios-X altamente energéticos ^[62].

Na década de 1980 e 1990 foram construídos os Síncrotrons nos Estados Unidos, França, Japão e Austrália ^[62].

Em 1997, já estava em operação o Laboratório Nacional de Luz Síncrotron em Campinas-Brasil [65].

Figura 1.23- Luz Síncrotron (no interior do círculo verde) no Laboratório da General Electric-1947.

Fonte: Adaptado da Ref.[61]. http://xdb.lbl.gov/Section2/Sec_2-2.html

Introdução Radiação Síncrotron

Em 1947 foi visualizada pela primeira vez, em um acelerador de elétrons, a luz emitida pelo Síncrotron. Este fenômeno foi consequentemente denominado Radiação Síncrotron, a qual está ligada à emissão de ondas eletromagnéticas por uma carga que é acelerada ou detida. Em um acelerador cíclico, a partícula com carga experimenta um movimento circular em um campo magnético, o qual é uniforme na direção da trajetória da partícula. Como foi mencionado por A. Lienard (1898), sob determinadas condições, os elétrons relativistas se tornam uma fonte poderosa de radiações eletromagnéticas devido à alta aceleração centrípeta:

$$W = \frac{\partial E}{\partial t} = \frac{2}{3} \frac{e_0^2 c}{R^2} \left(\frac{E}{m_0 c^2} \right)^4$$

Em que W é a energia perdida devida à radiação, R é o raio da orbita da rotação, e $m_0 c^2 = 0,5 \text{ MeV}$ é a massa em repouso do elétron, E é a energia e t o tempo.

A radiação emitida por uma partícula relativista com carga, movimentando-se em um campo magnético, foi estudada por G. Schott (entre os anos 1907-1912). Schott tentou construir um modelo de um átomo de Hidrogênio, para poder explicar a natureza discreta do espectro de emissão. A radiação dos elétrons relativistas em um campo magnético tornou-se importante na década de 1940, pelo rápido desenvolvimento da tecnologia dos aceleradores cíclicos. O desenvolvimento da teoria da Radiação Síncrotron tem levado ao descobrimento de novas propriedades. D.D. Ivanenko e I. Ya. Pomeranchuk, em 1944, afirmaram que o acelerador de indução cíclica, o Betatron, deve operar com um determinado limite de radiação, porque os elétrons perdem uma grande quantidade de energia pela radiação (300 MeV), (I.M. Ternov, 1985).

O desafio da Radiação Síncrotron estimulou o desenvolvimento da tecnologia dos aceleradores, e o aumento da energia das partículas aceleradas. A estabilidade de fase foi no princípio proposta por V.I. Veksler e E.M. McMillan (1945), baseados na compensação automática para a perda de energia dos elétrons, devido à radiação. Isto levou a um novo tipo de acelerador: o Síncrotron, o qual proporcionou a abertura de novos horizontes na procura de altas energias. A primeira observação visual da radiação dos elétrons relativistas foi feita por Pollock e colaboradores em 1947. Eles também estudaram a distribuição espectral angular da potência radiada no intervalo de

comprimentos de onda desde 3500 Å até 7000 Å (30-80 MeV aproximadamente). Os valores experimentais obtidos estiveram em concordância com a teoria. D Tombulian e P. Hartmann (1956) conduziram na Universidade de Cornell um acelerador de 320MeV, em um estudo sistemático da Radiação Síncrotron na região de Ultravioleta de Vácuo. Estes experimentos, que foram levados com feixe de elétrons (10^{11} partículas por ciclo de aceleração), mostraram serem consistentes com a teoria da radiação monoelétrica. Em 1956, A.A. Sokolov e I.M. Ternov mostraram que a Radiação Síncrotron exibe uma pronunciada polarização linear. As propriedades da polarização podem ser descritas pela equação de Schott, para a distribuição espectral angular da potência radiada ($W_{\sigma,\Omega}$):

$$\frac{dW_{\sigma,\Omega}}{d\Omega} = \frac{e_0^2 c \beta^2 v^2}{2\pi R^2} \{I_\sigma \beta J_v' (v\beta \sin \theta) - I_n \cot \theta J_v (v\beta \sin \theta)\}^2$$

Em que $d\Omega$ é o ângulo sólido, $\beta = v/c$, v é o número do harmônico, J_v e J_v' é a função de Bessel e sua derivada do argumento (θ) respectivamente, θ foi o ângulo medido na direção do campo magnético (I.M. Ternov, 1985).

A Radiação Síncrotron está completamente polarizada linearmente no plano da órbita de radiação do elétron ($\theta = \pi/2$). As propriedades desta radiação são importantes, fundamentalmente porque podem ser usadas em experimentos. A primeira equação que considera os efeitos quânticos foi obtida por A.A. Sokolov, N.P. Klepikov e I.M. Ternov (1952), (I.M. Ternov, 1985):

$$W^q = W \left\{ 1 - \frac{55\sqrt{3}}{16} \frac{h}{m_0 c R} \left(\frac{E}{m_0 c^2} \right)^2 + \dots \right\}$$

Em que W^q e W correspondem às potências radiadas considerando e sem considerar os efeitos quânticos respectivamente. Este resultado foi, na sequência, confirmado por Schwinger (1954). As flutuações quânticas na Radiação Síncrotron são consideradas nos cálculos do movimento das partículas, os quais são importantes no desenho dos anéis de armazenamento de elétrons e pósitrons acelerados a altas energias, na presença de campos magnéticos por várias horas. Uma das propriedades desta radiação é a coerência, a qual existe quando a distância entre os elétrons é menor do que o comprimento de onda da luz emitida. As flutuações quânticas evitam que os elétrons fiquem muito próximos. Estudos teóricos (A.A. Sokolov²⁷ e I.M. Ternov, 1964)

---

²⁷ [60] I.M. TERNOV, V. M. (1985). SYNCHROTRON RADIATION AND ITS APPLICATIONS- Translated from Russian by S.J.Amoretty. New York: Harwood Academic Publishers.

mostraram que a Radiação Síncrotron é responsável pela orientação direcional do spin do elétron com referência ao campo magnético externo aplicado, o que leva a autopolarização do feixe. A autopolarização é o método de obtenção de elétrons e pósitrons relativistas com spin orientado. O feixe dessas partículas é essencial para os experimentos de física de altas energias (I.M. Ternov, 1985).

A espectroscopia assistida por Radiação Síncrotron abrange energias desde alguns eV até dezenas de KeV, estendendo-se desde a região correspondente ao Infravermelho até a região dos Raios-X, respectivamente. A interação da Radiação Síncrotron com a matéria é registrada simultaneamente com o espectro medido desta radiação, como no caso da luminescência (Fosforescência e Fluorescência) e da Termoluminescência. Os fotoelétrons produzidos por bombardeamento da matéria com a Radiação Síncrotron podem ser registrados pela Espectroscopia de Fotoelétrons (XPS), na qual a distribuição angular e da energia dos fotoelétrons são determinadas. Outro método utilizado é a Espectrometria de Massas, para analisar os resultados da interação fotoquímica desta radiação com a matéria. Além das aplicações da Radiação Síncrotron nos diferentes campos da ciência (cristalografia de proteínas, superfícies de sólidos, ciências ambientais, ciência dos materiais, biomicroscopia, catálises e outras), também tem aplicação no campo industrial, por exemplo, na microlitografia para a fabricação de microcircuitos (I.M. Ternov, 1985).

Figura 1.24- Faixas de energia abrangidas pela Radiação Síncrotron.

Fonte: Adaptado de Attwood, D. **Introduction to Synchrotron Radiation and its Applications**. University of California, Berkeley and Center for X-Ray Optics Lawrence Berkeley National Laboratory. <http://www.coe.berkeley.edu/AST/sxreuv>.

Os Raios-X são ondas eletromagnéticas de alta energia (baixos comprimentos de onda), que estão situados no espectro electromagnético entre as regiões correspondentes aos Raios Ultravioletas e aos Raios Gamma. Seu comprimento de onda, cuja magnitude está nas décimas de nanômetros (nm), possibilita a análise de

átomos e ligações químicas. Os Raios-X se classificam, segundo sua energia, em duros (do inglês Hard X-Rays), cuja energia está no intervalo de 10-120 keV (0,10-0,01nm respectivamente); e em brandos (do inglês Soft X-Rays), cuja energia é menor que 10 keV (>0,10nm). Os Raios-X podem ser absorvidos, espalhados e/ou difratados, também pode existir emissão (Fluorescência) da energia absorvida por estes raios. As interações entre os Raios-X e a matéria fornecem informação sobre a composição da amostra e a posição dos átomos nesta [63].

O Síncrotron é uma fonte muito intensa de Raios-X. O fenômeno físico que se produz no Síncrotron acontece quando os elétrons em movimento mudam de direção, emitindo energia. Quando os elétrons são movimentados, o suficientemente rápido, estes emitem Raios-X. As vantagens dos Raios-X produzidos pelo Síncrotron são: estrutura, coerência e polarização [63]. Além disso, os raios produzidos possuem intensidades que são 10^4 - 10^5 vezes superiores às intensidades produzidas nos espectrômetros de laboratório. O Síncrotron acelera os elétrons a velocidades extremamente altas e mudam a direção destes periodicamente, fazendo com que os Raios-X resultantes sejam emitidos como dezenas de feixes de fina espessura, cada um deles orientado para uma determinada linha de análise. O Síncrotron está composto pelas seguintes partes:

Anel Armazenador- é um tubo de 844 metros de circunferência, onde os elétrons circulam por horas com velocidades próximas à da luz. Este tubo é mantido em uma pressão extremamente baixa (10^{-12} bar). Na medida em que os elétrons viajam no anel (trajetória circular), eles passam através de diferentes tipos de magnetos produzindo Raios-X [63].

Pré-acelerador- tem 300m de comprimento, onde os elétrons são acelerados a uma energia de 6 bilhões de elétrons volts (6GeV). A cada 50 milissegundos (ms) são fornecidos um conjunto de elétrons no anel armazenador [63].

Magnetos no anel armazenador- o anel armazenador contém 32 seções retas e 32 seções curvadas em forma alternada. Em cada seção curvada, dois magnetos curvados forçam a mudança da trajetória dos elétrons no anel. Em cada seção reta, um conjunto de magnetos garante que a trajetória dos elétrons seja o mais próxima da ideal (circular). Nestas seções retas estão os onduladores, os quais produzem Raios-X de alta energia [63].

Figura 1.25- Tipos de magnetos no anel armazenador.

Fonte: Adaptado de [63]. <http://www.esrf.eu/about/synchrotron-science>.

Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS)-Campinas- Brasil.

O LNLS consta de 15 linhas em operação para os usuários, abrangendo desde alguns eV até dezenas de KeV. A metade de elas está dedicada ao estudo estrutural nos materiais, pesquisando como estão os átomos e as moléculas arranjadas no espaço. Estas linhas estão divididas em três grupos: Difração de Raios-X (linhas XRD1, XRD2 e XPD), Cristalografia de Moléculas (linhas MX1 e MX2) e Espalhamento em baixo ângulo-SAXS (linhas SAXS1 e SAXS2). A outra metade das linhas está orientada principalmente a espectroscopia de materiais, estudando como os elétrons reagem com a radiação eletromagnética. Estas linhas estão divididas em dois grupos: Espectroscopia de Absorção e Fluorescência de Raios-X (linhas XAFS1, XAFS2, DXAS e XRF) e Espectroscopia UV e de Raios-X Brandos (linhas PGM, SXS, TGM e SGM).

Figura 1.26- Foto panorâmica do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), Campinas- Brasil.

Fonte: http://pt.wikipedia.org/wiki/Laborat%C3%B3rio_Nacional_de_Luz_S%C3%ADncrotron.

Figura 1.27- Organização das linhas de análise no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), Campinas- Brasil.

Fonte: <http://lnls.cnpm.br/beamlines/>.

As linhas do LNLS que foram utilizadas no presente trabalho foram a linha XRF principalmente e a linha XAFS2. Na linha XRF (D09-XRF-LNLS) foram utilizadas duas variantes de Fluorescência de Raios-X:

- 1) Fluorescência de Raios-X na modalidade de Reflexão Total e Ângulo rasante (TXRF e GIXRF respectivamente) para a determinação qualitativa, semiquantitativa e quantitativa de elementos em nível de traços (Titânio e Zinco).
- 2) Microfluorescência de Raios-X (μ XRF) para obter imagens bidimensionais (mapeamentos) da distribuição elementar dos elementos Titânio (Ti), Zinco (Zn), Silício (Si), Bromo (Br) e Tungstênio(W).

Na linha XAFS2 foram realizadas as análises de absorção de Raios-X nas modalidades de XANES (do inglês X-Ray Absorption Near Edge Structure) e EXAFS (do inglês Extended X-Ray Absorption Fine Structure), para determinar a geometria e o

ambiente químico respectivamente dos átomos do Tungstênio (W) nos materiais analisados.

Radiação Síncrotron nas análises por Fluorescência de Raios-X.

Um dos mais amplos métodos analíticos que fazem uso dos Raios-X como meio de excitação e sinal analítico é a Fluorescência de Raios-X (XRF). Entanto que as bases para as determinações qualitativas e quantitativas da Espectrometria de Raios-X foram dadas por Moseley em 1913; somente com a introdução do primeiro espectrômetro comercial no ano de 1948, XRF começou a tornar-se como um método analítico multielementar estandardizado em muitos laboratórios de pesquisa é nas indústrias (como por exemplo, na indústria de cimento) [13].

O desenvolvimento da óptica para os Raios-X nas décadas de 1980 e 1990 gerou o surgimento de duas novas variantes, ambas das quais estão baseadas no confinamento do volume de interação do feixe primário de Raios-X com o material analisado [13].

A) Microfluorescência de Raios-X (μ XRF)- em que um feixe de fótons de pequeno diâmetro ($\leq 10\mu\text{m}$), e de suficiente intensidade para possibilitar a coleção das taxas de contagem na faixa de 1000-10000 cps (contas por segundo); pode ser obtida mediante fontes de Raios-X de alta intensidade (como por exemplo, μ XRF assistida por Radiação Síncrotron) ou mediante a focalização do feixe incidente (como no caso dos espectrômetros μ XRF de laboratório).

B) Reflexão Total da Fluorescência de Raios-X (TXRF)- esta condição é obtida irradiando um material (opticamente plano), com um feixe de Raios-X paralelo em um ângulo incidente que seja menor que o ângulo crítico (α_c) do material, com o qual se consegue analisar algumas dezenas de nanômetros debaixo da superfície deste.

Nas instalações do Síncrotron, uma fonte de altas intensidades de Raios-X ao redor do mundo, vários tipos de espectrômetros μ XRF têm sido instalados. Nestes instrumentos, o feixe branco (policromático) ou monocromático do Síncrotron, pode ser

colimado até alcançar dimensões na faixa de alguns micrometros (K. Janssens, 1996)²⁸. Se for empregada para este propósito uma fonte convencional de Raios-X (como por exemplo, o tubo de Raios-X), a colimação resultaria em um fluxo de Raios-X demasiado baixo para ser útil nos experimentos por XRF. Entretanto, os avanços na óptica de capilares para os Raios-X, baseada na reflexão total (por várias vezes) destes raios nas paredes internas dos capilares, viabilizaram a construção de espectrômetros μ XRF de bancada, para uso em laboratórios, mas com uma resolução menor que a atingida no caso do Síncrotron.

Tabela 1.6- Profundidade de penetração dos elétrons, pósitrons e fótons de Raios-X em vários elementos.

Elemento	Número Atômico (Z)	Massa Atômica	Densidade (g/cm ³)	μ_L (cm ⁻¹)	Faixa de Penetração (μ m)		
					Raios-X (20 keV)	Elétrons (20 keV)	Prótons (2,5 MeV)
Carbono (C)	6	12,0	1,9	0,79	12000	5	55
Silício (Si)	14	28,1	2,3	10,0	1000	5	68
Ferro (Fe)	26	55,9	7,8	200	50	1,6	27
Prata (Ag)	47	107,9	10,5	189	50	1,7	28
Chumbo (Pb)	82	207,2	11,3	971	10	2,0	37

μ_L : coeficiente de absorção linear de Raios-X

Fonte: Adaptado de [13]

Esta tabela revela o maior poder de penetração dos fótons que as partículas com carga (os elétrons e os prótons) em matrizes com Número Atômico (Z) menor que 20; os prótons apresentam um valor intermediário entre os correspondentes aos fótons e aos elétrons. A queda na profundidade de penetração das partículas com carga está determinada pela perda gradual de energia que ocorre como resultado do espalhamento inelástico, produto das interações com a matéria.

A seguir são comparadas as seções de choque dos métodos XRF (do Inglês X-Ray Fluorescence), EPXMA (do Inglês Electron Probe X-Ray Microanalysis) e PIXE (do Inglês Proton Induced X-Ray Emission) ^[13]:

²⁸ [13] JANSSENS, K. (1996). Synchrotron Radiation Induced X-Ray Microfluorescence Analysis. Mikrochim. Acta [Suppl.] 13, p. 87-115.

Figura 1.28- Seções de choque para os Fótons de Raios-X, Elétrons e Prótons, em função do Número Atômico (Z).

Fonte: Adaptado de [13]

Esta figura ilustra que para os elétrons e os prótons, as seções de choque e, portanto a probabilidade de emissão de Raios-X diminui com o aumento no Número Atômico (Z) ^[13]. Desta figura se pode observar que em valores de $Z < 10$, a probabilidade de emissão de Raios-X por parte dos elétrons e dos prótons é superior que os fótons; pelo que se deduz que análises empregando bombardeio com elétrons (EPXMA) e prótons (PIXE) são efetivas na determinação dos elementos leves (por exemplo: Carbono, Nitrogênio, Oxigênio). Ainda para os elementos na faixa de Z: [10-20] estes podem ser analisados pelo uso dos Prótons (PIXE), e a partir de valores de $Z > 20$ o método a aplicar é a Fluorescência de Raios-X (XRF).

Tubo de Raios-X vs. Radiação Síncrotron.

Na comparação de fontes de Raios-X, é relevante o fluxo F (número de fótons emitidos/intervalo de energia/segundo) o Brilho B (o fluxo emitido por unidade de ângulo sólido) e a Brilliance b (o brilho por unidade do tamanho da fonte). Quando um microfeixe de Raios-X é formado, o fluxo dos fótons que incide na amostra é proporcional ao Brilho da fonte. No caso de um feixe de Raios-X microfocalizado (mediante um dispositivo óptico como, por exemplo, capilares e policapilares), a densidade do fluxo na superfície da amostra é proporcional à brilliance da fonte. Na seguinte figura são comparadas as brilliances dos tubos de Raios-X, de Cobre (Cu) e de Molibdênio (Mo), com as correspondentes aos diferentes Síncrotrons, como também as

correspondentes aos magnetos curvados, “wigglers” e onduladores, mostrando que estes últimos possuem as maiores brilliances ^[13].

Figura 1.29– Brilliance das fontes convencionais e dos Síncrotrones

Fonte: Adaptado de [13]

A Radiação Síncrotron é gerada quando um feixe de elétrons ou de pósitrons relativistas é forçado a mudar de direção no anel armazenador. Quando a velocidade dos elétrons é próxima da velocidade da luz, a radiação será emitida na forma de um cone estreito (de alguns miliradianes de largura), centrado ao redor do vetor velocidade dos elétrons, no momento da aceleração. Como resultado, o Síncrotron possui uma brilliance muito superior que os tubos de Raios-X, portanto, são mais adequados para produzir microfexes. Para μ XRF assistida por Radiação Síncrotron, uma propriedade importante é o alto grau de polarização. A intensidade total da radiação emitida pode ser considerada como composta por componentes, paralelo ($I_{||}$) e perpendicular ($I_{\perp}$). O grau de polarização linear P é definido como:

$$P = \frac{(I_{||} - I_{\perp})}{(I_{||} + I_{\perp})}$$

Devido à polarização, as interações de espalhamento que ocorre com os átomos da amostra colocados no plano do anel armazenador causa que os fótons sejam espalhados preferencialmente fora do plano. Portanto, nos experimentos XRF com a amostra colocada a 45° do feixe incidente e com o detector situado a 90° deste, mas também no plano do anel armazenador (paralelo), o espectro resultante mostrará uma

notável redução no nível de espalhamento do que quando o detector está situado fora do plano de detector (perpendicular) ^[13].

Figura 1.30- Arranjos experimentais em XRF assistida por Radiação Síncrotron gerando o mínimo espalhamento (I_p) e máximo espalhamento (I_r).

Fonte: Adaptado de [13]

Determinação Quantitativa usando μ XRF.

Em μ XRF, para uma amostra homogênea de espessura T , a intensidade característica (I_j) observada de um elemento j (com energia E_j), para uma excitação com um feixe monocromático de energia E_0 é proporcional a:

$$I_j \propto \int_0^T e^{-[\mu_0 \rho z \csc \phi + \mu_j \rho z \csc \psi]} \cdot c_j \cdot I_0(E_0) \tau_j(E_0) \rho dz \propto c_j I_0(E_0) \tau_j(E_0) \left(\frac{(1 - e^{-\chi \rho T})}{\chi} \right)$$

Em que $\chi = \mu_0 \csc \phi + \mu_j \csc \psi$, ϕ e ψ são os ângulos do feixe incidente e emergente (Fluorescente) respectivamente, ρ é a densidade do material, $\tau_j(E_0)$ é a seção transversal de absorção fotoelétrica do elemento j na energia E_0 e μ_0 , μ_j são os coeficientes de absorção (linear) dos Raios-X do material nas energias E_0 (feixe incidente) e E_j (feixe Fluorescente). O termo c_j é a concentração do elemento j e I_0 é a intensidade primária do feixe.

Na quantificação por μ XRF, I_j está expressa como função de c_j ($I_j = f(c_j)$) ou na ordem inversa ($c_j = f^{-1}(I_j)$), pelo denominado “Método de Parâmetros Fundamentais (FP)”. Esta aproximação na quantificação tem a vantagem de que pode

ser aplicado a qualquer matriz ou condição de excitação, mas é limitada em exatidão, como resultado da incerteza nas constantes físicas empregadas: seções de choque fotoelétricas, coeficientes de absorção, rendimentos de Fluorescência, probabilidades de transição, etc. Para adquirir maior exatidão, se precisaria de calibração com um grande número de materiais de referência certificados, que possuam similar composição e matriz quanto às amostras. Tendo em vista a grande flexibilidade do Método de Parâmetros Fundamentais (FP), é o mais frequentemente usado na Fluorescência de Raios-X assistida por Radiação Síncrotron. Entretanto, para usar a equação correspondente aos Parâmetros Fundamentais, precisa-se saber a espessura da amostra e a composição da “matriz escura ou matriz invisível”, constituída pelos elementos C, N, O, H, que não puderam ser determinadas por XRF. Não obstante, estes elementos podem contribuir de forma significativa à autoabsorção do feixe incidente e do feixe Fluorescente, pelo que sua presença deve de ser corrigida. Quando estas quantidades não são conhecidas a priori, em XRF convencional a massa ρT e o Número Atômico médio $\langle Z \rangle$ são estimados a partir das intensidades do espalhamento Rayleigh (elástico) e Compton (inelástico): I_R e I_C . Para um arranjo experimental dado, uma curva de calibração teórica ou empírica, entre a massa ρT e o espalhamento total $I_R + I_C$, e outra entre o Número Atômico médio $\langle Z \rangle$ é a razão I_C/I_R devem ser estabelecidas ^[13].

Tabela 1.7- Características dos diversos métodos de microanálise.

Método Analítico	Partícula ou Fóton	Energia (keV)	Análise Destrutiva?	Tamanho do feixe (μm)	Profundidade da amostragem (μm)	Limite de Detecção (mg/Kg^{-1})	Exatidão relativa (%)
EPXMA	e^-	5-100	Não	<0,1	1-10	> 100	<20%
μXRF Síncrotron	Raios-X	2-80	Não	3-20	10-1000	1-100	<10%
μXRF Laboratório	Raios-X	2-60	Não	5-60	10-1000	10-100	<10%
$\mu\text{-PIXE}$	p^+, α	1-4.10 ³	Sim/Não	0,2-5	5-100	5-10	<20%
SIMS	M^+, N^-	10-30	Sim	0,5-1	1.10 ⁻²	<1	> 10%

Fonte: Adaptado da Ref.[13]

Esta tabela mostra que μXRF assistida por Radiação Síncrotron apresenta menores limites de detecção que μXRF de laboratório, o que pode ser justificado pela polarização da Radiação Síncrotron, o que aprimora a razão (sinal/ruído); mas ambas possuem similar profundidade de amostragem. Quando comparada com outros métodos, μXRF apresenta a melhor exatidão relativa, demonstrando sua capacidade como método analítico.

Análises por Microfluorescência de Raios-X (μ XRF)

Revisão na Literatura de Microfluorescência de Raios-X (μ XRF)

Em 1928, Glockner e Schreiber demonstraram a possibilidade de fazer análises químicas de Titânio e Vanádio utilizando microfeixes de Raios-X [23] ²⁹.

Já em 1957, Ducumb, realizou as primeiras análises por varredura com microscópios de Raios-X, e Long e Cosslett reportaram limites de detecção nos níveis de pictogramas (10^{-12} g) nas análises feitas com microfeixes de Raios-X ^[23].

Em 1957 Zeits e Baez predisseram um limite de detecção teórico na faixa dos 10^{-14} gramas, concluindo que comparada à microsonda de elétrons, a microsonda de Raios-X foi superior em sensibilidade relativa, mas não em detecção ^[23].

Na década de 1980, μ XRF foi redescoberta, com o primeiro detector de energia dispersiva (ED) para produzir imagens por Raios-X; como também durante este período, a óptica dos capilares foi usada para concentrar o feixe de Raios-X reduzindo o seu tamanho [10] ³⁰.

Em 1986, Nichols e Ryon equiparam um gerador de Raios-X de ânodo rotativo, consistindo em um microdifratômetro, gerando um microfeixe com dimensões entre 10-100 μ m. O uso do difratômetro possibilitou a translação manual da amostra através do feixe, possuindo um microscópio para visualizá-la (a amostra) ^[10].

Em 1987, Boehme descreveu o uso de μ XRF para o mapeamento elementar de uma área de 400mm² de material geológico, ressaltando que μ XRF providencia informação complementar aos dados obtidos por microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia por sonda de elétrons (em inglês EPXMA) e XRF convencional ^[10].

---

²⁹ [21] VAN GRIEKEN, R; MARKOWICZ, A. **Handbook of X-Ray Spectrometry**. New York: Editorial Marcel Dekker, Inc. 2002. p.1-38.

³⁰ [10] JANSSENS, K; ADAMS, F. **Microscopic X-Ray Fluorescence Analysis**. Chichester, England: Editorial John Wiley & Sons, 2000. p.1-10; 117-129.

Em 1987, Nichols et al. investigaram o efeito dos parâmetros instrumentais, como a posição, tamanho da abertura do microfeixe, a forma do feixe e a divergência deste sobre a resolução lateral e a sensibilidade nas análises μ XRF^[10].

No ano 1992, Larsson e Engström reportaram um limite de detecção de 40fg (4×10^{-14} g) para o Cálcio contido em um espécime de papel^[23].

Revisão na Literatura de Microfluorescência de Raios-X assistida por Radiação Síncrotron

Em 1972, Horowitz e Hawell descreveram o primeiro arranjo experimental para análises com microfeixes de Raios-X assistida por Radiação Síncrotron^[23].

No ano 2008, Xie *et al.*, usaram um método estatístico multivariável, para determinar as distribuições elementares obtidas por μ XRF em aves marinas [45]³¹, e Elam *et al.* avaliaram o número mínimo de padrões para analisar, de forma confiável, amostras de plásticos utilizando Parâmetros Fundamentais, mediante μ XRF^[45].

No ano 2009, Homma-Takeda *et al.*, desenvolveram um padrão, utilizando álcool polivinílico como matriz, para a determinação de elementos, em amostras ambientais, por μ XRF^[45].

No ano 2009, Czyzycki *et al.*, utilizaram a simulação de Monte Carlo para determinação elementar por μ XRF em padrões NIST K3089 na forma de micro-esferas de vidro^[45].

No ano 2009, Matsuyama *et al.*, obtiveram resoluções menores que 100nm no Síncrotron Spring-8 no Japão, mapeando o Fósforo (na forma de Tri-Fosfato) em partículas coloidais de Ouro contidas em mitocôndrias, mediante o uso de μ XRF . As aproximações quantitativas ainda necessitam de aprimoramento, já que a correlação entre a intensidade de Microfluorescência de Raios-X (μ XRF) e a concentração é, em geral, complexa, devido à heterogeneidade das amostras e a escassez de padrões adequados^[45].

---

³¹ [22] FITTSCHEN, U.; FALKENBERG, G. *Trends in environmental science using microscopic X-ray fluorescence*. Spectrochimica Acta Part B. Vol.66, p.567–580, 2011.

No ano 2009, o conceito de quantificação por μ XRF foi descrito por Sun *et al.*, que analisaram elementos em partículas de aerossóis. Eles também determinaram limites de detecção para o arranjo experimental utilizado, usando como materiais de referência filmes finos depositados sobre substratos de Mylar®. A quantificação foi feita utilizando uma aproximação de Parâmetros Fundamentais, baseada em retro-espalhamento ^[45].

No ano 2009, Schaumann *et al.* desenvolveram filmes consistindo em multicamadas de polímeros como referência, para modelar μ XRF em geometria confocal ^[45].

No ano 2009, Toque *et al.*, descreveram a reconstrução das imagens de distribuições elementares obtidas por μ XRF assistida por Radiação Síncrotron ^[45].

No ano 2010 Elam *et al.*, apresentaram um método combinado de Parâmetros Fundamentais, considerando excitação múltipla para ser usado na análise μ XRF de amostras complexas ^[45].

No ano 2009 Molloy e Sieber avaliaram o critério na análise por microfios, usando métodos multivariáveis como a análise de componentes principais (PCA) ^[45].

Introdução Microfluorescência de Raios-X (μ XRF)

Microfluorescência de Raios-X (μ XRF) é uma das modalidades de XRF, e tem se desenvolvido rapidamente desde a década de 1990 devido, principalmente, ao uso da Radiação Síncrotron e aos avanços da tecnologia na óptica dos Raios-X. O campo de aplicação da μ XRF é: ciência dos materiais, controle de qualidade, geologia, arqueologia, meio ambiente. Neste último, a μ XRF é especialmente útil em determinar metais em partículas, sementes e biomateriais [11]³². Pode estabelecer-se que μ XRF providencia novas possibilidades ao químico analítico, preenchendo o espaço existente entre a Fluorescência de Raios-X(XRF) no interior do sólido (*bulk*) e a Microanálise de

---

³² [11] JANSSENS, K. et al. **Recent trends in quantitative aspects of microscopic X-ray fluorescence analysis**. Trends in Analytical Chemistry. v.29, 6, p.464-478, 2010.

Raios-X por sonda de elétrons (EPXMA, do inglês *Electron probe X-Ray microanalysis*). A μ XRF é empregada para fazer análises da composição elementar de amostras homogêneas e heterogêneas com resolução espacial, ou seja, para obter perfis e mapeamentos das concentrações. Além disso, a μ XRF fornece informação detalhada sobre as distribuições elementares. Para tanto, o feixe primário de Raios-X com uma microscópica seção transversal, a qual foi obtida usando a óptica de Raios-X, irradia a amostra e induz a emissão da Fluorescência a partir de um microponto. Um detector coleta a radiação Fluorescente que contém a informação sobre a composição local da amostra. Análises pontuais, análises em linha, ou coleta de imagens (bidimensionais e tridimensionais) de mapeamento elementar são possíveis movimentando a amostra no caminho do feixe de Raios-X manualmente, ou por meio de controle remoto.

Figura 1.31- Geometria da Microfluorescência de Raios-X (Adaptado de Chang, W. 2001 p.325).

Fonte: Adaptado de Chang, W. et al. ANALYTICAL MICRO X-RAY FLUORESCENCE SPECTROMETER. Copyright(c) JCPDS-International Centre for Diffraction Data 2001, Advances in X-ray Analysis, V44, p.325

Medidas por μ XRF favorecem a análise de materiais heterogêneos, e como o feixe é focalizado, pode-se analisar microrregiões, resultando em uma diminuição do ruído de fundo. Portanto, obtém-se uma melhora na razão sinal/ruído. Desta forma, se aumenta a sensibilidade, permitindo a análise e o mapeamento dos elementos ao nível de traços, alcançando em alguns casos a faixa de $\mu\text{g.Kg}^{-1[10]}$. Os espectrômetros μ XRF de laboratório estão na faixa de resolução lateral de $10\mu\text{m}$ - $100\mu\text{m}$, e têm boa sensibilidade quando é empregada a óptica de policapilares. Contudo, é de ordens de magnitude menor se é comparada àquela obtida pela μ XRF assistida por Radiação Síncrotron. Mediante estas análises, altas sensibilidades e menores limites de detecção podem ser alcançados em função da alta intensidade dos Raios-X aplicada

sobre a amostra, e da natureza polarizada da Radiação Síncrotron. A sensibilidade, a qual é definida como a intensidade do sinal detectada de uma unidade de massa por unidade de tempo é proporcional à intensidade dos Raios-X. Nos microfexes que provém do Síncrotron, a densidade de fluxo de fótons pode ser incrementada mediante microfocalização, fazendo com que a sensibilidade seja melhorada significativamente [10].

Análises por μ XRF de amostras heterogêneas seriam melhores classificadas como semiquantitativas do que como quantitativas, devido aos erros associados. Estes erros podem ser reduzidos mediante novas estratégias de irradiação/detecção da amostra e de quantificação [11]. Nestes tipos de amostras complexas, nas quais há dificuldade de se conseguir um padrão adequado, é utilizado o Método de Parâmetros Fundamentais (ver Anexos). Estes métodos, essencialmente, tentam de modelar os fenômenos que influenciam a intensidade detectada da radiação característica emitida (Fluorescência) pela amostra e, assim, minimizar a interferência destes fenômenos. Nessa modelagem, está envolvida uma série de constantes atômicas (coeficientes de absorção mássicos, seções de choque fotoelétricas, rendimento de Fluorescência, probabilidade de transição), cujas incertezas são propagadas nas incertezas das concentrações elementares calculadas com estes métodos. Desvios sistemáticos podem ser introduzidos quando as condições experimentais não correspondem às condições geométricas ideais (feixe de Raios-X incidente sem divergências, superfícies perfeitamente planas entre outras). Segundo Janssens (1996) [11], para quantificação dos espectros de μ XRF de amostras heterogêneas em sua forma e/ou em sua composição (amostras geológicas, amostras multicamadas), o Método de Parâmetros Fundamentais é mais apropriado que o método de calibração clássica [13].

Análises por Fluorescência de Raios-X em Reflexão Total (TXRF) e em Ângulo Rasante (GIXRF)

Revisão na Literatura

Em 1923, o fenômeno de reflexão total dos Raios-X foi descoberto por Arthur Compton³³ [21]. Ele observou que a refletividade dos Raios-X em uma amostra plana apresenta um aumento significativo por debaixo do ângulo crítico ($0,1^\circ$ neste caso).

Em 1971, Yoneda e Horiuchi³⁴ [117] propuseram a análise de pequenas quantidades de Níquel (100 nanogramas proveniente de uma solução de NiCl_2) suportadas sobre substratos opticamente planos, sendo o primeiro experimento publicado de Fluorescência de Raios-X por Reflexão Total (TXRF).

Figura 1.32-Princípios da Instrumentação TXRF: a) Desenho de Compton (esquerda), b) Desenho de Yoneda (direita).

Fonte: Figura da esquerda adaptada de COMPTON, A. *The Total Reflection of X-Rays*. 1923. Figura da direita adaptada de YONEDA, Y; HORIUCHI, T. *Optical Flats for Use in X-Ray Spectrochemical Microanalysis*. THE REVIEW OF SCIENTIFIC INSTRUMENTS VOLUME 42, NUMBER 7, 1971

Em 1975, Woubrauscheck & Aiginger³⁵ [39] publicaram as considerações teóricas, detalhes do arranjo experimental para Fluorescência de Raios-X na modalidade de Reflexão Total, curvas de calibração e as etapas na quantificação de $5\mu\text{L}$ de sais de Crômio (Cr) e Manganês (Mn) em solução aquosa, atingindo como limites de detecção $1,1\text{mg.Kg}^{-1}$ de Cr e $2,2\text{mg.Kg}^{-1}$ de Mn.

³³ COMPTON, A. *The Total Reflection of X-Rays*. 1923

³⁴ [117] YONEDA, Y; HORIUCHI, T. *Optical Flats for Use in X-Ray Spectrochemical Microanalysis*. THE REVIEW OF SCIENTIFIC INSTRUMENTS VOLUME 42, NUMBER 7, 1971

³⁵ [39] WOBRAUSCHECK, P; AIGINGER, H. *Total-Reflection X-Ray Fluorescence Spectrometric Determination of Elements in Nanogram Amounts*. ANALYTICAL CHEMISTRY, VOL. 47, N°6, MAY 1975

Figura 1.33-Resultados da publicação de Woubruschek eAiginger.

Fonte: Adaptado de WOBRAUSCHEK, P.; AIGINGER, H. **Total-Reflection X-Ray Fluorescence Spectrometric Determination of Elements in Nanogram Amounts**. ANALYTICAL CHEMISTRY, VOL. 47, NO. 6, MAY 1975

Em 1993 Ladisich *et al.*³⁶ publicaram os resultados para Fluorescência de Raios-X na modalidade de Reflexão Total, usando um feixe monocromático e tubo de Raios-X com ânodos rotativos (Cu,Mo), atingindo a detectar 170fg (1 fg=10⁻¹⁵g) de Mn a partir de uma solução padrão [41].

Princípios de TXRF

Entre os princípios deste método de análise devem de serem considerados os fenômenos de interferência e de ondas estacionárias. Diferentemente do que acontece nas medidas XRF convencionais, em que a excitação se desenvolve em um campo eletromagnético uniforme, a excitação por TXRF ocorre em um campo eletromagnético heterogêneo de ondas estacionárias sobre um substrato opticamente plano o em camadas finas sobre vários substratos^[17].

Interferência dos Raios-X

O fenômeno de interferência é o resultado da superposição de dois feixes (interferência de duplo feixe) ou até mais de dois feixes (interferência de múltiplos feixes). Na região de superposição, o campo de ondas resultante pode mostrar um padrão de máximos e mínimos. Essas flutuações podem ser muito diferentes se duas ondas superpostas são monocromáticas e coerentes (se tem o mesmo comprimento de onda (λ) e fase angular (ϕ)). Se a diferença entre as fases angulares destas é um

³⁶ [41] LADISICH, W.; RIEDER, R.; WOBRAUSCHEK, P.; AIGINGER, H. Total reflection X-ray fluorescence analysis with monoenergetic excitation and full spectrum excitation using rotating anode X-ray tubes. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, v330, 3, p.501-506, 1993.

múltiplo ímpar de π , as amplitudes das ondas serão subtraídas, atingindo um mínimo. Esta classe de interferência é denominada de destrutiva, e os pontos mínimos chamados de nodos. Em contrapartida, a interferência é denominada de construtiva se a diferença entre as fases angulares destas é um múltiplo par de π , e as amplitudes das ondas serão somadas, atingindo um máximo. Estes máximos são chamados de antinodos. Os nodos e antinodos podem-se estender a planos nodais e antinodais respectivamente. A forma mais simples de produzir interferência é a superposição de dois feixes propagando-se em uma mesma linha reta ^[17].

Figura 1.34- Modelos de Interferência destrutiva e construtiva.

Fonte: Adaptado de JENKINS, R. (1999). X-RAY FLUORESCENCE SPECTROMETRY.

Esta interferência pode ser efetuada pela reflexão dos Raios-X na borda superior e inferior de uma camada fina depositada sobre um substrato grosso. Pode-se tornar uma interferência múltipla se um sistema de multicamadas é selecionado com reflexão nas diversas bordas ^[17].

Para o caso de uma interferência de duplo feixe, os ângulos (α_k) em que esta será construtiva são:

$$\alpha_k^2 \approx \alpha_{01}^2 + \left(k \frac{\lambda}{2d}\right)^2$$

E os ângulos (α_k), em que esta interferência será destrutiva são:

$$\alpha_k^2 \approx \alpha_{01}^2 + \left(\frac{2k+1}{2} \frac{\lambda}{2d}\right)^2$$

Em que α_{01}^2 é o ângulo crítico do material da camada e d sua espessura.

Campos de Ondas Estacionárias (XSW do inglês *X-Ray Standing Waves*)

A interferência mencionada no item anterior referia-se à superposição de um ou mais feixes propagando-se em uma mesma direção, mas também é possível se a propagação acontece em diferentes direções. Se a região de superposição é grande, pode ser observado um campo total de ondas. O padrão destas ondas pode se propagar com uma determinada velocidade; mas também pode ser estacionário na direção em que não apresenta movimento nenhum. A este fenômeno se denomina campo de ondas estacionárias. Uma forma de produzir estas ondas é mediante a superposição de uma onda incidente e uma refletida. Esta superposição pode ser efetuada sobre um substrato opticamente plano, que possa ser um eficiente refletor. Também se pode efetuar em uma camada fina sobre um substrato ou num sistema de multicamadas. Nesses casos, as ondas estacionárias formadas são de importância fundamental para TXRF, em que a excitação é realizada sobre substratos refletores ou em camadas refletoras ^[17].

No caso das ondas estacionárias formadas sobre um substrato, a interferência ocorre em uma seção triangular sobre a superfície onde as duas se cruzam, como mostrado na figura a seguir:

Fonte: Adaptado de KLOCKENKÄMPER, 1997

A interferência pode ser descrita pela amplitude do campo elétrico presente, de acordo com a equação:

$$A_{\text{int}} = 2A_0 \sin(k_0 z \sin \alpha) \cos(k_0 c t - k_0 x \cos \alpha + \phi)$$

Em que A_{int} é a amplitude da interferência, $k_0 = 2\pi/\lambda$ é o número de onda, c é a velocidade da luz, t é o tempo e ϕ a diferença de fase angular entre a onda incidente e a refletida. Esta fórmula, a qual é independente do eixo y , representa uma

onda estacionária para qualquer valor fixo de x , mas propagando-se na direção do eixo z com uma velocidade $c/\cos \alpha$ na direção $+x$. Sua amplitude é $2A_0 \sin(k_0 z \sin \alpha)$, a qual varia periodicamente com a altura z , devido à função seno. Existem planos nodais e antinodais à superfície, em que o valor da função seno é 0 e 1 respectivamente. Estes planos estão separados por uma distância ' a ', a qual é normal ao plano da superfície:

$$a = \frac{\lambda}{2 \sin \alpha}$$

Para determinar a intensidade da radiação neste campo de ondas, a amplitude da interferência deve ser elevada ao quadrado em qualquer ponto do espaço.

Em XRF convencional a excitação é feita por um feixe de dimensões na faixa de centímetros. A intensidade neste caso pode ser assumida constante (em vácuo) e que diminui exponencialmente em sólidos com espessura na faixa de milímetros ou micrometros. Em TXRF a radiação incidente se apresenta como um campo de ondas estacionárias, com oscilações localmente dependentes ou como um campo de ondas evanescentes. Os átomos nestes campos são excitados a Fluorescência, com uma probabilidade diretamente proporcional à intensidade do campo de ondas. Pode-se usar um material de referência interno para compensar a heterogeneidade do campo de ondas. Por sua vez, pode-se utilizar o sinal de Fluorescência, que indica a variação das intensidades nesse campo de ondas, e correlacionar-lás com o ângulo incidente rasante, para obter o perfil de profundidade em estruturas de multicamadas ^[17].

Um pode observar muitos processos físicos na condição de Reflexão Total: difração, espalhamento (coerente ou incoerente), Fluorescência Raios-X, fotoelétrons, elétrons Auger, luminescência; fornecendo informação sobre a superfície e nas interfaces dos materiais, filmes finos e multicamadas.

Reflexão Total de Raios-X(TXRF)

Os Raios-X, como no caso de outras ondas eletromagnéticas, experimentam reflexão total para um particular ângulo de incidência, quando estes raios passam de um material com um maior índice de refração a um material com um menor índice de refração. Este princípio se cumpre, quando os Raios-X passam do vácuo (ou ar) a outro material. O índice de refração (n) é obtido pela quantidade complexa: $n=1-\delta-i\beta$, em que $i = \sqrt{-1}$, em que δ é denominado o decremento, o qual é uma medida do

espalhamento, que está na ordem de 10^{-6} ; e o componente imaginário β , o qual é uma medida de absorção, que está na ordem de 10^{-8} . A Reflexão Total de Raios-X ocorre em pequenos ângulos rasantes. Para meios transparentes, nos quais (β/δ) se aproxima a zero, existe um limite para o ângulo crítico " Φ_c ", em que $\Phi_c = \sqrt{(2\delta)}$ ^[17].

Fluorescência Raios-X na modalidade de Reflexão Total (TXRF), mesmo sendo uma variação da modalidade de XRF em energia dispersiva (EDXRF), possui uma diferença significativa: ao contrário de EDXRF, em que o feixe primário incide na amostra em um ângulo de 45° , na geometria de TXRF o feixe primário incide em ângulos menores a $0,1^\circ$. Nesta condição de reflexão total, o efeito de matriz que se apresenta em XRF convencional é minimizado, possibilitando as análises qualitativas, semiquantitativas e quantitativas ^[17].

Figura 1.36 - Geometria da Fluorescência de Raios-X em Ângulo Rasante.

Fonte: Adaptado de KLOCKENKÄMPER, 1997

Os avanços acontecidos nas últimas três décadas constituíram a TXRF como uma metodologia de análise. Atualmente TXRF é usada principalmente para microanálise e na análise de traços, em que pequenas alíquotas de soluções ou suspensões são depositadas sobre substratos opticamente planos, como por exemplo, no quartzo ^[6]. É a alta refletividade do suporte da amostra a que praticamente elimina seu ruído de fundo espectral; diminuindo os limites de detecção, alcançando o intervalo desde 10^{-7} até 10^{-12} g ^[6]. É a baixa profundidade de penetração atingida, na condição de reflexão total, a que possibilita a análise de capas ultrafinas no intervalo de 1-500nm. Os limites de detecção de TXRF estão no intervalo de $[0,01-10] \mu\text{g.Kg}^{-1}$, competindo com os limites de detecção de ICP-MS e Ativação por Nêutrons (INAA). Diferentemente de ICP-MS, o qual é um método analítico no nível macro, TXRF é um método analítico no nível micro, porque necessita apenas de pequenas alíquotas (microlitros) ^[17].

Em Fluorescência de Raios-X na condição de ângulo rasante (**GIXRF**), a radiação monocromática incide quase paralelamente à superfície da amostra em ângulos iguais ou levemente maiores (2-3vezes) do valor do ângulo crítico. Esta metodologia é aplicada na análise de filmes finos, para obter composição, densidade e espessura^[20,21]. Os métodos **TXRF/GIXRF** assistida por Radiação Síncrotron aprimoram os limites de detecção, pelo incremento da sensibilidade, redução do ruído de fundo espectral e pela radiação polarizada (Ryon & Zahrt, 1993; Ainginger & Wobrauschek, 1974)^[23]. É possível combinar **TXRF/GIXRF** com radiação polarizada do Síncrotron, incrementando a sensibilidade em várias ordens de magnitude do que os tubos de Raios-X convencionais^{[23], [45]}.

Figura 1.37- Arranjo experimental da Fluorescência de Raios-X na modalidade de Reflexão Total assistida por Radiação Síncrotron.

Fonte: Adaptado de KLOCKENKÄMPER, 1997

Arranjo Experimental para as medidas por Microfluorescência de Raios-X (μ XRF) no LNLS

Figura 1.38 - Arranjo Experimental para as medidas μ XRF no LNLS.

Fonte: Adaptado de Brazilian Synchrotron Light Laboratory. Facility Report Activity 2011. Chapter 3: Beam Lines, p.110.

Figura 1.39-Detalhe do sistema de microfocalização do feixe de Raios-X do Síncrotron.

Fonte: Adaptado de Brazilian Synchrotron Light Laboratory. Facility Report Activity 2011. Chapter 3: Beam Lines, p.110.

Arranjo Experimental para as medidas por Fluorescência de Raios-X nas modalidades de Reflexão total (TXRF) e Ângulo Rasante (GIXRF) no LNLS.

Figura 1.40- Arranjo experimental para medidas GIXRF no LNLS ano 2012.

Fonte: LNLS

Figura 1.41– Câmara da amostra para medidas GIXRF no LNLS ano 2013.

Fonte: LNLS

Na sequência são mostradas as etapas na semiquantificação e nos mapeamentos por μ XRF pelos programas PyMCA e WinAxil (baseados em parâmetros Fundamentais), nos materiais objeto desta Tese.

Etapas na semiquantificação pelo programa WinAxil 2.0

Figura 1.42-Etapas para a obtenção das concentrações (%m/m) pelo programa WinAxil2.0

Fonte: Autoria própria

Etapas nos mapeamentos e semiquantificação pelo programa PyMca4.4

Figura 1.43-Fluxograma das Etapas para a obtenção dos mapeamentos μ XRF pelo programa PyMca4.4

Fonte: Autoria própria

Figura 1.44- Etapas para a obtenção das concentrações (%m/m) pelo programa PyMca4.4

Fonte: Autoria própria

Figura 1.45– Trajetória do Feixe de Raios-X (zig-zag) do Síncrotron durante a varredura nos mapeamentos μ XRF da amostra de Ormosils contendo Fosfotungstato dopada com Titânio: para o Titânio (esquerda), para o Tungstênio (direita).

Fonte: Autoria própria

Tabela 1.8- Padrões da empresa Micromatter usados³⁷

Elemento	Densidade Superficial ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	Espessura $10^{-6}\text{m}(\mu\text{m})$
Ti	$39,4 \pm 5,0$	6,3
Au	$47,2 \pm 5,0$	6,3

Fonte: Autoria própria

³⁷ O material de referência do Titânio foi usado na determinação quantitativa do Ti e do Zn. O material de referência do Ouro foi usado na determinação quantitativa do Tungstênio.

Conceitos a aplicar no Estudo Comparativo de métodos analíticos nesta Tese

Exatidão- indica a proximidade de uma medida a seu valor aceitado. Cabe destacar a diferença fundamental entre precisão e exatidão: Exatidão supor a comparação com um valor verdadeiro e aceito, entretanto a Precisão indica a concordância entre uma série de medidas feitas da mesma forma. A exatidão avalia-se como:

-Erro Absoluto (E)- é a diferença entre o valor observado X_i e o valor real o aceito $\bar{x}$.

$$E = x_i - \bar{x} \text{ ..... (Equação 1)}$$

O signo associado com o erro (+/-) é muito importante, porque indica ao químico se o efeito do erro gerou um aumento ou uma diminuição do resultado.

-Erro Relativo (E_r)- é o cociente entre o erro absoluto e o valor real ou aceito, expressado em tanto por cento:

$$E_r = \frac{x_i - \bar{x}}{\bar{x}} 100 \text{ .....(Equação 2)}$$

-Precisão Relativa (CV ou RSD)- é um termo que se usa para descrever a precisão dos resultados analíticos. Define-se como:

$$CV = \frac{\sigma 100}{\mu} = \frac{s 100}{\bar{x}} \text{ .....(Equação 3)}$$

Em que s ou σ representa o desvio padrão e $\bar{x}$ ou μ representa a média das medidas.

-Teste de Precisão Relativa de Horrat- avalia-se mediante a expressão:

$$\text{Horrat} = \frac{RSD_R}{RSD_H} \text{ .....(Equação 4)}$$

Em que RSD_R é o parâmetro avaliado a partir das medidas experimentais, e RSD_H é o valor predito por Horwitz ^[39] a partir da expressão:

$$RSD_H = 2^{(1-0.5 \cdot \log C)} \text{ .....(Equação 5)}$$

Em que C representa a concentração do analito em termos fracionais (tanto por 1).

Se o parâmetro Horrat é menor ou igual que 2, pode-se dizer que o método avaliado tem valores de precisão aceitáveis [30]. Nosso caso, como o número das análises por amostra é pequeno, será feita apenas uma estimativa da precisão mediante a repetibilidade, e o teste correspondente vai ser o teste da repetibilidade relativa de Horrat, o qual será aplicado aos diferentes métodos analíticos tratados nesta Tese.

CAPÍTULO 2- Estudos de Interferência na Fluorescência de Raios-X nos filmes dos Ormosils

Fonte: Autoria própria

2.1. Introdução do Capítulo 2

Na maioria dos livros textos encontra-se a afirmação de que na Espectrometria de Fluorescência de Raios-X (XRF), a energia dos Raios-X emitidos está livre das influências da vizinhança química do átomo emissor. Tal simplificação se fundamenta no fato de que a emissão dos Raios-X envolve níveis de energia mais próximos ao núcleo, portanto, longe dos níveis nos quais os elétrons de valência estão localizados [21]. Esta simplificação é suficiente para a maioria das aplicações da Fluorescência de Raios-X na química analítica [19]. Entretanto, influências químicas nos processos de emissão foram demonstradas em espectrômetros de alta resolução [19,25]. Estas influências são mais pronunciadas nos elementos químicos com menor Número Atômico (Z), pois, nestes as camadas de valência estão mais próximas do núcleo [19,21].

Desde o modelo de estrutura eletrônica de Drude até o modelo de Bandas há a tendência de se considerar aos elétrons de valência como sendo de caráter coletivo, em contrapartida aos elétrons correspondentes a níveis eletrônicos mais internos (*core shells*), os quais são tratados como de caráter predominantemente atômico [19]. No modelo de Bandas, os orbitais do sólido, chamados de funções de Bloch, são criados a partir da combinação linear dos orbitais atômicos. Assim, a energia destes orbitais no cristal é função da energia dos orbitais atômicos usados na combinação linear. Sendo assim, qualquer transição eletrônica envolvendo estas bandas tem sua energia dependente não apenas da composição química, mas igualmente da simetria do composto formado, semelhante ao que ocorre com as moléculas e os orbitais moleculares [Solids and Surfaces: A Chemist's View of Bonding in Extended Structures, Roald Hoffmann, 1989].

A dependência da intensidade e energia do espectro de emissão ou absorção de Raios-X com a estrutura molecular ou cristalina justifica-se na medida em que os orbitais de Bloch apresentem uma simetria diferente daquela dos orbitais atômicos, resultando em momentos de transição eletrônica diferenciados, a exemplo do que ocorre com os espectros de absorção e emissão molecular na região correspondente a UV-vis. [Ubirajara Pereira Rodrigues Filho, comunicação pessoal].

2.2. Estado da Arte

Em 1916, Siegbahn e Stenström observaram linhas satélites (linhas que não obedecem às regras de seleção para as transições eletrônicas, ou seja: $\Delta J=0, \pm 1$ e $\Delta L=\pm 1$) no espectro de Raios-X, para os elementos compreendidos entre ^{24}Cr e ^{32}Ge [19].

Em 1920, Bergengren foi o primeiro a demonstrar o efeito do ambiente químico no espectro de absorção de Raios-X. Ele investigou a borda de absorção da linha K do Fósforo em seus diferentes alótropos, observando deslocamentos no comprimento de onda [19]. No mesmo ano Lindh e Lundquist mostraram a influência da estrutura química sobre os comprimentos de onda e sobre a forma da linha de emissão K_β dos elementos Silício, Fósforo e Cloro, observando diferentes intensidades e posições destas linhas [19].

Em 1925, Ray investigou o efeito da estrutura química sobre o dubleto da linha de emissão K_α nos elementos ^{17}Cl , ^{19}K , ^{23}V , ^{26}Fe em diferentes compostos, mostrando que: *“as linhas de emissão de Raios-X características não são completamente independentes do tipo de composto analisado”* [19].

Nos anos 1925 e 1926, Bäcklin mostrou o efeito da estrutura química sobre o dubleto da linha de emissão K_α do ^{16}S nos Sulfatos CaSO_4 , MgSO_4 , K_2SO_4 , BaSO_4 , observando um progressivo deslocamento a menores comprimentos de onda [19].

Em 1930, Lindh investigou a borda K de absorção de Raios-X do ^{16}S em diversos compostos (sulfatos e sulfetos), observando que esta se desloca a menores comprimentos de onda quanto maior é o estado de oxidação do átomo de S. Por exemplo, $\lambda=5,0220\text{Å}$ para o $\text{S}^{(-2)}$ em Cr_2S_3 e $\lambda=4,9976\text{Å}$ para o $\text{S}^{(+6)}$ em MgSO_4 [19].

Em 1930, G. B. Deodhar, fundamentado nas tentativas de Kossel (1920), Wentzel (1922) e Pauling (1929), publicou um estudo feito em compostos de ^{14}Si , ^{15}P e ^{17}Cl , que de maneira resumida menciona: *“Uma mudança na natureza dos átomos vizinhos geraria uma redistribuição dos elétrons e das energias contidas nas camadas externas e também nas camadas internas”*. Esta conclusão foi baseada nas mudanças observadas na borda K de absorção de Raios-X para diferentes compostos de um

mesmo elemento, como também na posição das linhas de emissão K_{α} , K_{β} para os elementos leves, sugerindo que: *“algumas linhas de emissão de Raios-X podem possivelmente ser o resultado das transições eletrônicas na molécula”* [42, 43].

Obert(1938), Snyder(1941) e Vainshtein (1943) estudaram a relação entre a forma das linhas de emissão K_{α} e o número de elétrons desemparelhados dos elementos de transição 3d; gerando a teoria dos multipletos, a qual explica a forma destas linhas satisfatoriamente [46].

Malkowska(1958), Shuvaev(1963), Meisel(1966) e Leonhardt(1969) investigaram a complexa dependência das linhas de emissão $K_{\alpha 1,2}$ e $K_{\beta 1,3}$ nas ligações químicas dos compostos dos elementos de transição 3d [46].

Em 1979, Van Espen *et al* relataram que a presença do Efeito Auger poderia ser importante para a aplicação analítica das metodologias baseadas em energia dispersiva como XRF e PIXE [26].

Em 1993, Maeda e Kawai mostraram que as linhas satélites Auger têm influência na análise de traços por XRF de Cálcio (Ca), Titânio (Ti) e Vanádio(V) [26].

Kawai *et al.* (2000) investigaram os efeitos da estrutura química nas linhas de emissão Ni- K_{α} . Mediante o uso de espectrômetros WDXRF de alta resolução, eles analisaram diferentes compostos de Níquel para estudar os mecanismos responsáveis pela largura da linha XRF Ni- K_{α} [25]. Esses autores ainda observaram deslocamentos e mudanças na largura do pico dessa linha de emissão nas diferentes estruturas químicas analisadas. Utilizando o método DV- X_{α} para o cálculo de orbitais moleculares, foi comprovado que esses efeitos observados são gerados por mecanismos de transferência de carga [25].

2.3. Interferência na Fluorescência de Raios-X por Autoabsorção nos Ormosils

2.3.1. Antecedentes Experimentais

1- Foram feitas medidas XRF para os filmes dos Ormosils contendo Ácido Fosfotúngstico ($H_3PW_{12}O_{40}$), programando o espectrômetro EDXRF Minipal4 Panalytical para as leituras de Fósforo(V) e Tungstênio(VI), sob atmosfera de Hélio, tempo de leitura por amostra de 900 segundos. A seguir, os resultados obtidos:

Figura 2.1- Concentrações de Fósforo(V)-(esquerda) e Tungstênio(VI)-(direita) obtidas por EDXRF nos filmes dos Ormosils.

Fonte: Autoria própria

Na Figura 2.1, vê-se claramente que a porcentagem experimental do elemento Fósforo está acima, e do Tungstênio abaixo da nominal (teórica), indicando a presença da mútua interferência entre estes elementos nessa matriz analítica (Ormosils).

2- Foram feitas medidas XRF dos filmes dos Ormosils contendo Fosfotungstatos ($[PW_{12}O_{40}]^{3-}$), programando o espectrômetro EDXRF Minipal4 para leituras de Silício em atmosfera de Hélio, com tempo de leitura de 900 segundos por amostra. Apresentam-se, a seguir, as concentrações obtidas:

Figura 2.2 - Concentrações de Silício (Si) obtidas por EDXRF nos filmes dos Ormosils.

Fonte: Autoria própria

Da Figura 2.2, observa-se que não há uma clara tendência de subestimar ou superestimar a concentração de Silício, como no caso do Fósforo e do Tungstênio. Como nesta figura, não se vê um acréscimo significativo na concentração de Silício, outros elementos, entre eles o Fósforo, devem ser os responsáveis pela absorção da Fluorescência do Tungstênio, causando a diminuição observada em sua concentração (Figura 2.1- direita).

Revisando o espectro XRF dos filmes dos Ormosils, obtido no espectrômetro EDXRF Minipal 4 da Panalytical, na seguinte figura:

Figura 2.3- Espectro XRF de Silício(IV), Fósforo(V) e Tungstênio(VI) nos filmes dos Ormosils.

Fonte: Autoria própria

Da Figura 2.3, observa-se a superposição das linhas XRF do Silício (Si-K_α , Si-K_β) e do Tungstênio (W-M_α , W-M_β) respectivamente, mas não se percebe um acréscimo significativo na concentração de Silício; pelo que outros elementos devem ser os responsáveis pela absorção parcial da Fluorescência de Raios-X do Tungstênio, como foi mencionado anteriormente.

2.3.2. Modelos propostos para fundamentar o efeito de Interferência

Apresenta-se a seguir, o modelo que representa a absorção parcial dos fótons emitidos pelos cátions de W (W^{6+}), para gerar processos de emissão de Raios-X nos demais elementos constituintes na matriz dos Ormosils. Mas, como EDXRF detecta elementos a partir do Sódio ($Z=11$), os elementos nos quais será possível observar este efeito são somente o Silício (Si) e o Fósforo(P). Os resultados experimentais mostraram o efeito da autoabsorção da radiação emitida pelo Tungstênio(W), principalmente pelo Fósforo (P), gerando a Fluorescência Secundária (mecanismo de relaxação radiativo) deste último, fundamentando nossa hipótese, visto que estes dois elementos (P, W) constituem uma mesma molécula: o Fosfotungstato ($[PW_{12}O_{40}]^{-3}$), que não muda sua estrutura após do processo Sol-Gel [1, 2, 5, 7]. Esta hipótese é mostrada esquematicamente no modelo da Figura 2.4:

Figura 2.4 - Esquema proposto da Fluorescência Secundária de Fósforo na estrutura do $H_3PW_{12}O_{40}$.

Fonte: Autoria própria

Entretanto, como o Fósforo é um elemento leve ($Z=15$), a maior probabilidade de decaimento será via o Efeito Auger (mecanismo não radiativo). Van Espen et al (1979) relatou que a presença do Efeito Auger poderia ser de importância para a aplicação analítica das metodologias baseadas em energia dispersiva como XRF e PIXE [26]. Este efeito é mostrado no modelo ilustrado na Figura 2.5:

Figura 2.5- Esquema mostrando o Efeito Auger no Fósforo(V).

Fonte: Autoria própria

Para o Fósforo o rendimento do processo não-radiativo dito (Auger) é de 93,7%, sendo este valor muito acima do que seu rendimento de Fluorescência de Raios-X (6,3%). O processo Auger tem influência na análise de traços por XRF nos elementos com menor Número Atômico (Z), o qual foi demonstrado na interferência das linhas satélites Auger com as linhas de emissão XRF [26].

Figura 2.6A - Razão entre a linha satélite Auger K-LL e a linha XRF K α em função do Número Atômico (Z)- (esquerda).

Figura 2.6B - Razão entre a linha satélite Auger K-MM e a linha XRF K β em função do Número Atômico(Z)- (direita).

Fonte: Adaptado de [26] MAEDA; KUNIKO; KAWAI; JUN; Interfering Line in Trace Analysis by X-Ray Spectrometry: Radiative Auger Satellites. Advances in X-Ray Analysis Japan, vol.25, 1993, p.25-38.

Nas figuras 2.6A e 2.6B, observa-se que para o elemento Fósforo (Z=15), a linha satélite Auger KLL atinge de 0,8 - 1,5% da linha K α e que a linha satélite Auger

KMM atinge de 5,0 - 10% da linha K β . Esta razão é importante na análise quantitativa, quando a concentração deste elemento (Fósforo, nosso caso) estiver no nível de traços (< 1m/m). Em nosso estudo, a concentração nominal do Fósforo é de 0,5%, assim a influência do efeito Auger é para se considerar.

No esquema mostrado na Figura 2.4, a Fluorescência Secundária do Fósforo fundamenta-se pelos choques inelásticos entre os fótons de Raios-X provenientes dos cátions de Tungstênio (W^{6+}) com os ânions de Oxigênio (O^{2-}). A probabilidade dos choques inelásticos é maior quando os elementos envolvidos apresentam menor Número Atômico(Z) [21], e se torna significativa quando se leva em consideração a quantidade de O^{2-} presentes na estrutura dos Fosfotungstatos. Apenas a hipótese da Fluorescência de Raios-X secundária não é suficiente para fundamentar o acréscimo artificial na concentração de Fósforo observada, pelo que outros fenômenos devem de ser levados em consideração. Um efeito radiativo adicional que fundamentaria o acréscimo adicional na intensidade do Fósforo é o Espalhamento Raman Ressonante de Raios-X. Este espalhamento é importante em elementos leves e que sejam próximos em Número Atômico(Z) [68]. Como nosso sistema contém Carbono (Z=6), Oxigênio (Z=8), Silício (Z=14) e Fósforo (Z=15), este espalhamento tem possibilidade de ocorrer.

Figura 2.7- Esquema mostrando a Fluorescência Secundária do Fósforo e o Espalhamento Raman Ressonante de Raios-X.

Fonte: Autoria própria

O Espalhamento Raman Ressonante de Raios-X acontece quando a energia da radiação incidente tem um valor próximo do correspondente à borda de absorção de Raios-X do elemento que desejamos determinar (Sparks [69], Yigal [70]). Nessas condições, a seção transversal para dito espalhamento aumenta de forma significativa, podendo ser da mesma magnitude que a seção transversal para o espalhamento elástico (Rayleigh) ^{[69], [70]}. A energia da borda de absorção de Raios-X da linha P-K_β do Fósforo é 2,140keV e a energia da linha Rh-L_α do Ródio (Rh), proveniente do tubo de Raios-X (radiação incidente) é 2,696keV. Considerando que os fótons da radiação incidente experimentam espalhamento inelástico com os ânions de Oxigênio (O²⁻), provenientes dos Fosfotungstatos ([PW₁₂O₄₀]³⁻), estes fótons perdem energia podendo atingir um valor próximo do correspondente à borda de absorção do Fósforo. Este efeito seria observado no espectro de Fluorescência de Raios-X do Fósforo, segundo o esquema mostrado na figura a seguir:

Figura 2.8 - Efeito do espalhamento Raman Ressonante no espectro XRF do Fósforo.

Fonte: Adaptado de [68] SANCHEZ, H; VALENTINUZZI, M.; LEANI, J. Theoretical calculations of the influence of resonant Raman scattering on the quantification of xrf spectrochemical analysis. Journal of Analytic Atomic Spectrometry, v. 27, p. 232-238, 2012

A Figura 2.8 ilustra como a contribuição desse espalhamento seria significativa no pico XRF do Fósforo, pelo que teria influência na determinação quantitativa deste elemento.

Segundo Schülke (2007) “O Espalhamento Raman Ressonante de Raios-X constitui uma espectroscopia elementar específica, que é função da estrutura eletrônica da matéria, ou seja, da Densidade de Estados (DOS) de uma espécie atômica na estrutura de bandas numa amostra” [71]. Bergmann *et al* (2002) mostraram a aplicação desta espectroscopia na obtenção dos espectros XANES dos elementos leves (Z<10) [72].

2.4. Materiais e Métodos

2.4.1 Materiais

Os reagentes químicos utilizados neste capítulo são mostrados na Tabela 2.1:

Tabela 2.1- Reagentes químicos utilizados nos experimentos.

Composto	Formula Química/(Simbologia)	Fornecedor
Ácido Fosfotúngstico hidratado (grau reagente)	$H_3PW_{12}O_{40} \cdot xH_2O$ (HPW)	SIGMA-ALDRICH
Ácido Fosfomolibdico hidratado (grau reagente)	$H_3PMo_{12}O_{40} \cdot xH_2O$ (HPMo)	SIGMA-ALDRICH
Tungstato de Sódio Diidratado($\geq 99\%$)	$Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$	FLUKA
Molibdato de Sódio Diidratado(≥ 99.5)	$Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$	SIGMA-ALDRICH
HeptaMolibdato de Amônio Tetraidratado (grau reagente)	$(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$	VETEC
Paratungstato de Amônio (> 99%)	$[(NH_4)_{10}(H_2W_{12}O_{42}) \cdot 10H_2O$	SIGMA-ALDRICH
Ácido Fosfórico (85 % em massa)	H_3PO_4	SIGMA-ALDRICH

Fonte: Autoria própria

2.4.2 Métodos

1) Fluorescência de Raios-X de Laboratório na modalidade de energia dispersiva (EDXRF)

Medidas feitas no espectrômetro de Fluorescência de Raios-X, na modalidade de energia dispersiva (EDXRF) Minipal4 da Panalytical, modelo PW4025, tubo de Ródio (Rh), potência 9W; na Central Analítica do Instituto de Química de São Carlos (CAQUI-IQSC-USP). As leituras foram desenvolvidas em atmosfera de ar. O tempo de análise por amostra foi de 3000 segundos para o Tungstênio e 4200 segundos para o Molibdênio (ver Apêndice 1).

2) Fluorescência de Raios-X na modalidade de energia dispersiva (EDXRF)-espectrômetro de bancada com geometria cartesiana

Medidas feitas no espectrômetro de Fluorescência de Raios-X na modalidade de energia dispersiva (EDXRF) com geometria cartesiana polarizada NEX- CG da Rigaku. Neste espectrômetro utiliza 4 alvos para excitação secundária, possui tubo de Paládio (Pd), potência de 50W, voltagem máxima de 50 KV, corrente máxima de 1mA, com detector SDD de alto rendimento do Laboratório da Empresa Rigaku-Brasil. O programa RPF-SQX baseado em Parâmetros

Fundamentais (FP) foi utilizado na determinação semiquantitativa e quantitativa. O tempo de leitura por amostra foi de 1200 segundos. Essas medidas foram feitas em colaboração com o Sr. Ricardo Peixoto.

3) Fluorescência de Raios-X de laboratório na modalidade de comprimento de onda dispersiva (WDXRF)

Medidas desenvolvidas no espectrômetro WDXRF RIX-3000-Rigaku (Rigaku Journal, 1996 [53]), tubo de Ródio (Rh), potência: 3 KW, voltagem 60 KV (máxima), Intensidade da corrente no tubo 100 mA (máxima) com cristal analisador de LiF (220), Detector de Cintilação(SC), em atmosfera de vácuo, no Laboratório de Fluorescência de Raios-X do Centro de Química e Meio Ambiente (CQMA) do Instituto de Pesquisas em Energia Nuclear (IPEN)-São Paulo, Brasil. O tempo de leitura por amostra foi de 45 minutos. O cálculo de concentrações foi feito mediante o método de parâmetros fundamentais. Essas medidas foram feitas em colaboração com o Dr. Marcos Scapin.

2.5. Determinação Qualitativa e Semiquantitativa

2.5.1. Experimentos com o Ácido Fosfotúngstico e Tungstatos.

2.5.1.1. Experimento A

Prepararam-se soluções aquosas de Tungstato de Sódio Diidratado ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) com as seguintes concentrações de Tungstênio(W): 50, 100, 200 e $400 \cdot 10^{-3} \text{mol.L}^{-1}$, às quais foram adicionadas diferentes volumes de Ácido Fosfórico (H_3PO_4) de concentração $0,17 \text{mol.L}^{-1}$. As leituras foram realizadas no espectrômetro EDXRF Minipal4 da Panalytical, obtendo-se os seguintes resultados (4 leituras por ponto experimental):

Figura 2.9 - Intensidade XRF de Tungstênio(VI)- linha W-L α - em função da concentração de Fósforo(V) na mistura de soluções de Tungstato de Sódio Diidratado ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) + Ácido Fosfórico (H_3PO_4).

Fonte: Autoria própria

Na Figura 2.9 foi inserida a concentração de W presente nos Ormosils (linha preta), correspondente a $0,17 \text{mol.L}^{-1}$, a qual foi calculada por interpolação. Considerando o volume da preparação ($50 \cdot 10^{-3} \text{L}$) e a massa do Ácido Fosfotúngstico ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$) utilizada (2,25 gramas) no preparo dos filmes dos Ormosils [Ref. 17,19], a concentração de Fósforo na suspensão coloidal é de aproximadamente $0,014 \text{mol.L}^{-1}$. Mostra-se na figura a seguir o modelo da correlação entre a razão dos moles presentes de Fósforo(V) e de Tungstênio(VI): P/W e a razão das concentrações experimentais ([W]) e teóricas ([W₀]) de Tungstênio(VI): $[\text{W}]/[\text{W}_0]$, sendo as concentrações experimentais de Tungstênio(VI) aquelas obtidas por XRF:

Figura 2.10- Correlação entre as concentrações experimentais e teóricas do Tungstênio(VI): $[W]/[W_0]$ e a razão dos moles (P/W) na mistura de soluções de Tungstato de Sódio Diidratado ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) + Ácido Fosfórico (H_3PO_4)

Fonte: Autoria própria

Na Figura 2.10 foi inserida a concentração de W presente nos Ormosils (linha preta) correspondente a $0,17 \text{ mol.L}^{-1}$, e calculada por interpolação. Na sequência, nesta figura avaliam-se as correlações obtidas na razão de moles (P/W) existente nos Fosfotungstatos ($P/W=1/12=0,083$) contidos nos Ormosil: A) Quando a concentração teórica de Tungstênio(VI) aumenta desde $50 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ (50mM, linha de cor azul) até $100 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ (100mM, linha de cor vermelho), a razão das concentrações experimentais e teóricas do Tungstênio(VI) provenientes dos tungstatos ($[W]/[W_0]$) não diminui significativamente. B) Avaliando esta correlação na concentração de Tungstênio(VI) nos Ormosils ($166 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ou 166mM, linha de cor preto) e em $200 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ (200mM, linha de cor verde), percebe-se uma leve influência dos moles presentes de Fósforo(V). C) Avaliando na concentração de Tungstênio(VI) de $400 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ (400mM), observa-se uma marcada influência (Interferência) dos moles de Fósforo(V) na concentração de Tungstênio(VI); pelo que a intensidade de Fluorescência do Tungstênio(VI) experimentalmente diminuirá (devido à autoabsorção pelo Fósforo), resultando na diminuição de sua concentração determinada por XRF. Pode-se inferir então, que em concentrações maiores a $400 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ a razão $[W]/[W_0]$ apresentará uma dependência importante (declinação) em função da razão P/W, argumentando que a autoabsorção da Fluorescência de Tungstênio será favorecida na medida em que a distância entre os íons de Fósforo(V) e o Tungstênio(VI) seja minimizada, como no caso das moléculas dos Fosfotungstatos.

Na faixa de concentração correspondente aos Ormosils ($[P]= 0,014 \text{ mol.L}^{-1}$, $[W]=0,17 \text{ mol.L}^{-1}$), não foi observada uma redução significativa na intensidade de Fluorescência do W nas Figuras 9 e 10. Portanto, pode-se inferir que esta matriz (mistura de soluções de Tungstato de Sódio Diidratado ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) + Ácido Fosfórico (H_3PO_4)), não representa completamente o fenômeno de interferência observado em nossas medidas experimentais (Figura 2.1). Sendo assim, foram realizados os experimentos B e C.

2.5.1.2. Experimento B

Foram preparadas, em forma separada, soluções aquosas de Ácido Fosfotúngstico ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 21\text{H}_2\text{O}$, pureza de 93,65%, 67,6% de W em massa), e de Paratungstato de Amônio ($[(\text{NH}_4)_{10}(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}) \cdot 10\text{H}_2\text{O}]$, pureza de 99.99%, 68.08% de W em massa), com concentrações de 10g/L (os reagentes foram usados sem secagem prévia). As leituras foram realizadas no espectrômetro EDXRF Minipal4-Panalytical, obtendo-se os seguintes resultados (10 leituras XRF para as soluções de Ácido Fosfotúngstico e de Paratungstato de Amônio):

Figura 2.11 - Intensidades XRF de Tungstênio (linha W-L α) no Ácido Fosfotúngstico e no Paratungstato de Amônio.

Fonte: Autoria própria

2.5.1.3. Experimento C

Foram feitas 2 pastilhas, preparadas a partir de 1g de Ácido Fosfotúngstico ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, pureza de 93.65%, 69.09% de W em massa) com 3g de Ácido Bórico e de 1g Paratungstato de Amônio($(\text{NH}_4)_{10}(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, pureza de 99.99%, 70.43% de W em massa) com 3g de Ácido Bórico (os reagentes foram previamente secos). As leituras foram realizadas no espectrômetro EDXRF NEX CG-Rigaku, obtendo-se os seguintes resultados:

Figura 2.12 - Espectros EDXRF do W para o Ácido Fosfotúngstico (vermelho) e o Paratungstato de Amônio (azul).

Fonte: Autoria própria

Os resultados dos experimentos B e C revelam a mesma tendência: que em faixas de concentrações semelhantes, a intensidade do Tungstênio proveniente dos Paratungstatos é superior à intensidade do Tungstênio proveniente dos Fosfotungstatos. A partir destes resultados, pode-se confirmar a interferência do elemento Fósforo na Fluorescência de W no HPW, porque os dois compostos são polioxoânions com estruturas parecidas, contudo o Paratungstato de Amônio não possui Fósforo no seu centro de simetria em oposição ao HPW, como é ilustrado na Figura 2.13:

Figura 2.13-Estrutura do Ácido Fosfotúngstico (esquerda) e do Paratungstato de Amônio (direita).

Fonte: Adaptado das páginas web: http://www.tutorgigipedia.com/ed/Keggin_structure
<http://www.lookchem.com/cas-111/11120-25-5.html>

Os resultados apresentados nos experimentos A, B e C, foram referentes à Fluorescência de Raios-X na modalidade de energia dispersiva (EDXRF), em que a resolução em energia (0,2keV) às vezes pode limitar a análise da interferência existente em uma determinada matriz. Em baixa resolução de energia, não é possível resolver adequadamente a superposição de linhas no espectro XRF. Sendo assim, foi feito o experimento D, no que foram realizadas análises de Fluorescência de Raios-X na modalidade de comprimento de onda dispersiva (WDXRF), usualmente, com maior resolução em energia do que EDXRF.

2.5.1.4. Experimento D

Foram feitas medidas XRF de filmes dos Ormosils, depositados sobre substratos de Mylar® de espessura 3,6µm, no espectrômetro WDXRF RIX-3000-Rigaku com cristal analisador de LiF (220), cujo resultado é mostrado a seguir:

Figura 2.14 - Espectro WDXRF mostrando a superposição de linhas de Tungstênio e Fósforo no filme dos Ormosil.

Fonte: Adaptado do espectro WDXRF, fornecido pelo Dr. Marcos Scapin.

Da Figura 2.14, vê-se que existe a superposição das linhas W-L_{G4} de Tungstênio e a linha P-K α de Fósforo. A linha W-L_{G4} é uma linha de reflexão de quarta ordem, que pode ser visualizada apenas nas medidas por WDXRF.

2.5.2. Experimentos com o Ácido Fosfomolibdico e os Molibdatos.

Para poder entender melhor o fenômeno de interferência nos Fosfotungstatos, foram realizados alguns experimentos com um composto que possui uma estrutura molecular semelhante: o Ácido Fosfomolibdico (H₃PMo₁₂O₄₀.XH₂O),

Na figura a seguir são ilustradas as estruturas dos compostos de Molibdênio (Mo) analisados por Fluorescência de Raios-X:

Soluções de Molibdênio preparadas

Molibdato de Sódio Diidratado

Na^+
 $\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{O}^- - \text{Mo} - \text{O}^- \\ || \\ \text{O} \end{array}$
 Na^+

H_2O H_2O

$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Ácido Fosfomolibdico

3H^+
 $\left[\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{O}^- - \text{Mo} - \text{O}^- \\ || \\ \text{O} \end{array} \right]^{3-}$

$\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot \text{XH}_2\text{O}$

HeptaMolibdato de Amônio Tetraidratado

$\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{O}^- - \text{Mo} - \text{O}^- \\ || \\ \text{O} \end{array}$
 $\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{O}^- - \text{Mo} - \text{O}^- \\ || \\ \text{O} \end{array}$
 $\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{O}^- - \text{Mo} - \text{O}^- \\ || \\ \text{O} \end{array}$
 $\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{O}^- - \text{Mo} - \text{O}^- \\ || \\ \text{O} \end{array}$
 $\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{O}^- - \text{Mo} - \text{O}^- \\ || \\ \text{O} \end{array}$
 $\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{O}^- - \text{Mo} - \text{O}^- \\ || \\ \text{O} \end{array}$

$\cdot 4 \text{H}_2\text{O}$

$\cdot 6 \text{NH}_4^+$

$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

111

2.5.2.1. Experimento E

Prepararam-se soluções aquosas de Molibdato de Sódio Diidratado ($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) com as seguintes concentrações de Molibdênio (Mo): 50, 100, 200 e $400 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, às quais foram adicionadas diferentes volumes de Ácido Fosfórico (H_3PO_4) de concentração $0,17 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. As leituras foram realizadas no espectrômetro EDXRF Minipal4 da Panalytical, obtendo-se os seguintes resultados (4 leituras por ponto experimental):

Figura 2.16 - Intensidade XRF de Molibdênio (VI) - linha Mo-K α em função da Concentração de Fósforo(V) na mistura de soluções de Molibdato de Sódio Diidratado ($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) + Ácido Fosfórico (H_3PO_4).

Fonte: Autoria própria

A seguir é apresentado o modelo da correlação entre a razão dos moles presentes do Fósforo(V) e do Molibdênio(VI): P/Mo e a razão das concentrações experimentais ([Mo]) e teóricas ([Mo₀]) do Molibdênio(VI): [Mo]/[Mo₀], provenientes dos molibdatos:

Figura 2.17- Correlação entre as concentrações experimentais e teóricas do Molibdênio(VI): [Mo]/[Mo₀] e a razão dos moles (P/Mo) na mistura de soluções de Molibdato de Sódio Diidratado ($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) + Ácido Fosfórico (H_3PO_4)

Fonte: Autoria própria

Nas Figuras 2.16 e 2.17 foi inserida a concentração de Molibdênio (Mo) que estaria presente nos filmes dos Ormosils (linha preta), correspondente a $0,17 \text{ mol.L}^{-1}$ e calculada por interpolação. Fazendo a avaliação da razão das concentrações experimentais e teóricas do Molibdênio(VI) $[\text{Mo}]/[\text{Mo}_0]$, provenientes dos molibdatos, no valor correspondente à razão de moles (P/Mo) que existiria nos Fosfomolibdatos contidos nos Ormosils ($\text{P/Mo}=1/12=0,083$), obtemos a mesma tendência que nos tungstatos (ilustrada na Figura 2.10): que em concentrações maiores a $400 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, a razão $[\text{Mo}]/[\text{Mo}_0]$ apresentará uma dependência importante (declinação) em função da razão P/Mo.

Nos experimentos A e E foram usadas soluções de tungstatos e molibdatos de sódio para tentar simular o comportamento dos Fosfotungstatos e Fosfomolibdatos respectivamente, mas a estrutura das duas primeiras é bem diferente das duas últimas. Por este motivo foi feito o experimento F, que consistiu em análises por EDXRF da mistura de soluções de HeptaMolibdato de Amônio Tetraidratado $((\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O})$ e Ácido Fosfórico (H_3PO_4).

2.5.2.2. Experimento F

Prepararam-se soluções aquosas de HeptaMolibdato de Amônio Tetraidratado $((\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O})$ com as seguintes concentrações: 12,5, 100, 200 e $400 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ (concentrações de Molibdênio: 87,5, 700, 1400 e 2800 mol.L^{-1} respectivamente), às quais foram adicionadas diferentes volumes de Ácido Fosfórico (H_3PO_4) de concentração $0,17 \text{ mol.L}^{-1}$. As leituras foram realizadas no espectrômetro EDXRF Minipal4 da Panalytical, obtendo-se os seguintes resultados (4 leituras por ponto experimental):

Figura 2.18 - Intensidade XRF de Molibdênio (VI) - linha Mo-K α em função da concentração de Fósforo(V) na mistura de soluções de HeptaMolibdato de Amônio Tetraidratado $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}) + \text{H}_3\text{PO}_4$.

Fonte: Autoria própria

A seguir é ilustrado o modelo da correlação entre a razão dos moles presentes de Fósforo(V) e de Molibdênio(VI): P/Mo e a razão das concentrações experimentais ([Mo]) e teóricas ([Mo₀]) do Molibdênio(VI): [Mo]/[Mo₀], provenientes dos HeptaMolibdatos:

Figura 2.19- Correlação entre as concentrações experimentais e teóricas de Molibdênio(VI): [Mo]/[Mo₀] e a razão dos moles(P/Mo) na mistura de HeptaMolibdato de Amônio Tetraidratado ((NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O)+H₃PO₄.

Fonte: Autoria própria

Nas Figuras 2.18 e 2.19 foi inserida a concentração de Molibdênio (Mo) que estaria presente nos Ormosils (linha preta) correspondente a 0,17 mol.L⁻¹, e calculada por interpolação. Fazendo a avaliação da razão das concentrações experimentais e teóricas de Molibdênio(VI) [Mo]/[Mo₀], ilustradas na Figura 2.18, no valor correspondente à razão de moles (P/Mo) que existiria nos Fosfomolibdatos contidos nos Ormosils (P/Mo=1/12=0,083), não se percebe uma redução significativa na intensidade de Fluorescência do Molibdênio(Mo); confirmando a tendência observada nos tungstatos (Figura 2.10) e nos molibdatos (Figura 2.17).

2.5.3. Comparativo dos Resultados de Tungstênio e Molibdênio

Foram comparados na Figura 2.20 os resultados das intensidades de Tungstênio obtidas para soluções aquosas de Tungstato de Sódio Diidratado (Na₂WO₄·2H₂O), soluções aquosas de Ácido Fosfotúngstico (H₃PW₁₂O₄₀·21H₂O ou HPW), e de Paratungstato de Amônio ((NH₄)₁₀(H₂W₁₂O₄₂)·10H₂O)), com as seguintes concentrações de Tungstênio(W): 50, 100 e 200.10⁻³mol.L⁻¹:

Figura 2.20- Intensidades do Tungstênio (linha W- $L\alpha$) no Tungstato de Sódio, Paratungstato de Amônio e HPW.

Fonte: Autoria própria

Esta comparação, ilustrada na Figura 2.20, revela o efeito de interferência do Fósforo(P) na Fluorescência do Tungstênio(W) no Ácido Fosfotungstico (HPW), pois em concentrações iguais sua intensidade de W correspondente é inferior que as provenientes do Paratungstato de Amônio e a do Tungstato de Sódio. Que a intensidade do W correspondente ao Paratungstato de Amônio seja inferior à intensidade do W proveniente do Tungstato de Sódio, fornece indícios que outros átomos, além do Fósforo, absorvem parte da Fluorescência de Raios-X do Tungstênio.

Foi feito um gráfico comparativo das intensidades XRF obtidas para o Tungstênio(W) e Molibdênio(Mo), provenientes do Tungstato de Sódio ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e do Molibdato de Sódio ($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) respectivamente.

Figura 2.21- Evolução da intensidade XRF de Tungstênio (W)-linha W- $L\alpha$ e de Molibdênio (Mo)-linha Mo- $K\alpha$ em diferentes concentrações como função do volume de H_3PO_4 adicionado.

Fonte: Autoria própria

A Figura 2.21 revela que em igualdade de concentrações as intensidades XRF de Tungstênio(W) e Molibdênio (Mo) apresentam a mesma tendência: redução na medida em que o volume adicionado da solução de H_3PO_4 seja maior, sendo este efeito mais pronunciado quando maior seja a concentração inicial de Tungstênio ($[W_0]$) ou Molibdênio ($[Mo_0]$). Além disso, as intensidades de W e Mo apresentam a mesma magnitude.

2.5.3.1. Experimento G

Para poder comparar o comportamento dos Fosfotungstatos, foram preparadas soluções do Ácido Fosfomolibdico ($H_3PMo_{12}O_{40} \cdot 21H_2O$), com as seguintes concentrações: 50, 100 200 e $400 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, cujos espectros XRF correspondentes são ilustrados na Figura 2.22.

Figura 2.22- Intensidades de Molibdênio (Mo) - linha Mo-K α nas diferentes concentrações do Ácido Fosfomolibdico ($H_3PMo_{12}O_{40}$)

Fonte: Autoria própria

Na sequência foi feito o comparativo das intensidades de Tungstênio e Molibdênio, presentes nos Fosfotungstatos ($[PW_{12}O_{40}]^{3-}$) e Fosfomolibdatos ($[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$) respectivamente nas concentrações de 50, 100 e $200 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$:

Figura 2.23- Intensidades de Tungstênio (W) e Molibdênio (Mo) em função da concentração dos polioxometalatos $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ -linha vermelha, $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$ -linha azul respectivamente.

Fonte: Autoria própria

A Figura 2.23 mostra que em igualdade de concentrações de polioxometalatos ($[PW_{12}O_{40}]^{3-}$, $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$), as intensidades de Tungstênio(W) e Molibdênio (Mo) apresentam a mesma tendência e magnitude.

2.5.4. Análises de EDXRF do Tungstênio em outra matriz

Nos experimentos anteriores abordaram-se as análises XRF dos compostos de Tungstênio em matrizes aquosas, filmes dos Ormosils e no ácido Bórico (como pastilhas). No seguinte experimento a ser mostrado foi feito em outra matriz.

2.5.4.1. Experimento H

Neste experimento foram gotejadas sobre discos de papel de filtro quantitativo Whatman 40 (densidade 90g/cm^2 , raio 5cm) distintos volumes de uma solução $0,12\text{ mol.L}^{-1}$ Tungstato de Sódio Diidratado ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

Tabela 2.2- Volumes da solução de Tungstato de Sódio Diidratado no papel de filtro Whatman 40 e as concentrações de W

Número de amostra	Volume de Solução de $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} (10^{-6}\text{L})$	Concentração de W(%)m/m
1	1458	4,55
2	1250	3,90
3	834	2,60
4	584	1,82
5	123	0,39

Fonte: Autoria própria

As amostras apresentadas na Tabela 2.2 foram feitas para poder comparar as intensidades de Tungstênio obtidas nesta matriz, em igualdade de concentrações, às presentes nos filmes dos Ormosils contendo diferentes teores de Ácido Fosfotungstico ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 21\text{H}_2\text{O}$):

Tabela 2.3- Moles de Tungstênio(W) nos filmes dos Ormosils

Número de amostra	Moles de W. 10^{-6}	Concentração de W(%)m/m
1	1,46	4,54
2	1,25	4,31
3	0,42	2,41
4	0,29	1,94
5	0,04	0,37

Fonte: Autoria própria

No seguinte gráfico são comparadas as intensidades de Tungstênio correspondentes aos filmes dos Ormosils (eixo das ordenadas) e ao papel de filtro (eixo das abscissas). Os quadrados numerados, próximos aos pontos experimentais, indicam o número da amostra correspondente a cada matriz (em igualdade de concentrações). Os detalhes do preparo nos filmes dos Ormosils se detalham nos Capítulos 3 e 4.

Figura 2.24- Intensidades XRF de Tungstênio (linha W-L α) nos filmes dos Ormosils e no papel de filtro.

Fonte: Autoria própria

Esta figura revela que em concentrações iguais, as intensidades XRF de Tungstênio no papel de filtro são superiores às intensidades de W provenientes dos filmes dos Ormosils, fornecendo indícios da autoabsorção de parte da Fluorescência do Tungstênio nesta última matriz.

2.5.5. Medidas de Espalhamento Inelástico nas modalidades de EDXRF e WDXRF do Ácido Fosfotúngstico.

A seguir são mostradas na Tabela 2.4, as linhas de emissão XRF presentes na faixa de energia entre 2,100 e 2,400 keV, correspondentes aos elementos Fósforo (P), Tungstênio (W) e Ródio (Rh), sendo este último elemento o material do tubo de Raios-X do espectrômetro EDXRF Minipal4 da Panalytical.

Tabela 2.4 – Linhas XRF de W, P e Rh na faixa de 2,0-2,4 keV.

Elemento	Linha XRF	Energia(keV)
Tungstênio	WM ₂ N ₄	2,312
Tungstênio	WM ₁ N ₃	2,388
Ródio	RhL α_1	2,368
Tungstênio	WM ₃ O ₅	2,286
Tungstênio	WM γ	2,060
Tungstênio	WM ₃ N ₄	2,034
Fósforo	PK α_1	2,013
Fósforo	PK β_1	2,139

Fonte: Autoria própria, a partir dos dados da Ref. [73].

Considerando que o valor da resolução em energia do espectrômetro EDXRF é de 0,2 keV, pode haver superposição entre as linhas de P, W e Rh mostradas na Tabela 2.4; cumprindo um dos requerimentos para a existência do Espalhamento Raman Ressonante de Raios-X: que a energia da radiação incidente (linha XRF do Ródio) seja de um valor próximo do valor da borda de absorção do elemento irradiado (Fósforo e Tungstênio). As energias das bordas de absorção de Raios-X das linhas P-K α e P-K β do Fósforo são 2,010keV e 2,140keV [73] respectivamente; da linha W-M α do Tungstênio é 2,273 keV [73]; sendo a energia da linha de emissão XRF Rh-L₁ do Ródio (Rh), proveniente do tubo de Raios-X (radiação incidente), 2,368keV [73]. Para argumentar essa hipótese, apresentam-se os picos de espalhamento Compton do Ródio (Rh), obtidos nas leituras nos filmes dos Ormosils pelo espectrômetro WDXRF RIX-3000 da Rigaku:

Tabela 2.5– Linhas do Espalhamento Compton do Ródio (Rh) nas medidas WDXRF

Elemento	Linha Compton	Energia(keV)
Ródio	RhK α_1	7,858
Ródio	RhK β_1	2,063

Fonte: Autoria própria

Desta tabela, vê-se que o valor da linha de espalhamento Compton do Ródio(Rh) correspondente à linha RhK β_1 (2,063KeV) [73] está próxima as linhas

mencionadas na Tabela 2.4. Na sequencia são ilustrados os coeficientes de absorção de Raios-X do Fósforo (P) e Tungstênio (W) em função da energia do fóton [74].

Figura 2.25-Coeficiente de absorção de Raios-X em função da energia para o elemento Fósforo (P).

Fonte: Autoria própria. Os dados para o coeficiente de absorção foram obtidos de [74].

Figura 2.26-Coeficiente de absorção de Raios-X em função da energia para o elemento Tungstênio (W).

Fonte: Autoria própria. Os dados para o coeficiente de absorção foram obtidos de [74].

As figuras 2.25 e 2.26 ilustram a proximidade entre as linhas XRF de P, W, Rh, a linha de espalhamento Compton do Rh e as bordas de absorção K e M do Fósforo e do Tungstênio respectivamente. Esta proximidade argumenta o Espalhamento Raman Ressonante de Raios-X nos elementos Fósforo (P) e Tungstênio (W), mas que se manifesta principalmente para o Fósforo, porque estão envolvidas as linhas P-K α e P-K β , que são as de maior rendimento de Fluorescência para este elemento. Para o caso do Tungstênio W estão envolvidas as linhas W-M, que são de rendimento inferior.

Fez-se uma estimativa do que aconteceria no caso dos Fosfomolibdatos ($[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$), mediante a comparação das linhas XRF do Molibdênio, Fósforo e Ródio.

Tabela 2.6 – Linhas XRF de Mo, P e Rh na faixa de 2,0-2,9 keV ^[73].

Elemento	Linha XRF	Energia(keV)
Molibdênio	$\text{MoL}\gamma_3$	2,825
Molibdênio	$\text{MoL}\beta_3$	2,473
Molibdênio	$\text{MoL}\beta_4$	2,455
Molibdênio	$\text{MoL}\gamma_1$	2,611
Molibdênio	$\text{MoL}\beta_1$	2,396
Molibdênio	$\text{MoL}\beta_2$	2,508
Molibdênio	$\text{MoL}\alpha_1$	2,295
Molibdênio	$\text{MoL}\alpha_2$	2,291
Molibdênio	MoL_1	2,016
Ródio	RhL_1	2,368
Ródio	$\text{RhL}\alpha_1$	2,698
Ródio	$\text{RhL}\alpha_2$	2,692
Fósforo	$\text{PK}\alpha_1$	2,013
Fósforo	$\text{PK}\beta_1$	2,139

Fonte: Autoria própria. Os valores correspondentes das linhas XRF foram obtidos de [73].

Da Tabela 2.6 observa-se que existe mais proximidade, e em alguns casos coincidência, das linhas XRF de Molibdênio (Mo) que as linhas do Tungstênio (W) com as linhas do Ródio (Rh), pelo que além do efeito de interferência existente no W existe também a superposição das linhas de Mo, Rh e P. As energias correspondentes às bordas de absorção de Raios-X para o Molibdênio (Mo) MoL_{II} e MoL_{III} são 2,628 e 2,523keV ^[73] respectivamente, e considerando a linha $\text{RhL}\alpha_1$, a linha L mais intensa do Ródio cuja energia é de 2,698keV ^[73], a probabilidade do Espalhamento Raman de Raios-X será maior que no caso do Tungstênio, porque estão envolvidas as bordas de absorção L e portanto, as linhas XRF L do Molibdênio(Mo-L), que possuem um maior rendimento de Fluorescência que as linhas M do Tungstênio (W-M). Se é considerado o valor da linha de espalhamento Compton do Ródio (Rh) correspondente à linha $\text{RhK}\beta_1$ (2,063KeV) ^[73] é quase coincidente em energia com a linha XRF do Molibdênio MoL_1 (2,016KeV) ^[73], similar que no caso da linha XRF do Tungstênio WM_γ (2,060KeV) ^[73]. Destes resultados, se infere que a interferência do Fósforo nos Fosfotungstatos ($[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$) e nos Fosfomolibdatos ($[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$) é um fenômeno complexo, em que existe a superposição das linhas XRF do P, W, Mo, Rh, as quais estão próximas com as bordas de absorção de Raios-X de W (linhas M) e Mo (linhas L) e também com as linhas de espalhamento inelástico (Compton) do Rh; o qual gera as condições para a existência do espalhamento Raman Ressonante de Raios-X.

Os experimentos feitos com o Tungstato de Sódio e os Fosfotungstatos evidenciam a autoabsorção parcial da Fluorescência do Tungstênio pelo Fósforo. Uma forma de avaliar (quantificar) e corrigir o efeito de autoabsorção é mediante a correção das intensidades do elemento absorvido (W), correlacionando-as com as concentrações ou as intensidades do elemento absorvedor (P) usando o “Método de coeficientes de Influência” [14], o qual obedece a seguinte equação:

$$I_{Acorr} = (I_A)(1 + K_{AB} \cdot C_B)$$

Em que:

I_{Acorr} : Intensidade corrigida para o elemento A (Tungstênio(W) nosso caso)

I_A : Intensidade experimental para o elemento A (Tungstênio(W) nosso caso)

C_B : Concentração do elemento absorvedor B (Fósforo(P) nosso caso)

K_{AB} : é denominado “o fator de correção”, representando o efeito do elemento B sobre o elemento A.

Para o sistema contendo W e P presente nos Fosfotungstatos contidos nos Ormosils se obteve a seguinte equação:

$$I_{Acorr} = (I_A)(1 + 37,7I_B)$$

A partir deste modelo corrigimos a curva de calibração para o Tungstênio (10 leituras por ponto experimental).

Figura 2.27- Comparação das curvas de calibração para o Tungstênio (corrigida vermelha e original azul).

Fonte: Autoria própria

2.6. Discussão de Resultados

1. Os resultados das medidas EDXRF nos experimentos B e C (Figuras 2.9 e 2.10, respectivamente), evidenciam a autoabsorção da Fluorescência do Tungstênio pelo Fósforo nos Fosfotungstatos ($[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{-3}$), porque a intensidade da emissão do W no Paratungstato de Amônio, o qual não sofre interferência do P, é maior que a intensidade da emissão do W no HPW (superior em aproximadamente 100% no experimento B e 25% no experimento C). A diferença entre os valores das porcentagens mássicas do Tungstênio nestes dois reagentes não permite justificar as distintas taxas de contagens observadas. Parece-nos, portanto, que o ambiente químico do poliânion Fosfotungstato é fundamental para que este efeito de interferência seja observado. Na estrutura Keggin dos Fosfotungstatos, cada Tungstênio(VI) está rodeado de 6 Oxigênios(O^{2-}) num arranjo octaédrico distorcido. No total, esta estrutura tem 12 octaedros que estão unidos pelos O^{2-} , no centro desta estrutura o Fósforo(V) está rodeado por 4 Oxigênios(O^{2-}), formando uma simetria T_d . A estrutura gaiola destes poliânions favorece o espalhamento inelástico dos fótons emitidos dos W(VI) pelos O^{2-} vizinhos. Estando o Fósforo no centro da unidade Keggin, pode-se beneficiar da proximidade com os O^{2-} vizinhos e da simetria, absorvendo os fótons que experimentaram estes choques inelásticos, gerando-se assim, a Fluorescência Secundária do P.
2. A interferência do Fósforo (P) na Fluorescência de Raios-X do Tungstênio (W) se deve provavelmente ao fenômeno de autoabsorção segundo o modelo ilustrado na Figura 2.4. Nesse modelo de interferência por autoabsorção, uma parcela dos fótons emitidos pelos íons de W (W^{6+}) sofre choques inelásticos com os O^{2-} da primeira esfera de coordenação dos Fosfotungstatos e são absorvidos pelo Fósforo (P^{5+}), que por sua vez, emite fótons de Raios-X característicos. Portanto, há uma queda na intensidade dos fótons de W e um aumento na intensidade dos fótons emitidos pelo P que atingem o detector do espectrômetro XRF, como foi observado. Na sequência, mostra-se uma estimativa preliminar da autoabsorção da linha principal de emissão XRF de Tungstênio(VI)-(W-L α), pelos elementos constituintes da matriz dos Ormosils (C,H,N,O,Si,P) que consiste nas seguintes etapas: a) Achar a linha de emissão XRF principal do elemento de interesse em unidades de comprimento de onda (para o caso do

Tungstênio a linha W- $L\alpha$), (b) Com esse comprimento de onda procurar o calcular por interpolação o coeficiente de absorção de Raios-X para os elementos que constituem a matriz ^[14].

Tabela 2.7- Coeficientes de Absorção para a linha principal de emissão XRF de Tungstênio W- $L\alpha$ ($\lambda=1,47634\text{\AA}$)^[14]

Elemento	Fração em massa	Coeficiente de absorção $\mu[\lambda(W)]$ para $\lambda(W)=1,4763\text{\AA}$ ^ε	Coeficiente de absorção $\mu[\lambda(W)]$ ponderado para $\lambda(W)=1,4763\text{\AA}$ ^ε
Si	0,10	57,00	5,70
O	0,39	10,50	4,10
C	0,12	4,25	0,51
N	0,01	6,95	0,07
H	0,05	0,43	0,02
P	0,1	68,00	0,68

Fonte: Autoria própria

Da Tabela 2.7, vê-se que o Oxigênio (O) e o Silício (Si) têm uma participação relevante (coeficiente de absorção ponderado) na absorção da Fluorescência de Tungstênio nos filmes dos Ormosils contendo Fosfotungstatos, mas como o enfoque do efeito de autoabsorção estudado acontece principalmente na estrutura dos Fosfotungstatos, e dado que esta não experimenta mudança após do processo Sol-Gel [1, 2,5,7]; vai ser fundamental para entender este efeito que elemento(s) está(ão) mais perto do Tungstênio(VI), porque será(ão) o (os) que tenha(m) a maior probabilidade de autoabsorção da Fluorescência de Tungstênio(VI). Ilustre-se a continuação um esquema representativo:

Figura 2.28- Esquema representativo da estrutura dos Ormosils contendo Fosfotungstatos.

Fonte: Adaptado de Pardo et al: Effect of the sol-gel ormosil matrix on the photochromic properties of naphthopyrans. Comptes Rendus Chimie, v.13, p.212-226.2010.

A quantidade de O^{2-} na estrutura dos Fosfotungstatos ($[PW_{12}O_{40}]^{-3}$), e sua proximidade com a rede de Silicatos (Siloxanos e Silanois) nos Ormosils é um fator chave para explicar este efeito. Segundo este esquema, os átomos com maior probabilidade de absorver os fótons emitidos pelo Tungstênio(VI) são os O^{2-} presentes na estrutura dos Fosfotungstatos, logo são os O^{2-} que compõem a rede de Siloxanos (-Si-O-Si-) e Silanois (-Si-O-H) e os Oxigênios dos grupos orgânicos constituintes destas redes.

3. A autoabsorção da Fluorescência do Tungstênio pelo Fósforo não é observada na mesma magnitude que para a solução mista de Tungstatos e Fosfatos no Experimento A, na faixa de concentração de Fósforo(V) e Tungstênio(VI) existente nas amostras dos Ormosils, contendo Fosfotungstatos. Ou seja, que sem que estes elementos estejam compartilhando da mesma estrutura molecular e, portanto muito próximos, o efeito de autoabsorção é mínimo na faixa de concentração que nos interessa nos filmes dos Ormosils. Esta dependência do efeito de interferência com a distância fica ainda mais evidente ao olharmos na Figura 2.9, quando a concentração do P ou a razão molar (P/W) é aumentada. De fato, ao aumentarmos a concentração do P, ocorre diminuição da distância média entre os íons de P(V) e W(VI), aumentando a probabilidade de interação entre estas espécies iônicas e da autoabsorção da Fluorescência de Tungstênio.

4. Das medidas WDXRF do experimento D (Figura 2.14), observa-se a interferência da linha W- L_{G4} (linha L_G de quarta ordem do Tungstênio, tendo 0,1% da intensidade da linha principal W- L_{α}) e a linha P- K_{α} do Fósforo. Como o Fósforo é um elemento minoritário (concentração nominal < 1% m/m) e o Tungstênio é um elemento majoritário (concentração nominal > 40% m/m); além de considerar que o rendimento de Fluorescência das linhas L do Tungstênio é superior que o rendimento das linhas K do Fósforo, argumenta que esta interferência entre as linhas de P- K_{α} e W- L_{G4} tem influência no cálculo da concentração do Fósforo. Esta superposição de linhas não pode ser observada nas medidas EDXRF porque sua resolução em energia (do detector) é de aproximadamente 0,2keV. Destas medidas, se deduz que o efeito de interferência do Fósforo no Tungstênio nos Fosfotungstatos existe nas medidas

EDXRF e WDXRF, com a ressalva de que não são da mesma origem e magnitude.

5. As medidas EDXRF dos experimentos A e E, comparadas na Figura 2.21, revelaram que o Molibdênio (Mo) nos molibdatos apresenta a mesma tendência que o Tungstênio (W) nos tungstatos na mesma faixa de concentração estudada: que quanto maior seja o volume da solução de H_3PO_4 adicionado, maior será a redução da intensidade XRF do Mo e W. Esta redução será mais pronunciada, quando maior seja a concentração inicial do Tungstênio ($[W_0]$) ou do Molibdênio ($[Mo_0]$) presente nas soluções. Ou seja, quando mais próximos estejam os elementos P e W (em maiores concentrações), mais efetivo será o processo de autoabsorção.
6. O experimento F feito com HeptaMolibdato de Amônio Tetraidratado $((NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O)$ mostrou a mesma tendência que o experimento E feito com Molibdato de Sódio: que na relação de moles P/Mo presentes nos Fosfomolibdatos ($P/Mo=0,083$) não se observa uma redução significativa na intensidade XRF de Molibdênio; levando em consideração que o HeptaMolibdato possui em sua molécula 7 vezes o número de moles de Mo do que o Molibdato de Sódio.
7. O comparativo dos polioxometalatos ($[PW_{12}O_{40}]^{3-}$, $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$), ilustrado na Figura 2.23, mostrou que, em igualdade de concentrações as intensidades de Tungstênio(W) e Molibdênio (Mo) respectivamente apresentam a mesma tendência e magnitude em suas intensidades XRF.
8. Da análise das linhas XRF existentes do Fósforo(P), Tungstênio(W) e Molibdênio (Mo), as linhas de espalhamento Compton (Inelástico) do Ródio (Rh) existentes na faixa de energia compreendida entre 2,0-2,9keV, mostradas nas Tabelas 2.4, 2.5 e 2.6, deduz-se a complexidade da autoabsorção do W nos Fosfotungstatos ($[PW_{12}O_{40}]^{3-}$) e do Mo nos Fosfomolibdatos ($[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$) pelo elemento Fósforo. Para o caso do Molibdênio, a interferência do Fósforo segundo a estimativa a partir das linhas XRF mostradas na Tabela 2.6, tem que ser mais pronunciada que no caso do Tungstênio, porque estão envolvidas as linhas L do Molibdênio (Mo-L), que apresentam um maior rendimento de

Fluorescência que as linhas M do Tungstênio (W-M). Tanto no caso dos Fosfotungstatos como dos Fosfomolibdatos é provável a presença do espalhamento Raman Ressonante de Raios-X, pela proximidade em energia das linhas L do Ródio (radiação incidente) com as bordas de absorção do(s) elemento(s) de interesse (Fósforo, Tungstênio e Molibdênio), sendo mais importante para o Fósforo. Isto porque estão envolvidas as linhas K do Fósforo, que possuem um maior rendimento de Fluorescência de Raios-X que as linhas L do Molibdênio e que as linhas M do Tungstênio. Além destes fenômenos mencionados, pode também ser considerado o efeito da interferência das linhas satélites Auger nas linhas XRF dos elementos leves em níveis de traços, que foi estudado por Maeda e Kawai ^[26], em concentrações no nível de traços. Segundo a Figura 2.6b a linha satélite Auger KMM aumenta a intensidade da linha P-K β até um 10%, e como a concentração nominal do Fósforo (P) nos filmes dos Ormosils é menor que 1% m/m, este efeito pode contribuir no aumento da intensidade XRF deste elemento.

9. Das Figuras 2.10, 2.17 e 2.19, observa-se que a razão das concentrações experimentais e teóricas para o Tungstênio e o Molibdênio $[W]/[W_0]$ e $[Mo]/[Mo_0]$ respectivamente não atingem o valor ideal de 1 em ausência de Fósforo, o qual se pode justificar por algum erro sistemático no espectrômetro de Raios-X ou porque outros elementos além do Fósforo, (Oxigênio e Hidrogênio no caso dessas soluções aquosas) estão absorvendo parte da Fluorescência do Tungstênio. Da Tabela 2.7 e da Figura 2.28, vê-se que o elemento Oxigênio, pela quantidade de O^{2-} presentes na estrutura dos Fosfotungstatos e pela proximidade com os átomos do Tungstênio, tem uma importante contribuição na autoabsorção da Fluorescência do Tungstênio, confirmando o revelado nos experimentos com soluções aquosas.

2.7. Conclusões

1. Mediante medidas de Fluorescência de Raios-X por energia dispersiva (EDXRF) nos filmes dos Ormosils contendo Fosfotungstatos ($[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{-3}$), observa-se uma correlação inversa entre as concentrações de Fósforo e Tungstênio, ou seja, a concentração de Fósforo(V) foi superestimada e a concentração de Tungstênio (VI) foi subestimada. Estudos de soluções mistas de fosfato e tungstato mostraram que este efeito de interferência, na faixa de concentração estudada, é dependente da estrutura molecular do polioxoânion. Tal dependência foi confirmada com os estudos de Fluorescência de Raios-X com Paratungstato de Amônio, como também mediante a comparação das intensidades de Tungstênio provenientes dos filmes dos Ormosils contendo Fosfotungstatos, com as intensidades provenientes das soluções de Tungstatos depositados sobre papel de filtro quantitativo.
2. Estudos feitos com molibdatos apresentaram a mesma tendência do que os tungstatos, enquanto que os Fosfomolibdatos apresentaram o mesmo comportamento que os Fosfotungstatos. Destes resultados, se conclui que a estrutura dos polioxometalatos, contendo o elemento Fósforo como átomo central, tem influência nas análises XRF, porque as análises com tungstatos e molibdatos, na faixa de concentração de P, W nos filmes dos Ormosils, não conseguiram simular completamente o observado nos Fosfotungstatos. Inclusive, os resultados obtidos com os HeptaMolibdatos apresentaram uma tendência mais próxima com os molibdatos que com os Fosfomolibdatos. Em concentrações de 400 mol.L^{-1} ou maiores para as soluções de tungstatos e molibdatos e, adicionando um volume necessário de H_3PO_4 $0,017 \text{ mol.L}^{-1}$, observa-se um fenômeno semelhante que no caso dos Fosfotungstatos e dos Fosfomolibdatos. Destes resultados, se conclui que na medida em que estejam mais próximos os átomos de Fósforo (P) com os de Tungstênio (W) ou Molibdênio (Mo), a probabilidade de interação entre eles será maior, aumentando desta maneira a interferência do P na emissão de Fluorescência de Raios-X do W e/ou do Mo, simulando desta forma a proximidade existente destes elementos nas moléculas dos polioxometalatos.

3. Nas estruturas Keggin dos Fosfotungstatos e Fosfomolibdatos não somente o Fósforo absorve parcialmente a Fluorescência de Raios-X do Tungstênio e do Molibdênio, senão também o Oxigênio, como foi evidenciado nas medidas XRF com soluções aquosas, e também a partir da estimativa dos coeficientes de absorção ponderados.
4. Propõe-se um modelo de interferência que leva em consideração a autoabsorção da Fluorescência de Tungstênio pelo Fósforo, a estrutura molecular (Keggin) em forma de gaiola dos poliânions e sua distribuição na estrutura dos Ormosils. Tendo em vista que as linhas de emissão do W e do P não são coincidentes por EDXRF, desenvolveram-se medidas por WDXRF encontrando superposição das $W-L_{G4}$ do Tungstênio e $P-K\alpha$ do Fósforo, mas que não é suficiente para justificar nossas observações experimentais. Pelo que haveria de se considerar como explicação adicional, o espalhamento Raman Ressonante de Raios-X pela rede de íons O^{2-} nos Fosfotungstatos, seguida da absorção do fóton espalhado inelasticamente por estes ânions (O^{2-}) pelo Fósforo presente no centro da estrutura do poliânion. Desta forma a interferência não ocorre principalmente por autoabsorção direta, e sim por um processo de espalhamento inelástico seguido de absorção.
5. Nossos resultados e estimativas evidenciam que o espalhamento Raman Ressonante de Raios-X pode acontecer nas análises XRF dos Fosfotungstatos e dos Fosfomolibdatos feitas em espectrômetros de Raios-X com tubo de Ródio (Rh). Isto pela contribuição da rede de íons O^{2-} dos Fosfotungstatos no espalhamento inelástico, gerando a proximidade em energia das linhas L do Ródio (radiação incidente) com as bordas de absorção do(s) elemento(s) de interesse (Fósforo, Tungstênio e Molibdênio); que é o principal requerimento para a existência deste espalhamento. O espalhamento Raman Ressonante de Raios-X nossas medidas é mais importante para o Fósforo, porque estão envolvidas suas linhas de emissão K.
6. O aumento na Fluorescência de Raios-X do Fósforo(P) nos Fosfotungstatos pode dever-se a vários fenômenos como Fluorescência Secundária, espalhamento Raman Ressonante de Raios-X e também pela contribuição das linhas satélites Auger.

CAPÍTULO 3- Determinação Qualitativa, Semiquantitativa e Quantitativa de Titânio (Ti) e Tungstênio (W) nos Ormosils contendo Dióxido de Titânio e Fosfotungstatos

Fonte: Adaptado de Pardo et al: **Effect of the sol-gel ormosil matrix on the photochromic properties of naphthopyrans**. Comptes Rendus Chimie, v.13, p.212-226.2010.

3.1. Introdução do Capítulo 3

Neste capítulo serão abordadas as análises realizadas nos Silicatos Organicamente Modificados (Ormosils), nos quais foram adicionadas como espécies fotoativas nanopartículas de TiO_2 (mistura da Anatase e Rutila) e Fosfotungstatos ($[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{-3}$). Dentro de nosso grupo de pesquisa duas colegas estudaram a influência da dopagem com nanopartículas de TiO_2 dos Ormosil contendo Fosfotungstatos sobre as propriedades fotocromicas e fotocatalíticas [1,2]. Elas observaram que a adição de TiO_2 leva a um aumento significativo das duas propriedades. Para que fosse possível explicar este efeito benéfico do TiO_2 é importante saber se o fosfotungstato e o TiO_2 ocupam a mesma região da amostra, em outras palavras, se havia proximidade entre eles.

Numa primeira abordagem, aplicaremos a metodologia de mapeamento elementar dos metais Ti e W nestes compostos, via Microfluorescência de Raios-X (μXRF). É importante ressaltar que o Mapeamento por MEV/EDX foi impossível para o Titânio devido à concentração de Ti estar abaixo do limite de detecção deste método [1]. Por este motivo decidimos testar a aplicabilidade da μXRF (mapeamentos em 2D) assistida por Luz Síncrotron no LNLS. As dimensões do feixe dos Raios-X foram de $9\mu\text{m} \times 18\mu\text{m}$, portanto a resolução espacial da análise foi micrométrica. Estes materiais híbridos têm potencial para aplicação em fitas dosimétricas, janelas inteligentes, selos anti-fraude, dispositivos fotônicos, bem como outros dispositivos fotocromicos, além de filmes fotocatalíticos. A quantificação e o mapeamento dos elementos fotoativos (Ti,W) são relevantes no desenvolvimento destes materiais. Porém, esta não é uma tarefa trivial, devido à natureza intrínseca destes materiais híbridos, em que a fase orgânica e a inorgânica estão intimamente ligadas e, devido à presença de um grande número de elementos químicos que podem interferir na análise. Desta forma, estes materiais híbridos se constituem em matrizes complexas de análise, e há necessidade de se desenvolver e estudar métodos analíticos específicos. Além disso, como não há material certificado para desenvolver uma determinação quantitativa clássica, temos uma aproximação na determinação semiquantitativa XRF, a qual está baseada no Método dos Parâmetros Fundamentais. Estes resultados serão comparados aos obtidos por Espectrometria de Emissão de Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES) e por Ativação com Nêutrons (INAA), no intuito de poder demonstrar a capacidade de

Fluorescência de Raios-X(XRF) como método de análise de Titânio e Tungstênio nestes materiais híbridos.

Figura 3.1- Esquema da composição dos Ormosils contendo TiO_2 e Fosfotungstatos ($[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{-3}$).

Fonte: Adaptado de Pardo et al: **Effect of the sol-gel ormosil matrix on the photochromic properties of naphthopyrans.** Comptes Rendus Chimie, v.13, p.212-226.2010.

Figura 3.2-Esquema dos métodos de análise empregados nas amostras de Ormosils contendo TiO_2 e Fosfotungstatos ($[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{-3}$).

Fonte: Autoria própria

3.2. Materiais e Métodos

3.2.1. Materiais: Amostras e Materiais de referência

Preparo das amostras e dos padrões

A descrição das quantidades dos reagentes químicos utilizados no preparo da suspensão coloidal dos Ormosils para as amostras estão nas Tabelas 3.1 e 3.2. Os filmes dos Ormosils foram preparados mediante a deposição da suspensão coloidal dos Ormosils pela técnica de Dip-Coating sobre substratos de Silício Monocristalino (111), ver Figura 3.4.

Para o preparo dos materiais de referência a suspensão coloidal dos Ormosils foi depositada pela técnica de Drop-Casting em substratos estático de Silício Monocristalino (111) e Mylar® de espessura 3,6 µm para a determinação de Titânio e Tungstênio, respectivamente. As amostras e os padrões foram secos ao ar.

Tabela 3.1- Detalhes dos reagentes químicos usados

Nome do Reagente	Fórmula Química	Abreviatura	Fornecedor
Tetraetilortossilicato 98%	Si (OC ₂ H ₅) ₄	TEOS	SIGMA ALDRICH
4-(trietoxissilil)-butironitrila 98%	C ₁₀ H ₂₁ NO ₃ Si	BUTS	SIGMA ALDRICH
3-Glicidóxi propil trimetóxi silano 98%	C ₉ H ₂₀ O ₅ Si	GLYMO	SIGMA ALDRICH
Ácido Fosfotúngstico hidratado (grau reagente)	H ₃ PW ₁₂ O ₄₀	HPW	SIGMA ALDRICH

Fonte: Lidiane P. Gonçalves, Referência [1]

Tabela 3.2- Quantidade dos reagentes usados no preparo das amostras de ormosils contendo Ti^[1]

Código Amostra Ormosil	Moles TEOS 10 ⁻³ mol	Moles BUTS 10 ⁻³ mol	Moles GLYMO 10 ⁻³ mol	Moles Ácido Fosfotúngstico HPW(10 ⁻³ mol)	Volume Nanopartículas TiO ₂ (0.1%)m:v 10 ⁻⁶ L(µL)	Volume Acetona 10 ⁻³ L(mL)	Volume Etanol 10 ⁻³ L(mL)	Moles Água 10 ⁻³ mol
SNP	9	1,5	13,5	7,5. 10 ⁻¹	‘-----’	5	45	45
A2	9	1,5	13,5	7,5. 10 ⁻¹	20	5	45	45
A6	9	1,5	13,5	7,5. 10 ⁻¹	200	5	45	45
A7	9	1,5	13,5	7,5. 10 ⁻¹	1000	5	45	45
A8	9	1,5	13,5	7,5. 10 ⁻¹	2000	5	45	45
A9	9	1,5	13,5	7,5. 10 ⁻¹	20000	5	45	45

Fonte: Lidiane P. Gonçalves, Referência [1]

Figura 3.3-Fluxograma da preparação dos filmes dos Ormosils^[1].

Fonte: Lidiane P. Gonçalves, Referência [1]

Figura 3.4-Descrição da deposição de filmes dos Ormosils por Dip-Coating^[1]

Fonte: Lidiane P. Gonçalves, Referência [1]

Tabela 3.3-Quantidades de Reagentes usados na Preparação dos Materiais de Referência para a determinação quantitativa de Titânio (Ti) contido nos filmes dos Ormosils depositados sobre substratos de Silício.

Nº Padrão	Volume TEOS 10 ⁻⁶ (μL)	Volume BUTS 10 ⁻⁶ (μL)	Volume GLYMO 10 ⁻⁶ (μL)	Volume Sol.AAS-Ti 10 ⁻⁶ (μL)	Volume Acetona 10 ⁻⁶ (μL)	Volume Água 10 ⁻⁶ (μL)	Volume Sol.HCl 10 ⁻⁶ (μL)	[Ti] (mg.Kg-1) no filme sólido
1	5	1	4	53	125	2	3	2444
2	5	1	4	25	125	2	3	1265
3	5	1	4	12	125	2	3	676
4	5	1	4	7	125	2	3	440
5	5	1	4	2	125	2	3	204
6	5	1	4	1	125	2	3	145

*(A nomenclatura dos reagentes químicos TEOS,BUTS,GLYMO usados no preparo das amostras de Ormosils estão na Tabela 3.1)

Fonte: Autoria própria

Detalhes da Tabela 3.3:

- 1) O volume total da preparação dos Ormosils (0,125 ml) para os materiais de referência de Titânio sobre substratos de Silício foi 400 vezes menor que o volume total (Silanos, acetona e água) correspondente para o preparo das amostras (50 ml, ver Tabela 3.1), de forma que toda a preparação possa ser depositada sobre o substrato de Silício (cuja área foi de 10mm x 10mm).
- 2) No preparo dos materiais de referência dos Ormosils contendo Titânio, foi usada como fonte deste elemento, uma solução padrão de Titânio para absorção atômica (AAS), marca Trace CERT®, com concentração de 1000 mg.Kg⁻¹ em HNO₃ ao 2%(v/v). Diferentemente do caso das amostras, não foi incluído o Ácido Fosfotúngstico em sua composição, para minimizar a autoabsorção da Fluorescência de Raios-X do Titânio pela matriz (efeito de matriz). Por esta razão, foi utilizada como fonte de prótons (H₃O⁺), necessária para o preparo dos Ormosils, uma solução de HCl com concentração de 1,64 mol.L⁻¹.

Tabela 3.4- Quantidades de reagentes usados na preparação dos materiais de referência para a determinação quantitativa do Tungstênio(W) contido nos filmes dos Ormosils depositados sobre substratos de Mylar®

Nº Padrão	Volume TEOS 10 ⁻⁶ L(μL)	Volume BUTS 10 ⁻⁶ L(μL)	Volume GLYMO 10 ⁻⁶ L(μL)	Volume Solução HPW 10 ⁻⁶ L(μL)	Volume Acetona 10 ⁻⁶ L(μL)	Volume Água 10 ⁻⁶ L(μL)	[W]% m/m no filme sólido
1	19	4	15	95	405	8	42,7
2	19	4	15	68	432	8	18,3
3	19	4	15	41	459	8	6,1
4	19	4	15	9	491	8	4,3
5	19	4	15	6	494	8	3,1

*(A nomenclatura dos reagentes químicos TEOS,BUTS,GLYMO usados no preparo das amostras de Ormosils estão na Tabela 3.1)

Fonte: Autoria própria

Detalhes da Tabela 3.4:

- 1) O volume total da preparação dos Ormosils (0,500 ml) para os materiais de referência de Tungstênio sobre substratos de Mylar® foi 100 vezes menor que o volume total (Silanos, acetona e água) correspondente para o preparo das amostras (50 ml, ver Tabela 3.1), de forma que toda a preparação possa ser depositada sobre o substrato de Mylar® (diâmetro do círculo 30 mm).

- 2) No preparo dos materiais de referência dos Ormosils contendo Tungstênio, foi usada como fonte deste elemento uma solução de Ácido Fosfotúngstico ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$) com concentração de 100g.Kg^{-1} , utilizando como solvente a acetona. Completou-se o volume da preparação com de 0,500 ml de acetona.

Figura 3.5-Descrição da deposição de filmes dos Ormosils por Drop-Casting em substrato estático

Fonte: Autoria própria

Foram utilizadas para o preparo das amostras e dos materiais de referência uma balança Mettler Toledo Excellence modelo XS205 Dual Range e as micropipetas monocanaís Eppendorf® de volume 10, 100 µL e 1000µL.

Tabela 3.5-Codificação das amostras de Ormosils contendo TiO_2 e Fosfotungstatos analisadas.

Amostra	Volume de suspensão (mL) de Nanopartículas de TiO_2 de concentração 0,1% (m:v)	Concentração Nominal de Titânio no preparo dos Ormosils [Ti] %m/m	Concentração Nominal de Tungstênio no preparo dos Ormosils [W] %m/m
SNP	---	---	46,5
A2	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$1,6 \cdot 10^{-2}$	46,5
A6	$2,0 \cdot 10^{-1}$	$1,6 \cdot 10^{-1}$	46,5
A7	1,0	0,8	45,9
A8	2,0	1,6	45,1
A9	20,0	12,8	36,6

*No cálculo das concentrações nominais não se considerou o solvente

Fonte: Adaptado de Lidian P. Gonçalves, Referência [1]

Formas de apresentação dos Ormosils

Foram realizadas as análises dos Ormosils em duas formas de apresentação:

1. Ormosils na forma de filmes: filmes de Ormosils com espessura média entre 3-5µm, depositados por Dip-Coating sobre substratos de vidro e Silício de área 10mm x 10mm e também depositados por Drop-Casting sobre substratos

estáticos de Mylar® esticados em copinhos de polipropileno de 3,0 cm de diâmetro.

2. Ormosils na forma de discos: discos de 2,7 cm de diâmetro, 0,8 cm de espessura, massa 2,8 g.

3.2.2. Métodos

1) Fluorescência de Raios-X assistida por Luz Síncrotron

Medidas feitas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), Campinas, Brasil, linha D09B-XRF^[8,9], cujo arranjo experimental detalha-se a seguir:

Para as medidas por Microfluorescência de Raios-X (μ XRF):

-**Fonte de Raios-X:** Anel de Armazenamento de elétrons com energia de 1,4GeV;

-**Fluxo de Fótons da fonte:** no intervalo de $3,9 \times 10^{10}$ a $2,3 \times 10^{11}$ fótons/s;

- Feixe policromático de Raios-X com energia máxima de 10,5 keV;

-Micro feixe de Raios-X com forma elíptica e dimensões: $18\mu\text{m} \times 9\mu\text{m}$;

-Detector semicondutor de Si(Li), operando em geometria de transmissão de energia dispersiva, marca Canberra modelo SL30165, com resolução de 165eV em uma energia de 5,9keV^[8];

A análise dos espectros foi realizada utilizando o programa PyMCA 4.4 [64], baseado em Parâmetros Fundamentais(FP).

Para as medidas por Fluorescência de Raios-X em ângulo de incidência rasante (GIXRF) e Reflexão Total (TXRF):

-Feixe monocromático de Raios-X, com energia fixada em 7 e em 11 keV para a determinação de Titânio e Tungstênio respectivamente;

-Dimensões do feixe de Raios-X: 5,0 mm (horizontal) x 0,1mm (vertical),

- Um detector de transmissão de energia dispersiva de HPGe^[8]

2) Fluorescência de Raios-X de laboratório-espectrômetro de bancada na modalidade de energia dispersiva (EDXRF):

Para os filmes dos Ormosils, as medidas foram feitas no espectrômetro de Fluorescência de Raios-X na modalidade de energia dispersiva (EDXRF) Minipal 4 da Panalytical, modelo PW4025, tubo de Ródio (Rh), potência 9W detector SDD (resolução~ 145eV); na Central Analítica do Instituto de Química de São Carlos (CAQUI- IQSC-USP). Os tempos de leitura no espectrômetro EDXRF na determinação quantitativa de Titânio e Tungstênio (para as amostras

e os padrões) foram de 7000 e 3000 segundos respectivamente (ver Apêndice 1). Para os Ormosils na forma de discos fez-se determinação semiquantitativa por EDXRF, sob atmosfera de Hélio e tempo de leitura 900 de segundos.

3) Fluorescência de Raios-X de laboratório na modalidade de energia dispersiva (EDXRF)- espectrômetro de bancada com geometria cartesiana:

Medidas feitas no espectrômetro de Fluorescência de Raios-X na modalidade de energia dispersiva (EDXRF), com geometria cartesiana polarizada NEX- CG da Rigaku. Neste espectrômetro utiliza 4 alvos para excitação secundária, possui tubo de Raios-X de Paládio (Pd), potência de 50W, voltagem máxima de 50 KV, corrente máxima de 1mA, com detector SDD de alto rendimento do laboratório da empresa Rigaku-Brasil. O programa RPF-SQX baseado em Parâmetros Fundamentais (FP) foi utilizado na determinação semiquantitativa e quantitativa. O tempo de leitura por amostra foi de 1200 segundos. As medidas foram feitas em colaboração com o Sr. Ricardo Peixoto.

4) Fluorescência de Raios-X de laboratório na modalidade de comprimento de onda dispersiva (WDXRF) - espectrômetro sequencial de bancada:

Medidas desenvolvidas no espectrômetro sequencial WDXRF de alta potência Supermini 200 da Rigaku, o qual possui tubo de Raios-X de Paládio (Pd), potência de 200W, voltagem máxima de 50 KV, corrente máxima de 4 mA, com cristais analisadores de LiF200 (Titânio-Urânio), PET (Alumínio-Titânio), com detector de cintilação (SC), com filtros de Zircônio e Cádmio para o feixe primário de Raios-X, em atmosfera de vácuo do Laboratório da Empresa Rigaku-Brasil. Este espectrômetro WDXRF usa a combinação dos programas EZ-Scan e SQX, baseado em Parâmetros Fundamentais (FP), na determinação semiquantitativa e quantitativa. O tempo de leitura por amostra foi de 1800 segundos. As medidas foram feitas em colaboração com o Sr. Ricardo Peixoto.

5) Fluorescência de Raios-X de Laboratório na modalidade de Comprimento de Onda Dispersiva (WDXRF):

Medidas desenvolvidas no espectrômetro WDXRF RIX-3000 da Rigaku (Rigaku Journal, 1996), tubo de Raios-X de Ródio (Rh), potência: 3 KW, voltagem 60 KV (máxima), intensidade máxima da corrente no tubo 100 mA, com cristal analisador de LiF (220), detector de cintilação(SC), sob atmosfera de vácuo, no Laboratório de Fluorescência de Raios-X do Centro de Química e Meio Ambiente (CQMA) do Instituto de Pesquisas em Energia Nuclear (IPEN)-São Paulo, Brasil. O tempo de leitura por amostra foi de 2700 segundos. O cálculo das concentrações foi feito mediante o método de parâmetros fundamentais usando o software RIX. Estas medidas foram feitas em colaboração com o Dr. Marcos Scapin.

6) Espectroscopia Óptica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES):

Análises feitas no espectrômetro sequencial Perkin Elmer Optima 3000DV ICP-OES do Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo CAQUI-IQSC-USP. As linhas de emissão selecionadas para o Titânio e Tungstênio foram 334, 903 e 224,876 nm respectivamente, sendo a configuração da tocha axial. As medidas foram feitas em colaboração com o Sr. Carlos Bento.

7) Ativação por Nêutrons pelo Método Instrumental (INAA)

As medidas por INAA foram desenvolvidas no reator nuclear IEA-R1, do tipo piscina, no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN/CNEN-SP). O reator tem como combustível nuclear Urânio enriquecido ao 20% no isótopo U^{235} , e como moderador / refrigerador água leve, e opera em potência de até 4,5 MW.

Descrição do arranjo experimental- A instrumentação nuclear utilizada na aquisição dos espectros em energia da radiação γ está constituída por um espectrômetro-gama, um sistema eletrônico e um sistema de aquisição de dados, descritos a seguir: O espectrômetro-gama está constituído por um detector semicondutor coaxial de HPGe de 198cm³ (FWHM = 1,87 keV em 1332keV) modelo ORTEC – GEM – 60195, montado no interior de uma blindagem de Chumbo para minimizar a radiação de fundo do laboratório. A distância entre o feixe de nêutrons e a amostra foi de 4 a 8 cm, e a distância entre a amostra e o

detector foi de 12,5 cm. Esta última atenua os efeitos secundários de detecção, como soma e empilhamento, causados pelas transições gama mais intensas. Entre a fonte e o detector não há nenhum tipo de absorvedor, o que minimiza os efeitos de absorção e espalhamento. O sistema de aquisição de dados constitui-se de um amplificador (ORTEC 671), operando em modo de rejeição (pile up), e um analisador multicanal ADCAM (ORTEC 919E), ambos conectados a um microcomputador da linha PC.

Estas leituras foram feitas pela Doutora Cibele Zamboni, no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN).

8) Ablação Laser (LIBS)

Utilizou-se um sistema para análises por LIBS, cujo arranjo experimental foi desenvolvido no Laboratório de Química Analítica do Centro de Energia Nuclear em Agricultura (CENA-USP) [35]. O sistema consiste de um laser pulsado de Nd:YAG (Brilliant, Quantel, França), operando no comprimento de onda fundamental (1064 nm) e uma taxa de repetição de 10 Hz. Os pulsos do laser foram focalizados na superfície da amostra com uma lente convergente plano-convexa de sílica fundida (2,54 cm de diâmetro e distância focal de 20 cm, Newport, EUA). A emissão do plasma foi coletada em um sistema óptico composto por lentes plano convexas convergentes de sílica fundida, com distância focal de 50 e 80 mm (LLA Instruments GmbH, Alemanha), acoplado, com o auxílio de uma fibra óptica (1,5m, 600 μm), na fenda de entrada do espectrômetro com montagem óptica Echelle ^[35]. Utilizou-se um espectrômetro ESA 3000 (LLA Instruments GmbH, Alemanha), equipado com óptica Echelle (distância focal de 25 cm e abertura numérica de 1:10) e detecção por um ICCD. O espectrômetro possibilita a aquisição de sinais de emissão na região entre 200 e 780 nm, com resolução ($\lambda/\Delta\lambda$) entre 10000 e 20000. Fixou-se a distância entre a lente e a amostra em 17,5 cm, e cada espectro foi resultante da ablação com 1 pulso de 50 J.cm⁻² após 2 μs de atraso e 5 μs de integração. As linhas de emissão selecionadas para o Titânio e Tungstênio foram 323,45nm 239,71nm respectivamente. Estas leituras foram feitas em colaboração com a Doutora Lidiane C. Nunes, do Grupo de Química Analítica do Centro de Energia Nuclear em Agricultura (CENA-USP).

Disco de Ormosils

Fonte: Autorial própria

Fonte: Autorial própria

3.3. Determinação Quantitativa de Ormosil na forma de apresentação de Disco.

3.3.1. Fluorescência de Raios-X de laboratório-espectrômetro de bancada na modalidade de energia dispersiva (EDXRF):

São apresentados os espectros do Titânio (Ti) e Tungstênio (W) dos discos dos Ormosils obtidos por XRF no espectrômetro de bancada EDXRF Minipal 4 da Panalytical (10 leituras por amostra):

Figura 3.6-Intensidade XRF de Titânio em função de sua concentração usando o programa Omniam.

Fonte: Autoria própria

Figura 3.7- Intensidades XRF em função da energia para o Titânio (esquerda) e para o Tungstênio (direita).

Fonte: Autoria própria

Usando o programa Omniam baseado em Parâmetros Fundamentais, foram calculadas as concentrações do Titânio e do Tungstênio mostradas a seguir:

Tabela 3.6-Concentrações de Titânio e Tungstênio obtidas no espectrômetro de Minipal-4 usando o programa Omniam (10 leituras por amostra).

Amostra em forma de Disco	[Ti](%)m/m EDXRF Minipal4 Panalytical	[W](%)m/m EDXRF Minipal4 Panalytical
SNP	ND	55,4 ±1,4
A2	$(2,0 \pm 0,3) \cdot 10^{-2}$	56,1 ±1,6
A6	$(1,8 \pm 0,4) \cdot 10^{-1}$	56,8 ±1,5
A7	$(8,1 \pm 0,5) \cdot 10^{-1}$	57,1 ±1,3
A8	$(16,5 \pm 0,3) \cdot 10^{-1}$	57,3 ±1,1

Fonte: Autoria própria

3.3.2. Espectroscopia Óptica de Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES)

Ilustra-se o procedimento do preparo das amostras e as etapas da digestão multiácida das amostras de Ormosils (em pó), contendo nanopartículas de Dióxido de Titânio e Fosfotungstatos:

Figura 3.8- Esquema do preparo das amostras dos Ormosils para digestão ácida.

Fonte: Autoria própria

Uma vez obtidos os pós dos Ormosils são digeridos pela mistura de ácido nítrico (HNO_3) e ácido perclórico (HClO_4), a uma temperatura entre 150-180°C, para destruir a matéria orgânica. Após desta etapa é adicionado o ácido fluorídrico (HF) para dissolver a matriz de silicatos. No esquema seguinte são mostradas as quantidades usadas:

Figura 3.9- Etapas da digestão para as amostras dos Ormosils (em pó) para as leituras por ICP-OES.

Fonte: Autoria própria

A seguir são apresentadas as concentrações obtidas para o Titânio (linha de emissão 334,903nm) e para o Tungstênio (linha de emissão 224,876 nm), obtidas no Espectrômetro Sequencial Perkin Elmer Optima 3000DV ICP-OES.

Tabela 3.7- Concentrações de Titânio e Tungstênio obtidas por ICP-OES (três leituras por amostra)

Amostra em Pó	[Ti] (%)m/m ICP-OES Perkin-Elmer	[W] (%)m/m ICP-OES Perkin-Elmer
SNP	ND	55,0 ±2,1
A2	(2,0±0,2).10 ⁻²	55,9 ±1,1
A6	(1,5±0,2).10 ⁻¹	57,0 ±1,2
A7	(7,9 ±0,5).10 ⁻¹	59,1 ±0,6
A8	(16,0 ±0,4).10 ⁻¹	57,5 ±0,5

Fonte: Autoria própria
ND: Não foi detectado

3.3.3. Ativação por Nêutrons (INAA)

A reação nuclear correspondente à ativação dos núcleos de Tungstênio (W) pelo feixe de nêutrons é a seguinte:

A seguir são mostrados os espectros e as concentrações do Tungstênio (W) obtidas nas medidas de Ativação de Nêutrons pelo Método Instrumental.

Figura 3.10-Espectros por Ativação de Nêutrons para o Tungstênio nas amostras A2, A6, A7 e A8.

Fonte: Espectros fornecidos pela Dra. Cibele Zamboni-IPEN

Tabela 3.8- Concentrações de Tungstênio obtidas por ativação por Nêutrons (Duas leituras por amostra)

Amostra em pó	[W] (%) m/m INAA IPEN
SNP	55,4 ±5,5
A2	56,0 ±2,9
A6	50,0 ±2,6
A7	47,4 ±4,3
A8	56,0 ±2,7

Fonte: Autoria própria

3.4. Descrição das etapas no Estudo Comparativo

Estudo Comparativo dos Ormosils na forma de apresentação de discos

Nesta forma de apresentação dos Ormosils, foram realizados os seguintes estudos:

1. Estudo Comparativo de Titânio- Testes de exatidão e repetibilidade relativa de Horrat;
2. Estudo Comparativo de Tungstênio- Testes de exatidão e repetibilidade relativa de Horrat;
3. Avaliação da diferença significativa entre os resultados obtidos pelos diferentes métodos analíticos;

Estudo Comparativo dos Ormosils na forma de apresentação de filmes

1. Estudo Comparativo de Titânio- Teste de repetibilidade relativa de Horrat;
2. Estudo Comparativo de Tungstênio- Teste de repetibilidade relativa de Horrat;

Na avaliação das Diferenças Significativas utilizou-se o procedimento a seguir:

Figura 3.11- Etapas na avaliação das diferenças significativas aos resultados.

Fonte: Autoria própria

Finalmente àqueles resultados correspondentes aos diferentes métodos analíticos que não apresentem entre eles diferenças significativas lhes será aplicado o teste de ANOVA. Os valores de referência usados para os testes de exatidão e de repetibilidade relativa de Horrat foram os obtidos por ICP-OES ou INAA, porque não se possuem materiais de referência certificados para estes materiais.

3.4.1. Estudo Comparativo dos Ormosils na forma de Discos

3.4.1.1. Estudo Comparativo de Titânio por EDXRF e ICP-OES para as amostras de Ormosils na forma de Discos

Tabela 3.9- Comparação de resultados para Titânio obtidos por EDXRF e ICP-OES.

Amostra	[Ti] (%m/m) EDXRF Minipal4 Panalytical	[Ti] (%m/m) ICP-OES CAQUI-IQSC
A2	$(2,0 \pm 0,3) \cdot 10^{-2}$	$(2,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-2}$
A6	$(1,8 \pm 0,4) \cdot 10^{-1}$	$(1,5 \pm 0,2) \cdot 10^{-1}$
A7	$(8,1 \pm 0,5) \cdot 10^{-1}$	$(7,9 \pm 0,5) \cdot 10^{-1}$
A8	$(16,5 \pm 0,3) \cdot 10^{-1}$	$(16,0 \pm 0,4) \cdot 10^{-1}$

Fonte: Autoria própria

Tabela 3.10- Teste de Exatidão Relativa por EDXRF para Titânio.

Amostra	Exatidão Relativa (Er) EDXRF [Ti] (%)
A2	0,0
A6	20,0
A7	2,5
A8	3,8

Fonte: Autoria própria

Tabela 3.11- Resultados da Repetibilidade Relativa para Titânio obtidas por EDXRF e ICP-OES.

Amostra	CV-EDXRF [Ti] (%)	CV-ICP-OES [Ti] (%)
A2	15,0	10,0
A6	22,2	13,3
A7	6,2	6,3
A8	1,8	2,5

Fonte: Autoria própria

Tabela 3.12- Teste de Repetibilidade Relativa de para Titânio por EDXRF e ICP-OES.

Amostra	RSDH (%)	CV - EDXRF/ RSDH (%)	CV - ICP-OES/ RSDH (%)	Parâmetro Horrat esperado
A2	7,9	1,9	1,3	2,0
A6	5,6	4,0	2,4	2,0
A7	4,4	1,4	1,4	2,0
A8	3,9	0,5	0,6	2,0

Fonte: Autoria própria

3.4.1.2 Estudo Comparativo de Tungstênio por EDXRF, INAA e ICP-OES para as amostras dos Ormosils na forma de Discos.

Os valores obtidos por ICP-OES foram utilizados como referência para os testes de exatidão e de repetibilidade relativa de Horrat.

Tabela 3.13- Comparação de resultados para Tungstênio obtidos por EDXRF, INAA e ICP-OES.

Amostra	[W] (%m/m) EDXRF Minipal4 Panalytical	[W] (%m/m) INAA IPEN	[W] (%m/m) ICP-OES CAQUI- IQSC
SNP	55,4 ±1,4	55,4 ±5,5	55,0 ±2,1
A2	56,1 ±1,6	56,0 ±2,9	55,9 ±1,1
A6	56,8 ±1,5	50,0 ±2,6	57,0 ±1,2
A7	57,1 ±1,3	47,4 ±4,3	59,1 ±0,6
A8	57,3 ±1,1	56,0 ±2,7	57,5 ±0,5

Fonte: Autoria própria

Tabela 3.15-Teste de Exatidão Relativa por EDXRF e INAA para Tungstênio.

Amostra	Exatidão Relativa (Er) EDXRF [W] (%)	Exatidão Relativa (Er) INAA [W] (%)
SNP	1,5	1,5
A2	-0,2	-0,4
A6	1,1	-12,9
A7	-2,9	-19,4
A8	-0,9	-3,1

Fonte: Autoria própria

Tabela 3.16- Resultados da Repetibilidade Relativa para Tungstênio obtidas por EDXRF, INAA e ICP-OES.

Amostra	CV -EDXRF [W] (%)	CV -INAA [W] (%)	CV-ICP-OES [W] (%)
SNP	2,5	9,9	2,7
A2	2,9	5,2	3,0
A6	2,6	5,2	1,6
A7	2,3	9,1	0,9
A8	1,9	4,8	1,2

Fonte: Autoria própria

Tabela 3.17- Teste de Repetibilidade Relativa para Tungstênio por EDXRF e ICP-OES.

Amostra	RSDH (%)	CV-EDXRF/ RSDH (%)	CV-INAA/ RSDH (%)	CV -ICP-OES/ RSDH (%)	Parâmetro Horrat esperado
SNP	2,2	1,1	4,5	1,2	2,0
A2	2,2	1,3	2,4	1,4	2,0
A6	2,2	1,1	2,4	0,7	2,0
A7	2,2	1,0	4,1	0,4	2,0
A8	2,2	0,9	2,2	0,5	2,0

Fonte: Autoria própria

Discussão dos testes (exatidão e repetibilidade relativa) aplicados às concentrações de Titânio e Tungstênio obtidas por diferentes métodos analíticos nos discos dos Ormosils:

O teste de exatidão para o Titânio (Ti) mostra que o método analítico EDXRF não apresenta valores maiores que 20%, os quais podem ser considerados como apropriados. O teste de repetibilidade relativa de Horrat mostra uma estimativa de precisão aceitável do método XRF para a maioria das amostras analisadas, exceto na amostra A6.

O teste de exatidão para o Tungstênio (W) mostra valores menores que 5% para o método analítico EDXRF, os quais podem ser considerados como apropriados. O teste de repetibilidade relativa de Horrat revela que os métodos analíticos EDXRF, ICP-OES, apresentam uma aceitável estimativa de precisão em todas as amostras analisadas; o método INAA mostra valores aceitáveis na maioria das amostras. Destes testes pode-se inferir a homogeneidade do Titânio e do Tungstênio nos ormosils na forma de discos.

3.4.1.3. Resumo da Avaliação da Diferença significativa entre os Métodos de Análise Aplicados (EDXRF, ICP-OES, INAA) aos elementos Titânio (Ti) e Tungstênio(W) nas amostras dos Ormosils (forma de apresentação como disco).

Ormosil na forma de discos

Amostra A2			
Ti	Métodos	EDXRF	ICPOES
A2	EDXRF	"_"	Não
A2	ICPOES	Não	"_"

Amostra A7			
Ti	Métodos	EDXRF	ICPOES
A7	EDXRF	"_"	Não
A7	ICPOES	Não	"_"

Amostra A6			
Ti	Métodos	EDXRF	ICPOES
A6	EDXRF	"_"	Não
A6	ICPOES	Não	"_"

Amostra A8			
Ti	Métodos	EDXRF	ICPOES
A8	EDXRF	"_"	Não
A8	ICPOES	Não	"_"

Fonte: Autoria própria

Amostra SNP				
W	Métodos	INAA	EDXRF	ICPOES
SNP	INAA	"_"	"_"	"_"
SNP	EDXRF	Não	"_"	Não
SNP	ICPOES	Não	Não	"_"

Amostra A6				
W	Métodos	INAA	EDXRF	ICPOES
A6	INAA	"_"	"_"	"_"
A6	EDXRF	Não	"_"	Não
A6	ICPOES	Não	Não	"_"

Amostra A8				
W	Métodos	INAA	EDXRF	ICPOES
A8	INAA	"_"	"_"	"_"
A8	EDXRF	Não	"_"	Não
A8	ICPOES	Não	Não	"_"

Amostra A2				
W	Métodos	INAA	EDXRF	ICPOES
A2	INAA	"_"	"_"	"_"
A2	EDXRF	Não	"_"	Não
A2	ICPOES	Não	Não	"_"

Amostra A7				
W	Métodos	INAA	EDXRF	ICPOES
A7	INAA	"_"	"_"	Sim
A7	EDXRF	Não	"_"	Não
A7	ICPOES	Sim	Não	"_"

Fonte: Autoria própria

Deste resumo se observa que existe diferença significativa para o Tungstênio (W) apenas para a amostra A7, comparando os métodos de análise de Ativação com Nêutrons-Método Instrumental (INAA) e a Espectrometria de Emissão de Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES). Enquanto que para o método EDXRF, não revela diferença significativa na avaliação de seus resultados para o Titânio e o Tungstênio. Deste ponto pode-se deduzir a aplicabilidade de EDXRF como método de determinação quantitativa para estes dois elementos nos Ormosils na forma de discos.

A partir dessa avaliação fez-se o teste de ANOVA entre aqueles resultados correspondentes aos métodos de análise que não apresentaram diferenças significativas:

Tabela 3.18- Resultados para as concentrações de Titânio nos Ormosils na forma de Discos.

Amostra	[Ti] (%)m/m	Coefficiente de Variação (%)
A2	$(2,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-2}$	11,4%
A6	$(1,7 \pm 0,3) \cdot 10^{-1}$	19,8%
A7	$(8,0 \pm 0,5) \cdot 10^{-1}$	5,8%
A8	$(16,3 \pm 0,5) \cdot 10^{-1}$	2,9%

Fonte: Autoria própria

Tabela 3.19- Resultados para as concentrações de Tungstênio nos Ormosils na forma de Discos.

Amostra	[W] (%)m/m	Coefficiente de Variação (%)
SNP	$55,1 \pm 3,0$	5,4%
A2	$56,1 \pm 1,9$	3,3%
A6	$54,7 \pm 3,9$	7,1%
A7	$58,0 \pm 1,3$	2,2%
A8	$57,0 \pm 1,7$	3,0%

Fonte: Autoria própria

Nas Figuras 3.12 e 3.13 são comparados graficamente os valores nominais e experimentais para o Titânio (obtidos por EDXRF, ICP-OES) e para o Tungstênio (obtidos por EDXRF, ICP-OES e INAA).

Figura 3.12- Concentrações de Titânio Nominais e Experimentais (EDXRF, ICP-OES) correspondentes às amostras dos Ormosils na forma de Discos.

Fonte: Autoria própria

Figura 3.13- Concentrações de Tungstênio Nominais e Experimentais (EDXRF, ICP-OES, INAA) correspondentes às amostras dos Ormosils na forma de Discos.

Fonte: Autoria própria

As Figuras 3.12 e 3.13 ilustram a convergência dos valores nominais e experimentais para o Titânio e Tungstênio contidos nos Ormosils na forma de discos.

Filmes de Ormosils sobre substratos de Silício

Fonte: Autoria própria

Filmes de Ormosils sobre substratos de Mylar

Fonte: Autoria própria

Filmes de Ormosils sobre substratos de Vidro

Fonte: Adaptado de Lidiane P. Gonçalves, Referência [1]

3.4.2.1. Determinação Qualitativa por Microfluorescência de Raios-X (μ XRF) assistida por Radiação Síncrotron

Modo da varredura do feixe de Raios-X em zig-zag em atmosfera de ar, coletando 165 pontos de amostragem para a amostra A7, e 25 pontos para amostra A8³⁸. O tempo de leitura foi de 5 segundos por ponto. Os pontos medidos (espectros) estão no formato - mca, e foram convertidos pelo programa readcnfmca ao formato - prn, para finalmente serem tratados pelo programa PyMCA versão 4.4, desenvolvido no European Synchrotron Radiation Facility [64]. Mostram-se a seguir, os mapeamentos μ XRF das intensidades de Titânio (Ti) e Tungstênio (W), nos filmes dos Ormosils depositados sobre substratos de Mylar® por Drop-Casting, obtidos com o programa PyMCA 4.4, com um tamanho de pixel de 26 μ m:

Figura 3.14 - Mapeamentos μ XRF bidimensionais das Intensidades de Titânio (linha Ti-K α) dos filmes dos Ormosils dopados com nanopartículas de TiO₂: A7(esquerda), A8(direita)-substrato Mylar®.

Fonte: Autoria própria

Figura 3.15 - Mapeamentos μ XRF bidimensionais das Intensidades de Tungstênio (linha W-L α) dos filmes dos Ormosils dopadas com TiO₂: A7(esquerda), A8(direita)- substrato Mylar®.

Fonte: Autoria própria

³⁸ Para esta amostra foi coletado um número menor de pontos porque houve uma quebra durante as medidas.

As Figuras 3.14 e 3.15 revelam a capacidade de μ XRF em ilustrar a distribuição elementar de Titânio (Ti) e Tungstênio (W) nestes materiais. Nestas é mostrada que a amostra A8, que possui maior teor de nanopartículas de TiO_2 (ver Tabela 3.2), apresenta uma taxa máxima de contagem de Tungstênio (400000), sendo esta superior á apresentada pela amostra A7(160000). Além disso, a amostra A8 apresenta um padrão de distribuição do W mais homogêneo (menos regiões pretas) que a amostra A7. Na sequencia são apresentados os mapeamentos μ XRF do W, correspondentes aos filmes dos Ormosils depositados sobre substratos de vidro via Dip-Coating. Foram feitos 20 pontos de amostragem por amostra, e com um tamanho de pixel de $26\mu\text{m}$:

Figura 3.16 - Mapeamentos μ XRF bidimensionais das Intensidades de Tungstênio (linha W- L_α) das amostras dos Ormosils (filmes depositados sobre substratos de vidro): SNP (esquerda), A8(direita)-substrato vidro.

Fonte: Autoria própria

Os mapeamentos de W sobre substratos de vidro revelam, que a amostra A8 (dopadas com nanopartículas de TiO_2) apresenta um maior grau de homogeneidade e uma taxa máxima de contagem (3600) superior que a apresentada pela amostra SNP (2800), que não contém nanopartículas de TiO_2 , fornecendo indícios do efeito destas nanopartículas no aumento da concentração de W nos filmes e a sua vez corroborando o revelado na Figura 3.15. Além disso, pode-se inferir que este efeito das nanopartículas de TiO_2 na concentração de W não é exclusivo do método de deposição Dip-Coating, pois foi também mostrado com o método de deposição Drop-Casting. A seguir são apresentados os mapeamentos μ XRF de correlação espacial de Titânio (Ti) e Tungstênio(W), correspondente aos filmes dos Ormosils depositados sobre substratos estáticos de Mylar® por Drop-Casting :

Figura 3.17- Mapeamentos μ XRF da correlação espacial das Intensidades de Titânio e Tungstênio dos filmes dos Ormosils contendo Fosfotungstatos ($[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$) dopadas com TiO_2 : A7 (esquerda), A8 (direita).

Fonte: Autoria própria

A Figura 3.17 ilustra que a amostra A7, com menor teor de nanopartículas de TiO_2 , apresenta uma região de Tungstênio mais heterogênea (maior número de regiões pretas) que a amostra A8, com maior teor destas nanopartículas. A amostra A8 apresenta uma maior região comum a estes dois elementos; pelo que se infere que quanto maior seja a concentração de Titânio, levará a um incremento na concentração do Tungstênio e também na probabilidade de que ocupem uma mesma região nestes materiais.

3.4.2.2. Determinação Semiquantitativa de Titânio e Tungstênio nos Mapeamentos por μ XRF.

Ilustram-se na sequência os mapeamentos μ XRF das concentrações de Titânio e Tungstênio em unidades de fração em massa (barra na direita das imagens), os quais foram elaborados pelo programa PyMCA versão 4.4, utilizando os materiais de referência para calibração XRF da empresa Micromatter (ver Tabela 1.8). Coletou-se 165 pontos de amostragem para a amostra A7 e 25 pontos para amostra A8.

Figura 3.18 - Mapeamentos μ XRF bidimensionais das concentrações de Titânio (linhas Ti-K α) dos filmes dos Ormosils contendo Fosfotungstatos dopadas com TiO₂:A7(esquerda),A8(direita)

Fonte: Autoria própria

Figura 3.19 - Mapeamentos μ XRF bidimensionais das concentrações de Tungstênio (linha W-L α) dos filmes dos Ormosils contendo Fosfotungstatos dopadas com TiO₂:A7(esquerda),A8(direita).

Fonte: Autoria própria

Figura 3.20 - Mapeamentos μ XRF da correlação espacial das concentrações de Titânio e Tungstênio das amostras de Ormosils contendo Fosfotungstatos ([PW₁₂O₄₀]³⁻) dopadas com TiO₂: A7 (esquerda), A8 (direita).

Fonte: Autoria própria

Os mapeamentos μ XRF das concentrações de Titânio (Ti) e Tungstênio (W) revelam a mesma tendência que as intensidades, a maior teor de Titânio, maior homogeneidade da distribuição do Tungstênio. A seguir são mostradas as faixas de concentrações (em %m/m) dos mapeamentos μ XRF de Ti e W:

Tabela 3.20–Faixas de concentrações de Ti e W nos mapeamentos μ XRF e suas concentrações nominais.

Amostra	Faixa de Concentrações de Ti [Ti](%)m/m	Concentração Nominal [Ti](%)m/m	Faixa de Concentrações de W [W](%)m/m	Concentração Nominal [W](%)m/m
A7	[0-1,0%]	0,8%	[0-50,0%]	45,9%
A8	[0-2,0%]	1,6%	[0-50,0%]	45,1%

Fonte: Autoria própria

Desta comparação, se vê que os resultados experimentais são concordantes com valores nominais.

3.4.2.3. Determinação Semiquantitativa μ XRF por Parâmetros Fundamentais (FP)

Mostra-se a continuação as concentrações de Titânio e de Tungstênio obtidas pelo programa WinAxil 2.0(numero de leituras para a amostra A7=40, para a amostra A8=25):

Tabela 3.21- Concentrações de Ti e W obtidas pelo programa WinAxil para as amostras A7 e A8

Amostra em filme	Concentração Titânio (%) m/m	Concentração Tungstênio (%) m/m
A7	$(8,1 \pm 0,9) \cdot 10^{-1}$	$55,1 \pm 0,2$
A8	$(15,9 \pm 2,4) \cdot 10^{-1}$	$56,1 \pm 0,4$

Fonte: Autoria própria

Na sequência mostram-se as concentrações de Titânio e de Tungstênio obtidas pelo programa PyMCA 4.4 (numero de leituras para a amostra A7=40, para a amostra A8=25):

Tabela 3.22- Concentrações de Ti e W obtidas pelo programa PyMCA para as amostras A7 e A8

Amostra em filme	Concentração Tungstênio (%) m/m
A7	$56,8 \pm 1,3$
A8	$58,0 \pm 0,3$

Fonte: Autoria própria

3.4.3.1. Determinação Qualitativa por Fluorescência de Raios-X na modalidade de Reflexão Total (TXRF) e em Ângulo Rasante (GIXRF) assistida por Radiação Síncrotron

Na Figura 3.21 a seguir, mostra o espectro TXRF de um filme de Ormosils sem nanopartículas de TiO_2 (SNP), analisada com um ângulo de incidência de $0,06^\circ$. A Figura 3.22 mostra o espectro TXRF de um filme de Ormosils contendo nanopartículas de TiO_2 (A2), analisada com um ângulo de incidência de $0,1^\circ$.

Figura 3.21- Espectro TXRF nos filmes dos Ormosils sem nanopartículas de TiO_2 -(SNP).

Fonte: Adaptado do espectro fornecido pelo Dr. Carlos Pérez

Figura 3.22- Espectro TXRF nos filmes dos Ormosils contendo nanopartículas de TiO_2 -(A2).

Fonte: Adaptado do espectro fornecido pelo Dr. Carlos Pérez

As Figuras 3.21 e 3.22 revelam a capacidade do método TXRF em identificar o Titânio presente nos filmes dos Ormosils.

Para conhecer a faixa de ângulos em que existe a condição de Reflexão Total, deve-se primeiro conhecer o ângulo crítico (α_c) do substrato, e que se pode estimar mediante a seguinte equação ^[17]:

$$\alpha_c = \frac{1,65}{E} \sqrt{\frac{Z \cdot \rho}{A}} \dots\dots\dots \text{(Equação 3.1)}$$

Em que:

α_c : Ângulo crítico (°)

E: Energia do feixe de Raios-X (keV)

ρ : Densidade (g/cm³)

Z: Número Atômico

A: Massa Atômica

Para o caso do substrato de Silício empregado, têm-se valores tabelados ^[17]; e para um mesmo substrato o valor de α_c vai depender apenas da energia do feixe de Raios-X, pois os valores Z, A e ρ permaneceram constantes. Para calcular o ângulo crítico a partir de um valor conhecido, obtém-se a seguinte equação:

$$\alpha_{c2} = \left(\frac{E_1}{E_2} \right) * \alpha_{c1} \dots\dots\dots \text{(Equação 3.2)}$$

Em que:

α_{c1} : Ângulo crítico (°) na energia E_1

α_{c2} : Ângulo crítico (°) na energia E_2

E_1, E_2 : Energias do feixe de Raios X (keV)

Segundo ^[17] em 8,4 keV o ângulo crítico é 0,21°. Em nossas medidas de Titânio (Ti) a energia do feixe de Raios-X foi fixada em 7 keV e para o Tungstênio (W) a energia correspondente foi de 11 keV. A partir desses dados, obtiveram-se os valores de ângulo crítico de 0,25° e 0,16° nas medidas do Ti e do W respectivamente. Portanto, os espectros ilustrados nas Figuras 3.21 e 3.22 para o Titânio e o Tungstênio correspondem à condição de Reflexão Total (TXRF).

Em ângulos menores do que o ângulo crítico pode-se estimar a profundidade de análise atingida mediante a equação:

$$Z_n \approx \frac{\lambda}{4\pi} \frac{1}{\sqrt{2\delta}} \dots \dots \dots (\text{Equação 3.3})$$

Em condições do ângulo crítico, pode-se estimar a profundidade de análise atingida mediante a equação:

$$Z_n \approx \frac{\lambda}{4\pi} \frac{1}{\sqrt{\beta}} \dots \dots \dots (\text{Equação 3.4})$$

Nestas equações Z_n corresponde à profundidade atingida (nm), λ é o comprimento de onda do feixe de Raios-X empregado (nm); δ e β correspondem à parte real e imaginária do índice de refração (η) do substrato respectivamente ^[17]. Para o caso do substrato de Silício empregado, têm-se tabelados os valores de δ e β correspondentes às energias de 8,4 e 17,4 keV ^[17]. A partir desses valores, obtiveram-se os valores de Z_n para os ângulos críticos de 0,25°(por extrapolação) e 0,16° (por interpolação), calculados para o Ti e W respectivamente.

Tabela 3.22– Profundidade de análise em função da Energia do feixe de Raios-X

Energia do Feixe (keV)	Ângulo Crítico α_c (°)	Z_n (nm)
7,0	0,25	27
8,4*	0,21	32
11,0	0,16	41
17,4*	0,10	62

Fonte: Autoria própria a partir dos dados de [17]
(*) Valores tabelados de [17]

Para que as medidas na condição de Reflexão Total sejam viáveis a rugosidade do filme analisado deve ser baixa (na ordem de subnanômetros ^[17]). Apresenta-se a seguir uma estimativa desta propriedade a partir das imagens obtidas por Microscopia de Força Atômica (AFM) e que foram mostradas no estudo feito por Valgas (2014) ^[2].

Figura 3.23-Imagens AFM dos filmes dos Ormosils SNP (superior), A2 (centro) e A8 (inferior): Escala 50x50µm (esquerda) e 50x50nm (direita). A barra de cores à esquerda de cada imagem indica a profundidade (eixo Z).

Fonte: Adaptado de [2]

A partir destas imagens foram calculadas as rugosidades médias para estes filmes, segundo Valgas (2014) ^[2].

Tabela 3.23– Rugosidades Médias obtidas a partir das medidas AFM

Amostra	Rugosidade Média (nm) Escala 50X50µm	Rugosidade Média (nm) Escala 500X500nm
SNP-Filme	0,0264	0,0161
A2-Filme	0,00474	0,00479
A8-Filme	0,183	0,0264

Fonte: Adaptada de [2]

As rugosidades médias em ambas das escalas estão entre décimas e centésimas de nanômetros (na faixa de 0,1-10 Å $\diamond$ 0,01-1nm), as quais são inferiores do que as profundidades estimadas na condição de Reflexão Total (ver Tabela 3.22), pelo que são possíveis as medidas TXRF nos filmes dos Ormosils.

3.4.3.2. Determinação Semiquantitativa por GIXRF mediante Parâmetros Fundamentais

3.4.3.2.1. Determinação Semiquantitativa por GIXRF de Titânio

Fez-se a determinação semiquantitativa por Parâmetros Fundamentais das análises por Fluorescência de Raios-X na modalidade de Ângulo Rasante GIXRF (em um ângulo de incidência de 0,3°) dos filmes dos Ormosils contendo nanopartículas de TiO₂ e Fosfotungstato. Nesta determinação semiquantitativa foram utilizados dois programas:

1. Análise dos espectros usando o programa PyMCA 4.4,
2. Análise dos espectros usando o programa WinAxil 2.0

Para o cálculo das concentrações foram considerados os fatores geométricos e instrumentais correspondentes á linha D09B-XRF do LNLS-Campinas-Brasil ^{[8]. [9]}. Foram utilizados como padrões os padrões para calibração XRF da empresa Micromatter, obtendo-se os seguintes resultados (número de leituras por amostra=4):

Tabela 3.24- Concentrações de Titânio obtidas pelo programa PyMCA 4.4

Amostra em filme	[Ti] (mg.Kg ⁻¹)-PyMca
A7	663 ±265
A8	802 ±237

*Não se conseguiu valores para as amostras A2 e A6 em função das pequenas áreas das áreas dos picos dos picos de emissão Titânio(Ti-K α).

Fonte: Autoria própria

Tabela 3.25- Concentrações de Titânio obtidas pelo programa WinAxil 2.0

Amostra em filme	[Ti](mg.Kg ⁻¹)-Winaxil
A7	747 ±66
A8	1109 ±160

*Não se conseguiu valores para as amostras A2 e A6 em função das pequenas áreas das áreas dos picos dos picos de emissão Titânio(Ti-K α).

Fonte: Autoria própria

A partir das concentrações obtidas por GIXRF para as amostras A7 e A8, apresentadas nas Tabelas 3.24 e 3.25, fez-se a análise de ANOVA, obtendo os seguintes resultados (número de leituras por amostra=4):

Tabela 3.26 - Concentrações de Titânio para as amostras A7 e A8 obtidas a partir da análise ANOVA

Amostra em filme	[Ti] (mg.Kg ⁻¹)
A7	655 ±264
A8	816 ±260

Fonte: Autoria própria

2.4.3.2.2. Determinação Semiquantitativa por GIXRF de Tungstênio

Fez-se a determinação semiquantitativa de Tungstênio, usando os padrões da Micromatter, tempo de leitura por amostra e padrão: 300 segundos, em atmosfera de ar. Os espectros foram analisados com o programa WinAxil 2.0 (número de leituras por amostra=4):

Tabela 3.27- Concentrações de Tungstênio obtidas pelo programa WinAxil2.0

Amostra em filme	[W](%) m/m
SNP	52,7 ±1,5
A2	53,7±0,8
A6	55,0 ±0,7
A7	55,5 ±0,7
A8	56,7 ±0,6

Fonte: Autoria própria

3.4.4.1. Determinação Qualitativa por Fluorescência de Raios-X na modalidade de Energia Dispersiva (EDXRF)

Foram feitas as análises XRF dos elementos Titânio (Ti) e Tungstênio (W) nos filmes dos Ormosils, usando o espectrômetro de bancada na modalidade de energia dispersiva (EDXRF) Minipal 4 da Panalytical, cujos espectros correspondentes às linhas Ti-K α e W-L α são apresentados a seguir:

Figura 3.24– Espectros EDXRF do Titânio (Ti) das amostras A2, A6, A7, A8.

Fonte: Autoria própria

Figura 3.25– Espectros EDXRF do Tungstênio (W) das amostras SNP, A2, A6, A7, A8.

Fonte: Autoria própria

A Figura 3.25 revela um acréscimo na concentração do Tungstênio com a concentração de Titânio nos filmes dos Ormosils.

3.4.4.2. Determinação Semiquantitativa por Fluorescência de Raios-X na modalidade de Energia Dispersiva (EDXRF)

Para a determinação semiquantitativa EDXRF, fez-se a integração dos de Titânio e Tungstênio, ilustrados nas Figuras 3.24 e 3.25 respectivamente, usando o programa Origin versão 6.0. Os limites de integração (em unidades de energia) foram 4,0 e 5,0 keV para o Titânio, e para o Tungstênio 8,0 e 8,8 keV (foram feitas três leituras por amostra).

Figura 3.26– Áreas dos picos de Titânio calculadas a partir dos espectros EDXRF.

Fonte: Autoria própria

Figura 3.27– Áreas dos picos de Tungstênio calculadas a partir dos espectros EDXRF.

Fonte: Autoria própria

No intuito de determinar a relação entre as concentrações destes dois elementos, correlacionaram-se suas respectivas áreas nas amostras analisadas.

Figura 3.28– Correlação entre as áreas dos picos de Titânio (Ti) e Tungstênio (W).

Fonte: Autoria própria

A Figura 3.28 revela uma tendência linear entre as áreas dos picos, pelo que se pode inferir também entre as concentrações destes elementos nestes materiais.

3.4.5.1. Determinação Qualitativa por Fluorescência de Raios-X na modalidade de comprimento de onda dispersiva (WDXRF)

Foram feitas as análises WDXRF do elemento Tungstênio (W) nos filmes dos Ormosils, usando o espectrômetro na modalidade de comprimento de onda dispersiva (WDXRF) RIX3000 da Rigaku ^[53], cujos resultados se ilustram a seguir.

Figura 3.29– Espectros WDXRF do Tungstênio (W) das amostras A2,A6,A7,A8.

Fonte: Autoria própria

A Figura 3.29 ilustra que a intensidade de Tungstênio apresenta um acréscimo na medida em que aumenta a concentração de Titânio nas amostras.

Foi feita também a determinação qualitativa WDXRF dos elementos Titânio (Ti) e Tungstênio (W) dos filmes dos Ormosils, usando o espectrômetro de bancada sequencial na modalidade de comprimento de onda dispersiva (WDXRF) Supermini 200 da Rigaku. As linhas selecionadas para o Titânio e o Tungstênio (em unidades do ângulo 2θ) foram $86,1^\circ$ (Ti-K α) e $43,0^\circ$ (W-L α) respectivamente. Os espectros obtidos são ilustrados a seguir:

Figura 3.30- Espectro de Titânio (esquerda) e Tungstênio (direita) no espectrômetro WDXRF Supermini200-amostra A2.

Fonte: Autoria própria

Figura 3.31- Espectro de Titânio (esquerda) e Tungstênio (direita) no espectrômetro WDXRF Supermini200-amostra A6.

Fonte: Autoria própria

Figura 3.32- Espectro de Titânio (esquerda) e Tungstênio (direita) no espectrômetro WDXRF Supermini200-amostra A7.

Fonte: Autoria própria

Figura 3.33- Espectro de Titânio (esquerda) e Tungstênio (direita) no espectrômetro WDXRF Supermini200-amostra A8.

Fonte: Autoria própria

Figura 3.34- Espectro de Titânio (esquerda) e Tungstênio (direita) no espectrômetro WDXRF Supermini200-amostra A9.

Fonte: Autoria própria

A partir destes espectros WDXRF (Figuras 3.30-3.34), se mostra a razão entre as intensidades do Titânio e do Tungstênio nas mostras analisadas:

Tabela 3.28– Intensidades de Titânio (Ti) e Tungstênio(W) obtidas dos espectros WDXRF.

Amostra	Intensidade de Ti (cps)	Intensidade de W(cps)
A2	10	3500
A6	13	4250
A7	16	4680
A8	26	5460
A9	31	3900

Fonte: Autoria própria

Da Tabela 3.28, observa-se que não obstante a razão entre as intensidades de Titânio não seja similar do que a razão entre suas concentrações nominais (ver

Tabela 3.5); na medida em que aumenta a intensidade de Titânio aumenta também a intensidade de Tungstênio desde a amostra A2 até a amostra A8. Correlacionando as intensidades de Ti e W nas amostras A2, A6, A7 e A8, obteve-se o seguinte gráfico:

Figura 3.35- Intensidades de Tungstênio vs. Intensidade de Titânio nas medidas WDXRF.

Fonte: Autoria própria

A Figura 3.35 revela uma relação linear entre as intensidades de Titânio e Tungstênio nos filmes dos Ormosils.

3.4.5.2. Determinação Semiquantitativa por Fluorescência de Raios-X na modalidade de comprimento de onda dispersiva (WDXRF)

Para a determinação semiquantitativa, fez-se a integração dos picos de Tungstênio ilustrados na Figura 3.29, usando o programa Origin versão 6.0. Os limites de integração (em unidades do ângulo 2θ) foram $42,5^\circ$ e $43,5^\circ$.

Figura 3.36– Áreas dos picos de Tungstênio calculadas a partir dos espectros WDXRF.

Fonte: Autoria própria

A Figura 3.36 revela uma relação crescente nas áreas dos picos de Tungstênio com o aumento na concentração nominal de Titânio.

3.4.6.1. Determinação Qualitativa por Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios-X (XPS)

São apresentados os resultados obtidos por XPS para o elemento Tungstênio nos filmes dos Ormosils SNP, A2 e A8, como também no disco do Ormosils A8 (A8-gel), segundo o estudo feito por Valgas (2014) ^[2].

Figura 3.37- Espectros XPS do W nos filmes dos Ormosils (SNP, A2, A8) e do Disco A8(A8 gel).

Fonte: Adaptado de [2]

Da Figura 3.37, vê-se que a amostra SNP, que contém HPW sem nanopartículas de TiO_2 (espectro de linha preta na posição inferior da figura), tem uma intensidade XPS de Tungstênio (W) menor do que as intensidades correspondentes aos outros filmes dos Ormosils contendo HPW e nanopartículas de TiO_2 (A2, A8). Pelo que se infere o efeito destas nanopartículas no acréscimo da concentração do W. Mas, comparando as intensidades de W do Filme A8 e do Disco A8 (A8 gel), a intensidade deste último é superior; dando indícios que o teor do W difere (dependendo se a amostra está como filme ou como disco) nos primeiros angstroms (Å) da superfície. Uma justificativa para este efeito, segundo Valgas (2014^[2]) é: “Que o teor da água no gel (disco dos Ormosils) é muito maior que no filme, gerando um aumento nas reações de hidrólise durante o processo sol-gel”. Esta água no gel segundo Valgas (2014^[2]): “faz que a rede dos Ormosils aumente como também sua espessura e a quantidade de átomos de W por toda a superfície”. Desta forma, para uma mesma amostra dos

Ormosils, a intensidade do W vai ser maior na forma de apresentação de disco do que a correspondente como filme.

3.4.6.2. Determinação Quantitativa por Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios-X (XPS)

Mostra-se na seguinte tabela, as porcentagens de Tungstênio obtidas por XPS, a partir do estudo feito por Valgas (2014^[2]).

Tabela 3.29– Porcentagens atômicas e mássicas de W obtidas das análises XPS ^[2].

Amostra	% Atômica de W-XPS	Concentração de W[W]-XPS %m/m
SNP-Filme	0,8	8,8
A2-Filme	1,1	12,1
A8-Filme	2,1	20,5
A8-Disco	3,5	31,1

Fonte: Autoria própria a partir dos dados de [2]

A Tabela 3.29 confirma o efeito das nanopartículas de TiO₂ no acréscimo da concentração de W, nos primeiros angstroms (Å) na superfície dos filmes dos Ormosils; como foi observado nos espectros da Figura 3.37.

Se forem comparadas a concentração em massa de Tungstênio (W) no disco A8 obtida por XPS (31,1%, Tabela 3.29) com a concentração nominal de W(46,6%, Tabela 3.5), pode-se inferir que existe segregação de W na profundidade destes materiais, nesta forma de apresentação dos Ormosils.

3.4.7. Determinação Qualitativa e Semiquantitativa por Ablação Laser (LIBS)

3.4.7.1.1. Determinação Qualitativa LIBS da superfície dos filmes

Fez-se a seguinte sequência de análises pontuais LIBS nos filmes dos Ormosils contendo Dióxido de Titânio (TiO_2) e Fosfotungstatos ($[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$), depositados por Dip-Coating sobre substratos de Silício:

Figura 3.38– Sequência LIBS aplicada à superfície dos Filmes contendo TiO_2 e Fosfotungstatos.

Fonte: Autoria própria

A distância entre os pontos que pertencem a uma mesma fila e coluna foi de 2 mm. Por cada ponto analisado, segundo a sequência da figura, foi feita uma ablação, cujo resumo de resultados mostra-se a seguir:

Figura 3.39- Intensidades LIBS na amostra A2: Titânio (esquerda) e Tungstênio (direita) em função do comprimento de onda.

Fonte: Autoria própria

Figura 3.40- Intensidades LIBS na amostra A6: Titânio (esquerda) e Tungstênio (direita) em função do comprimento de onda.

Fonte: Autoria própria

Figura 3.41- Intensidades LIBS na amostra A7: Titânio (esquerda) e Tungstênio (direita) em função do comprimento de onda.

Fonte: Autoria própria

Figura 3.42- Intensidades LIBS na amostra A8: Titânio (esquerda) e Tungstênio (direita) em função do comprimento de onda.

Fonte: Autoria própria

Figura 3.43- Intensidades LIBS na amostra A9: Titânio (esquerda) e Tungstênio (direita) em função do comprimento de onda.

Fonte: Autoria própria

Figura 3.44- Intensidades LIBS de Tungstênio em função do comprimento de onda na amostra SNP.

Fonte: Autoria própria

Dos espectros LIBS para o Tungstênio(W), observa-se que as amostras (em teor crescente de TiO₂ em sua composição) A6, A7, A8 e A9 apresentam uma maior intensidade deste elemento quando comparadas à amostra SNP (não contem TiO₂ em sua composição). Desta comparação pode-se inferir que o aumento do teor de TiO₂, gera o aumento na concentração de W (presente como Fosfotungstatos) nos filmes dos Ormosils. Na sequência são mostradas as intensidades mínimas e máximas para o Titânio (referente à linha de emissão com comprimento de onda 323,45nm) e para o Tungstênio (referente à linha de emissão com comprimento de onda 239,71nm).

Tabela 3.30– Intensidades Mínimas e Máximas de Titânio (Ti) obtidas dos espectros LIBS.

Amostra	Intensidade Mínima de Ti (cps)	Intensidade Máxima de Ti (cps)
A2	600	1200
A6	900	3200
A7	3400	7000
A8	4800	8700
A9	13000	28000

Fonte: Autoria própria

Tabela 3.31– Intensidades Mínimas e Máximas de Tungstênio (W) obtidas dos espectros LIBS.

Amostra	Intensidade Mínima de W (cps)	Intensidade Máxima de W (cps)
SNP	23000	44000
A2	24000	36000
A6	28000	62000
A7	34000	54000
A8	38000	55000
A9	39000	59000

Fonte: Autoria própria

Das Tabelas 3.30 e 3.31, vê-se uma diferença nas intensidades mínimas e máximas desde 80% até 260% para o Titânio; e entre 50% e 120% para o Tungstênio, pelo que se deduz que existe um importante grau de heterogeneidade, destes elementos nos filmes dos Ormosils, sendo maior para o elemento Titânio.

3.4.7.1.2. Determinação Qualitativa LIBS da profundidade dos filmes

Fez-se a seguinte sequencia de análises pontuais da amostra A8:

Fonte: Autoria própria

A distância entre os pontos que pertencem a uma mesma fila foi de 2 mm. Por cada ponto analisado (1, 2, 3) foram feitas uma serie de repetições de ablações, cujo resumo de resultados mostra-se a seguir:

Figura 3.45- Intensidade LIBS de Titânio (esquerda) e Tungstênio (direita) em função do Comprimento de Onda-Posição N°1

Fonte: Autoria própria

Figura 3.46- Intensidade LIBS de Titânio (esquerda) e Tungstênio (direita) em função do Comprimento de Onda-Posição N°2

Fonte: Autoria própria

Figura 3.47- Intensidade LIBS de Titânio (esquerda) e Tungstênio (direita) em função do Comprimento de Onda-Posição N°3

Fonte: Autoria própria

Na sequência são mostradas as intensidades máximas para o Titânio (referente à linha de emissão com comprimento de onda 323,45nm) e para o Tungstênio (referente à linha de emissão com comprimento de onda 239,71nm) nas três posições analisadas da amostra A8(filme), ilustradas nas Figuras 3.45-3.47.

Tabela 3.32– Intensidades Máximas de Titânio (Ti) obtidas dos espectros LIBS.

Pulso de Ablação Laser	Intensidade Máxima de Ti (cps)-Posição 1	Intensidade Máxima de Ti (cps)-Posição 2	Intensidade Máxima de Ti (cps)-Posição 3
Pulso-1	360	360	600
Pulso-2	1000	820	1100
Pulso-3	1380	1100	1180
Pulso-4	1660	1200	1200

Fonte: Autoria própria

Tabela 3.33– Intensidades Máximas de Tungstênio (W) obtidas dos espectros LIBS.

Pulso de Ablação Laser	Intensidade Máxima de W (cps)-Posição 1	Intensidade Máxima de W (cps)-Posição 2	Intensidade Máxima de W (cps)-Posição 3
Pulso-1	6000	6000	1200
Pulso-2	6900	7200	3200
Pulso-3	7200	7800	4400
Pulso-4	8000	8400	5600

Fonte: Autoria própria

A Tabela 3.32 mostra um incremento de 230%, 360% e 100% nas intensidades de Titânio nas posições 1, 2, 3 respectivamente. A Tabela 3.33 mostra um incremento de 33%, 40% e 366% nas intensidades de Tungstênio nas posições 1, 2, 3 respectivamente. Destes resultados pode-se inferir que existem gradientes de concentração de Titânio de Tungstênio na profundidade desta amostra. Além disso, comparando as intensidades do Tungstênio observa-se uma importante diferença entre os valores correspondentes à posição 3 referente às posições 1 e 2, o que indica heterogeneidade na distribuição deste elemento na região analisada. Para o elemento Titânio comparando as intensidades nas três posições os valores são similares, mostrando homogeneidade na região analisada. Destas comparações se deduz que em algumas regiões da amostra o Titânio e o Tungstênio apresentam diferentes padrões de distribuição.

3.4.7.2.1. Determinação Semiquantitativa LIBS da superfície dos filmes

Segundo a sequência de análise pontual nos filmes dos Ormosils, mostrada na Figura 3.38, fez-se a integração dos picos ilustrados nas figuras 39-44 utilizando o programa Origin versão 6.0, para obter as áreas correspondentes, no intuito de ter uma noção da razão entre as concentrações de Titânio (Ti) e de Tungstênio(W) nos pontos analisados por LIBS. Os limites de integração (em unidades de comprimento de onda) para os picos de Titânio foram 323 nm e 324 nm, e para os picos de Tungstênio(W) foram 239,62 nm e 239,80 nm. Nas figuras a seguir são ilustradas as áreas dos picos de Ti e W:

Figura 3.48- Áreas correspondentes aos picos de Titânio analisados por LIBS.

Fonte: Autoria própria

Figura 3.49- Áreas correspondentes aos picos de Tungstênio analisados por LIBS.

Fonte: Autoria própria

As Figuras 3.48 e 3.49 mostram um acréscimo gradual nas áreas dos picos de Tungstênio na medida em que aumenta a concentração de Titânio nos filmes dos Ormosils, corroborando o exposto na determinação qualitativa. Para determinar como se correlacionam as concentrações destes elementos, compara-se suas áreas correspondentes em cada amostra analisada por LIBS, ilustrada na figura a seguir:

Figura 3.50– Correlação entre as áreas dos picos de Titânio (Ti) e Tungstênio (W).

Fonte: Autoria própria

A Figura 3.50 revela que as concentrações de Ti e W nos filmes dos Ormosils apresentam uma tendência linear.

No intuito de determinar os padrões de distribuição do Titânio, foram processados os espectros das amostras analisadas por LIBS pelo programa PyMCA 4.4 (o tamanho do pixel foi 600µm):

Figura 3.51– Mapeamento das frações mássicas do Titânio determinadas por LIBS: amostra A2.

Fonte: Autoria própria

Figura 3.52– Mapeamento das frações mássicas do Titânio determinadas por LIBS: amostra A6.

Fonte: Autoria própria

Figura 3.53– Mapeamento das frações mássicas do Titânio determinadas por LIBS: amostra A7.

Fonte: Autoria própria

Figura 3.54– Mapeamento das frações mássicas do Titânio determinadas por LIBS: amostra A8.

Fonte: Autoria própria

Figura 3.55– Mapeamento das frações mássicas do Titânio determinadas por LIBS: amostra A9.

Fonte: Autoria própria

As Figuras 3.51-3.55, que ilustram os mapeamentos das frações mássicas do Titânio, revelam homogeneidade na distribuição de concentrações nas amostras A2 e A6. Já para as amostras A7, A8 e A9, percebe-se a predominância das concentrações baixas (regiões pretas), o que indica uma queda na concentração dos filmes na medida em que aumenta a concentração nominal, como se apresenta na seguinte tabela:

Tabela 3.34– Faixa de concentrações de Titânio obtidas por LIBS e concentrações nominais.

Amostra	Faixa de frações mássicas de Ti	Faixa de Concentrações de Ti [Ti](%)m/m	Concentração Nominal [Ti](%)m/m
A2	[0-5,0. 10 ⁻⁴]	[0-5,0. 10 ⁻² %]	1,6. 10 ⁻² %
A6	[0-5,0. 10 ⁻³]	[0-5,0. 10 ⁻¹ %]	1,6. 10 ⁻¹ %
A7	[0-1,0. 10 ⁻²]	[0-1,0%]	8,0. 10 ⁻¹ %
A8	[0-2,0. 10 ⁻²]	[0-2,0%]	1,6%
A9	[0-2,0. 10 ⁻²]	[0-2,0%]	12,8%

Fonte: Autoria própria

Desta tabela, vê-se a concordância entre os valores ilustrados nos mapeamentos (obtidos a partir do processamento dos espectros LIBS) e as concentrações nominais, até a amostra A8. Já para amostra A9 obtiveram-se grandes diferenças; fornecendo indícios que entre as concentrações nominais correspondentes às amostras A8 e A9 se manifestam os efeitos de precipitação, os que geram uma queda na concentração do Titânio no filme respectivo.

3.4.7.2.2. Determinação Semiquantitativa LIBS da profundidade dos filmes

Foi feita a integração dos picos correspondentes às análises LIBS na profundidade da amostra A8, ilustradas nas Figuras 3.45-3.47, mediante o programa Origin versão 6.0, para obter uma estimativa das razões nas concentrações de Titânio (Ti) e de Tungstênio (W) nos pontos analisados. Os limites de integração (em unidades de comprimento de onda) para os picos de Titânio foram 323 nm e 324 nm, e para os picos de Tungstênio(W) foram 239,62 nm e 239,80 nm.

Figura 3.56– Áreas dos picos de Titânio (esquerda) e Tungstênio (direita) analisados por LIBS Posição N°1.

Fonte: Autoria própria

Figura 3.57– Áreas dos picos de Titânio (esquerda) e Tungstênio (direita) analisados por LIBS Posição N°2.

Fonte: Autoria própria

Figura 3.58– Áreas dos picos de Titânio (esquerda) e Tungstênio (direita) analisados por LIBS Posição N°3.

Fonte: Autoria própria

As Figuras 3.56-3.58 apresentam uma tendência crescente na maioria das áreas, e, portanto, nas concentrações do Titânio (Ti) e Tungstênio (W), evidenciando a presença de gradientes de concentração de Ti e W na profundidade desta amostra.

Fez-se uma estimativa das concentrações do Titânio e do Tungstênio, usando materiais de referência preparados no nosso laboratório (ver Apêndices), cujos espectros são mostrados a seguir:

Figura 3.59– Espectros LIBS dos materiais de referência dos filmes dos Ormosils: Titânio (esquerda) e Tungstênio (direita).

Fonte: Autoria própria

A partir das áreas destes materiais de referência, foram calculadas as faixas de concentrações de Ti e W, mostradas na tabela a seguir:

Tabela 3.35– Faixa de concentrações de Titânio e Tungstênio obtidas por LIBS usando materiais de referência.

<u>Amostra</u>	Faixa de Concentrações de Ti [Ti](%)m/m	Faixa de Concentrações de W [W](%)m/m
SNP	-----	[29,1-40,0%]
A2	[5,0-6,0].10 ⁻² %	[32,5-44,6%]
A6	[1,2-1,7].10 ⁻¹ %	[51,4-70,5%]
A7	[2,0-2,7].10 ⁻¹ %	[56,0-77,0%]
A8	[2,1-2,8].10 ⁻¹ %	[58,8-80,7%]
A9	[3,1-4,2].10 ⁻¹ %	[61,4-84,3%]

Fonte: Autoria própria

Dos resultados da Tabela 3.35, observa-se uma tendência crescente nas faixas de concentrações de Tungstênio, o que está em concordância com a Figura 3.49. No caso de Titânio, a estimativa é concordante com as concentrações mais baixas (A2, A6); já para as amostras A7, A8 e A9, a estimativa falha (comparando com as concentrações nominais). Precisar-se-ia fazer o procedimento de cálculo considerando um número maior de materiais de referência.

3.5. Determinação Quantitativa

3.5.1. Determinação Quantitativa de Titânio por Fluorescência de Raios-X em Ângulo Rasante (GIXRF):

Fez-se a determinação quantitativa por GIXRF com materiais de referência preparados em nosso laboratório; com tempo de leitura de 300 segundos, em atmosfera de ar. O tratamento dos dados foi realizado usando o programa Winspec 2.0³⁹.

Figura 3.60- Etapas na análise quantitativa GIXRF. A) Espectro Primário; B) Ajuste de Curva feito com Winspec; C) Curva de Calibração, por GIXRF, para determinação de Titânio (IV)

Fonte: Autoria própria

A seguir são apresentados os resultados obtidos:

Tabela 3.36- Concentrações de Titânio obtidas pelo Programa WinSpec2.0 (três análises por amostra)

Amostra em filme	[Ti] (mg.Kg ⁻¹)
A2	32 ±20
A6	204 ±37
A7	511 ±56
A8	575 ±41

Fonte: Autoria própria

Dos resultados da Tabela 3.36, deduz-se a eficiência do método de análise GIXRF para quantificar o elemento Titânio na amostra A2, cuja concentração está no nível de dezenas de ppm (mg/Kg⁻¹). O limite de detecção para o Titânio é 0,8mg/Kg⁻¹ para o arranjo experimental GIXRF no LNLS (ver Anexos).

³⁹ Gentilmente cedido pelo professor Jean-Jacques Pireaux da Facultes Universitaires Notre Dame de la Paix em Namur, Bélgica.

3.5.2.1 Fluorescência de Raios-X de laboratório - espectrômetro de bancada na modalidade de energia dispersiva (EDXRF).

A seguir, está detalhado o conjunto de materiais de referência preparados em nosso laboratório, para a quantificação de Titânio e Tungstênio.

Tabela 3.37-Materiais de Referência para o Titânio contido nos Ormosils:

Nº Padrão	[Ti](mg.Kg ⁻¹) no filme sólido
1	2444
2	1265
3	676
4	440
5	204
6	145

Fonte: Autoria própria

Tabela 3.38- Materiais de Referência para o Tungstênio contido nos Ormosils:

Nº Padrão	[W]% (m/m) no filme sólido
1	42,7
2	18,3
3	6,1
4	4,2
5	3,1

Fonte: Autoria própria

Previamente, do capítulo de Estudos de Interferência nos Ormosils, deduziu-se que existe a absorção parcial da Fluorescência de Raios-X do Tungstênio pelo Fósforo, e este efeito foi considerado na determinação quantitativa do Tungstênio. Na figura a seguir, estão detalhadas as etapas na quantificação do Tungstênio:

Figura 3.61-Etapas na quantificação de Tungstênio por EDXRF

Fonte: Autoria própria

Mostra-se a continuação os parâmetros das curvas de calibração, obtidas a partir dos materiais de referência preparados, para o Titânio e Tungstênio:

Tabela 3.39-Parâmetros das Curvas de Calibração por EDXRF para Titânio e Tungstênio.

Elemento	Unidades da Intensidade de XRF	Unidades de Concentração	Nº Curvas de calibração analisadas	Média das Pendentes analisadas	Desvio Padrão das Pendentes analisadas	Coefficiente de regressão linear(r)
Titânio	cps	mg.Kg-1	10	$4,0 \cdot 10^{-4}$	$3,0 \cdot 10^{-5}$	0,9901
Tungstênio	cps	% m/m	5	2,7	$4,0 \cdot 10^{-4}$	0,9837

Fonte: Autoria própria

* cps = contagens por segundo

Sendo, portanto as curvas de calibração:

a - Para Titânio: Intensidade (cps) = $4 \cdot 10^{-4} \cdot [\text{Concentração (mg.Kg}^{-1})]$

b - Para Tungstênio: Intensidade (cps) = $2,7 \cdot [\text{Concentração (\%)}]$

Na sequência, as concentrações obtidas para o Titânio e Tungstênio são apresentadas:

Tabela 3.40- Concentrações de Titânio obtidas para os filmes dos Ormosils, mediante EDXRF (10 leituras por amostra)

Amostra em filme	Concentração de Titânio (mg.Kg ⁻¹)	CV (%)
A2	11 ±2	14,4
A6	43 ±2	4,4
A7	168 ±3	1,7
A8	212 ±5	2,4

Fonte: Autoria própria

Tabela 3.41- Concentrações de Tungstênio obtidas para os filmes dos Ormosils mediante de EDXRF (10 leituras por amostra).

Amostra em filme	Concentração de Tungstênio (%)m/m	CV (%)
SNP	53,4 ±0,7	1,2
A2	54,5 ±0,6	1,1
A6	55,8 ±0,5	1,0
A7	56,4 ± 0,6	1,1
A8	55,8 ±0,8	1,5

Fonte: Autoria própria

Os valores de Tungstênio obtidos por EDXRF mostram convergência, o que está em concordância com a quantidade nominal de Ácido Fosfotúngstico (H₃PW₁₂O₄₀) usado durante o preparo das amostras de Ormosils (ver Tabela 3.2). Contudo se observa um leve aumento na concentração de Tungstênio com o aumento da concentração de Titânio nas amostras SNP, A2, A6, A7, o que poderia se justificar pela

interação fraca entre o Titânio (na forma de TiO_2) e o Tungstênio (na forma de Fosfotungstatos $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$) nos Ormosils, observada nos resultados de Espectroscopia de Infravermelho (ver Anexos).

3.5.2.2. Fluorescência de Raios-X de laboratório na modalidade de energia dispersiva (EDXRF) - espectrômetro com geometria cartesiana NEX-CG.

São apresentadas as concentrações de W obtidas no espectrômetro NEX-CG da Rigaku para os filmes dos Ormosils depositados sobre substratos de vidro:

Tabela 3.42- Concentrações de Tungstênio obtidas no Espectrômetro EDXRF NEX - GC (3 leituras por amostra)

Amostra em Filme	[W] (%) m/m EDXRF NEX-CG Rigaku
A2	54,0 $\pm$ 1,1
A6	55,3 $\pm$ 0,7
A7	56,4 $\pm$ 1,8
A8	57,4 $\pm$ 1,9
A9	48,0 $\pm$ 1,0

Fonte: Autoria própria

Os resultados de W mostram um leve acréscimo na medida em que aumenta a concentração nominal de Titânio, como no caso dos filmes sobre substratos de Mylar®.

3.6. Comparativo das concentrações do Tungstênio(W) obtidas por EDXRF, GIXRF e μ XRF nos Filmes dos Ormosils.

No seguinte gráfico são mostradas as concentrações do W obtidas pelos métodos de análise XRF (EDXRF, GIXRF, μ XRF) nos filmes dos Ormosils depositados sobre substratos de Mylar® e Silício por Drop-Casting e Dip-Coating respectivamente:

Figura 3.62- Concentrações de W nominais e as obtidas pelos métodos XRF nos filmes dos Ormosils.

Fonte: Autoria própria

Esta figura revela que as concentrações do Tungstênio são convergentes, independentemente do método de deposição do filme empregado; fornecendo indícios que o acréscimo observado na concentração do W deve se fundamentar em fenômenos coloidais que acontecem durante o preparo das amostras. Na sequência fez-se a comparação das concentrações nominais e aquelas obtidas por μ XRF para o Titânio.

Figura 3.63- Concentrações de Ti nominais e as obtidas por μ XRF nos filmes dos Ormosils.

Fonte: Autoria própria

A Figura 3.63 revela a proximidade dos valores para o Titânio obtidos por μ XRF.

3.7. Discussão de Resultados

- 1) Considerando que a razão de Titânio nominal nas amostras A2, A6, A7, A8 (ver Tabela 3.5) é de 1,10,50 e 100 respectivamente, quando são comparadas às concentrações obtidas de Titânio por EDXRF (ver Tabela 3.40) não tem concordância para as amostras A7 e A8, principalmente. Destes resultados, pode-se inferir que existe precipitação de Titânio (na forma de TiO_2), na medida em que aumenta o teor deste elemento no preparo dos Ormosils.
- 2) Os pequenos valores do desvio padrão (0,5 - 0,8%), comparados aos valores da média (53,4-56,4%) para as concentrações do Tungstênio determinadas por EDXRF nos Ormosils (ver Tabela 3.41), indicam uma aceitável estimativa da precisão (valores do Coeficiente de Variação (CV) na faixa de 1,0 - 1,5%) na determinação quantitativa deste elemento. Para o Titânio, com exceção da amostra A2, a estimativa da precisão obtida é aceitável para as amostras A6, A7 e A8.
- 3) As Figuras 3.14-3.20 mostram a potencialidade de Microfluorescência de Raios-X (μXRF) na determinação qualitativa e semiquantitativa de Titânio e Tungstênio nos filmes dos Ormosils. Deve-se ressaltar que o Titânio não foi detectado por outros métodos e técnicas de análise como EDX, FTIR, Raman e DRX ^[1].
- 4) Nos mapeamentos μXRF de correlação espacial, ilustrados nas Figuras 3.16 e 3.20, a cor rosa representa regiões onde há a presença de Fosfotungstato e de Titânia, enquanto as regiões azuis e vermelhas representam regiões com presença exclusiva de Titânia e Fosfotungstato, respectivamente. Observa-se que a amostra A8 apresenta poucas regiões de segregação da Titânia (regiões azuis) do que a amostra A7 e, que a distribuição dos Fosfotungstatos (regiões vermelhas) é mais homogênea do que a Titânia nestas amostras, fator este que está de acordo com estudos de Microscopia Eletrônica de Transmissão e Difração de Raios-X (DRX), que não evidenciam a formação de cristais de Fosfotungstato nestes materiais ^[1].

- 5) Se for levado em consideração, que na preparação das amostras A7 e A8 a razão entre as concentrações nominais de Titânio (Ti) é de 1:2 respectivamente (ver Tabelas 3.2 e 3.5), os resultados obtidos por WinAxil, na análise semiquantitativa por μ XRF (Tabela 3.21) para as concentrações de Titânio, confirmam esta proporção. O valor significativo do desvio padrão comparado com o valor da média obtida (alto Coeficiente de Variação) confirma o importante grau de heterogeneidade na distribuição de Titânio, no nível micrométrico, ilustrada nos mapeamentos.
- 6) O pequeno valor do desvio padrão comparado com o valor da média (baixo Coeficiente de Variação), nas concentrações de Tungstênio determinadas pelos métodos XRF (Tabelas 3.21, 3.22, 3.26, 3.40 e 3.41), confirma a homogeneidade na distribuição deste elemento nos Ormosils, justificando a ilustrado nos mapeamentos por μ XRF.
- 7) A Figura 3.22 mostra a eficiência do método TXRF para identificar o elemento Titânio na amostra A2, cuja concentração nominal está no nível de 0,02 %m/m (Tabela 3.5). O valor obtido para esta amostra por GIXRF está próximo de 0,003 %m/m. Esta diferença de valores fornece indícios de que a concentração de Titânio não é uniforme ao longo da profundidade nos filmes dos Ormosils.
- 8) Se for levado em consideração, que a razão das concentrações nominais do Titânio nas amostras A7 e A8 é de 1:2 (Tabela 3.5), a partir dos resultados das Tabelas 3.24, 3.25 e 3.36, se observa uma queda no valor da concentração de Titânio calculada por GIXRF para a amostra A8. Deste resultado pode inferir-se que, nesta amostra, torna-se significativa a precipitação de Titânio (na forma de TiO_2) durante o preparo da suspensão coloidal dos Ormosils, a qual está em concordância com o exposto no item 1 desta seção; ou que existe segregação desse elemento na espessura do filme, como foi comentado no item 7, porque o filme tem uma espessura entre $3\text{-}5\mu\text{m}^{[1]}$ e a profundidade atingida nas medidas GIXRF está próxima de 50nm (segundo mostrado na Tabela 3.22).

- 9) A diferença entre as concentrações de Titânio obtidas com materiais de referência preparados em nosso laboratório usando o programa Winspec (Tabela 3.36), e aquelas obtidas utilizando-se os programas PyMCA e WinAxil (Tabelas 3.24 e 3.25), pode ser explicada pelo fato que estes dois últimos programas, diferentemente do programa Winspec, estão baseados em Parâmetros Fundamentais (FP), que consideram os fatores geométricos (arranjo experimental) e físicos (coeficientes de absorção de Raios-X e rendimentos de Fluorescência de Raios-X) envolvidos nas medidas.
- 10) As concentrações de Tungstênio obtidas pelos métodos XRF: EDXRF, μ XRF e GIXRF (Tabelas 3.21, 3.22, 3.27, 3.41) mostram convergência em todas as amostras analisadas, o que concorda com a quantidade de Ácido Fosfotúngstico ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$) utilizado durante o preparo das amostras de Ormosils (Tabela 3.2).
- 11) As análises LIBS da superfície dos filmes dos Ormosils mostraram diferenças importantes nas intensidades de Ti e W, o que evidencia heterogeneidade na distribuição elementar destes no nível milimétrico. As imagens obtidas do processamento dos espectros de Titânio revelam que, na medida em que aumenta o teor nominal deste elemento nas amostras a concentração experimental (fração em massa) fica constante, dando indícios que existe uma precipitação importante do Titânio (presente como TiO_2) a partir da concentração nominal correspondente à amostra A8 (1,6% m/m). Além disso, LIBS mostrou ser útil na determinação semiquantitativa do W, o que pode ser corroborado comparando as faixas das concentrações deste elemento (Tabela 3.35), com os resultados obtidos por EDXRF (Tabela 3.42).
- 12) Os espectros por Ablação Laser (LIBS) correspondentes à amostra A8, ilustrados nas Figuras 3.45, 3.46 e 3.47, revelaram diferenças nas Intensidades de Titânio (Ti) e de Tungstênio (W) em função do pulso do laser aplicado. Desta forma, indicam a existência de gradientes de concentração (segregação) para os elementos Ti e W em função da profundidade desta amostra, justificando o observado nos resultados por GIXRF (itens 7 e 8 desta seção).

- 13)** A estimativa da precisão feita mediante o teste de repetibilidade de Horrat para o Titânio, contido nas amostras de Ormosils em forma de discos, mostrou na maioria das amostras (exceto na amostra A6) valores menores que o valor esperado (2,0). Podemos inferir então, que o Titânio apresenta um significativo grau de homogeneidade em sua distribuição nos discos dos Ormosils, já que estes últimos são o produto da evaporação do solvente do volume da preparação.
- 14)** No caso do Tungstênio, o teste de repetibilidade de Horrat (Tabela 3.17) nos discos dos Ormosils indica que os métodos de análise aplicados (exceto a análise por INAA aplicado às amostras SNP e A7), que o Tungstênio está distribuído homogeneamente nestes materiais, verificando os resultados obtidos nas determinações semiquantitativas e quantitativas pelo método XRF.
- 15)** O método de análise por XRF não apresentou diferenças significativas em seus resultados quando comparados aos métodos de análise por ICP-OES e por INAA, o que foi mostrado também no teste de exatidão (Tabela 3.15), demonstrando desta forma sua capacidade na quantificação de Titânio e Tungstênio nos discos dos Ormosils.
- 16)** Para a amostra A9 (filme depositado sobre substrato de vidro e de Silício), observa-se uma grande discrepância entre os valores nominais e experimentais. Destes resultados, pode-se deduzir que existe um importante efeito de precipitação do TiO_2 na medida em que se acrescenta seu teor na preparação dos Ormosils. Este efeito pode se justificar pela limitada solubilidade das nanopartículas de TiO_2 na suspensão coloidal de Organo-silanos +HPW, e ainda confirma o fundamentado nos resultados obtidos por EDXRF e GIXRF (itens 18 e 11 desta seção).
- 17)** A segregação do Tungstênio nos filmes dos Ormosils, depositados por Dip-Coating sobre substratos de vidro, pode-ser avaliada mediante a comparação dos resultados obtidos por XPS, GIXRF e EDXRF (Tabelas 3.27, 3.29 e 3.42 respectivamente).

Figura 3.64- Comparação dos resultados de W obtidas por XPS, GIXRF e EDXRF nos filmes dos Ormosils.

Fonte: Autoria própria

Esta figura revela um acréscimo na concentração do W(%m/m), na medida em que aumenta a profundidade da análise. Para as análises por XPS a profundidade atingida não excede dos 100Å(>10nm), para GIXRF a profundidade atingida está próxima de 50nm (Tabela 3.22), e no caso de EDXRF a profundidade da análise pode atingir de 10-100µm, dependendo da composição da matriz.

- 18) Os resultados por EDXRF, WDXRF, LIBS e XPS evidenciam que na medida em que aumenta o teor de Titânio, entre as amostras SNP e A8, gera um acréscimo na concentração do Tungstênio nos filmes dos Ormosils. Os resultados obtidos por EDXRF, WDXRF, LIBS revelam uma tendência linear (Figuras 3.28, 3.35 e 3.50 respectivamente) entre o aumento na concentração de Titânio e o incremento na concentração do Tungstênio nos filmes dos Ormosils (A2, A6, A7, A8). Esta linearidade pode ser justificada no esquema representativo do sistema $\text{TiO}_2 + [\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$, mostrado na figura a seguir:

Figura 3.65- Esquema representativo da hipótese da “esfera de contacto” no sistema $\text{TiO}_2 + [\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$.

Fonte: Autoria própria

A Figura 3.65 ilustra que, no caso das amostras dos Ormosils A2, A6, A7 e A8, existiria adsorção ou fisissorção dos íons Fosfotungstatos ($[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$) na superfície das nanopartículas de Dióxido de Titânio (TiO_2), de acordo com o publicado por Huang *et al.* [103]. Com isso, pode-se afirmar a formação de uma “primeira esfera de contato dos íons Fosfotungstatos”. Mas uma vez formada esta primeira esfera de contato (ou monocamada de $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$) por impedimento estérico se tornará difícil que os outros íons Fosfotungstatos presentes sejam adsorvidos ou fisissorvidos na superfície do TiO_2 , da mesma forma que nesta primeira esfera; considerando que a interação do sistema TiO_2 e $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ é fraca, devido à natureza molecular do primeiro e à natureza iônica do último e, ainda, pela limitada solubilidade do TiO_2 no solvente utilizado (etanol). Ainda não sejam importantes os efeitos de precipitação, o conjunto nanopartículas de TiO_2 + Fosfotungstatos estará majoritariamente na superfície da suspensão coloidal flotando (por efeitos de floculação), permitindo e facilitando sua deposição sobre o substrato via Dip-Coating. Experimentalmente foi mostrado que a concentração de Titânio, na qual os efeitos de precipitação se manifestam, está próxima de 1,6 %m/m (teor aproximado da amostra A8). Já para a amostra A9, não se cumpre aquela linearidade entre a concentração de Titânio e o acréscimo na concentração do Tungstênio. Para esta última amostra, a queda no valor na concentração do Titânio determinada experimentalmente se pode explicar pelo seguinte: na medida em que se aumenta a concentração de

TiO₂ durante o preparo dos Ormosils, considerando-se que se trata de uma suspensão coloidal, tornam-se importantes os efeitos de coagulação gerados pela aglomeração das partículas coloidais. Na medida em que aumenta o tamanho destes aglomerados, gera-se instabilidade do sistema coloidal (forças de atração > forças de repulsão), desta forma induzindo a precipitação do conjunto nanopartícula de TiO₂ + Fosfotungstato. Na medida em que a concentração de TiO₂ aumenta durante o preparo dos Ormosils, a precipitação será importante, e o filme depositado terá uma concentração de TiO₂ inferior que o correspondente ao volume da preparação.

Segundo a teoria dos coloides, as forças repulsivas tornam-se desprezíveis na medida em que se aumenta a concentração e a carga do eletrólito, e as forças de atração prevalecem, gerando a aglomeração das partículas coloidais (coagulação) e induzindo a precipitação [102]⁴⁰, [104]. Em concentrações baixas do eletrólito, as forças repulsivas são importantes, possibilitando a estabilidade do sistema coloidal (floculação). A concentração limite do eletrólito com carga unitária e em potencial alto, para virar da condição de floculação a coagulação, é de aproximadamente 0,2 mol.L⁻¹[104]. Considerando a existência de alguma espécie de TiO₂ com carga unitária, como por exemplo TiOH₂⁺ segundo o mostrado por Huang *et al* [103], o valor da concentração limite calculado é de 1,32 %, o qual está próximo à concentração nominal da amostra A8 (1,6%), e que, experimentalmente, mostrou indícios de precipitação. Desta maneira, estamos verificando com os cálculos a partir da teoria dos coloides, nossas observações experimentais que aquela linearidade, mostrada nas Figuras 3.28, 3.35 e 3.50, são válidas até concentrações de Titânio entorno de 1,6 %m/m.

Para fundamentar nossa hipótese do sistema TiO₂ + [PW₁₂O₄₀]³⁻, contido nos Ormosils, devemos fazer algumas considerações referentes ao fato de que este sistema não está em um meio aquoso, mas bem em um meio orgânico, já que se está abordando o fenômeno de coagulação em organosoles e não em hidrosoles [102]. Mas, a teoria da coagulação em meio aquoso pode ser aplicada nos meios não aquosos, fazendo algumas considerações e correções. O fenômeno de

---

⁴⁰ Referência [102]: Colloid Chemistry by S. Voyutsky, 1978, Chapter 9.

coagulação acontece via dois mecanismos: por concentração (teoria DLVO) e/ou por neutralização, sendo que este último depende da adsorção ^[102]. A carga das partículas nos organosoles não é alta, devido à baixa constante dielétrica do meio (etanol nosso caso com Constante dielétrica=24 em T=298K). Desde que a dupla capa elétrica sobre as partículas de organosoles tem uma pequena capacidade de compressão, esta capa é altamente difundida e de grande espessura; e mesmo pequenas cargas são suficientes para gerar forças de repulsão que estabilizam o coloide. Mas a dupla capa elétrica não é a única causa desta estabilidade. A solvatação das partículas, como resultado de interações físicas ou químicas entre o meio (fase dispersante) e a fase dispersa, também contribui ^[102]. A estabilidade de sistemas coloidais, em meios não aquosos, está relacionada com os efeitos que geram instabilidade nos hidrosóis como, por exemplo, o uso de solventes como etanol em alta concentração, o que, em nosso caso, foi usado no preparo dos Ormosils ^[1]. Os não eletrólitos (TiO₂) têm um efeito coagulante porque eles reduzem a dissociação das moléculas contidas num sistema de eletrólitos estabilizados ou pela dessolvatação das partículas coloidais. Por estes argumentos, é necessária a existência de uma espécie de Titânio com carga (poderia ser TiOH₂⁺), a qual possua a função do eletrólito, e, já que se tem como solvente o etanol, estariam dadas as condições para a formação de um coloide estável em meio não aquoso; como nossa hipótese sugere para as amostras A2, A6, A7, A8.

3.8. Conclusões

1. Os métodos de Fluorescência de Raios-X assistida por Radiação Síncrotron, Fluorescência de Raios-X na modalidade Reflexão Total (TXRF) e Microfluorescência de Raios-X (μ XRF) possibilitaram identificar e conhecer a distribuição do Titânio (Ti) nos filmes dos Ormosils, respectivamente. As análises por TXRF permitiram identificá-lo nos primeiros nanômetros na espessura do filme e os mapeamentos μ XRF revelaram a distribuição heterogênea deste elemento. A partir destes resultados verificamos a capacidade destes métodos para desenvolver determinação qualitativa de Titânio nestes materiais, superando as limitações que apresentaram outros métodos como EDX, FTIR, Raman e DRX.
2. Mediante a determinação semiquantitativa μ XRF, baseada no Método de Parâmetros Fundamentais (FP), conseguiu-se determinar valores correspondentes às concentrações de Titânio e Tungstênio, concordantes com os valores nominais destes elementos durante o preparo dos Ormosils. No caso de Fluorescência de Raios-X em Ângulo Rasante assistida por Radiação Síncrotron (GIXRF) foram obtidas concentrações de Tungstênio consistentes com os valores nominais, mas para o caso do Titânio, obtiveram-se valores inferiores aos esperados, possivelmente pela segregação deste elemento na espessura do filme. Deste ponto, pode-se inferir a utilidade dos programas PyMCA (para determinação qualitativa e semiquantitativa) e WinAxil (determinação semiquantitativa) na análise destes materiais híbridos.
3. Fluorescência de Raios-X na modalidade de Energia Dispersiva (EDXRF) demonstrou ser um método de determinação quantitativa com apropriada estimativa da exatidão e aceitável estimativa da precisão (repetibilidade) na determinação de Tungstênio nos Ormosils, na forma de discos. Além disso, seus resultados não apresentaram diferenças significativas quando foram comparados aos obtidos por ICP-OES e INAA. A partir dos resultados da repetibilidade obtidos por EDXRF para o Tungstênio pode-se inferir que existe homogeneidade da distribuição de Tungstênio nos filmes dos Ormosils analisados, estando em concordância com a regularidade na distribuição deste elemento, ilustrada nos mapeamentos obtidos por μ XRF.

4. A partir dos resultados do Estudo comparativo entre os métodos XRF (EDXRF, μ -XRF, GIXRF), ICP-OES, INAA e LIBS conclui-se que o elemento Tungstênio (W) apresenta homogeneidade na escala micrométrica nos Ormosils, estejam na forma de discos ou como filmes.
5. A ausência de diferença significativa entre os resultados obtidos pelos diferentes métodos XRF comparados com o método escolhido como referência (ICP-OES) tanto para o Titânio como para o Tungstênio levam a concluir que a Fluorescência de Raios-X possibilita a quantificação destes elementos nos discos dos Ormosils.
6. Vê-se a existência da segregação de Titânio na profundidade dos filmes dos Ormosils, a qual se torna mais importante na medida em que aumenta seu teor durante o preparo da suspensão coloidal, como foi demonstrado para a amostra A9. Este efeito foi verificado também a partir da análise qualitativa por LIBS e dos resultados das determinações semiquantitativa e quantitativa por GIXRF.
7. Foi evidenciada mediante a comparação das concentrações do Tungstênio obtidas por XPS, GIXRF e EDXRF, a segregação deste elemento na profundidade dos filmes dos Ormosils. Da comparação dos resultados de Titânio obtidos por GIXRF e μ XRF, pode-se também inferir a existência da segregação do Titânio na profundidade da amostra A8; fato que foi corroborado a partir dos resultados obtidos por LIBS.
8. O método de análise LIBS demonstrou ser eficiente na determinação qualitativa e semiquantitativa de Titânio e Tungstênio nestes materiais.
9. Os resultados da determinação semiquantitativa, pelos métodos de análise EDXRF, WDXRF e LIBS, para os filmes dos Ormosils A2, A6, A7 e A8 revelaram uma relação linear entre a concentração de Titânio e o acréscimo na concentração do Tungstênio. Este efeito foi justificado na hipótese da adsorção ou fisissorção dos íons Fosfotungstatos ($[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$) na superfície das nanopartículas de Dióxido de Titânio (TiO_2), constituindo uma “primeira esfera de contacto dos íons Fosfotungstatos”. Impedimentos estéricos e a natureza fraca da interação do sistema $\text{TiO}_2 + [\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ dificultam que outros íons

Fosfotungstatos presentes sejam adsorvidos ou fisissorvidos na superfície do TiO_2 da mesma forma que nesta primeira esfera. Na medida em que os efeitos de precipitação não sejam importantes, o conjunto nanopartículas de TiO_2 + Fosfotungstatos estará majoritariamente flotando na suspensão coloidal, devido aos efeitos de floculação, possibilitando sua deposição sobre o substrato via Dip-Coating (caso das amostras A2, A6, A7) . Para a amostra A9 não se cumpre aquela linearidade, isto explicado na precipitação, a qual seria induzida pela coagulação do sistema coloidal. Este efeito foi fundamentado na diminuição das forças repulsivas causada pelo aumento na concentração do eletrólito. A partir de nossos resultados experimentais, os quais foram verificados pelos cálculos da teoria dos coloides (assumindo a existência da espécie TiOH_2^+), conclui-se que aquele acréscimo linear na concentração de Tungstênio (presente como Fosfotungstatos) é válida até concentrações de Titânio entorno do valor nominal correspondente à amostra A8 (1,6% m/m). Em maiores concentrações que esta se tornam importantes os efeitos de precipitação. Para que esta hipótese seja viável, precisa-se de uma espécie de Titânio com carga que coadjuve ao solvente (etanol) na estabilização deste sistema coloidal.

CAPÍTULO 4- Determinação Qualitativa, Semiquantitativa e Quantitativa de Zinco (Zn) e Tungstênio (W) nos Ormosils contendo Oxido de Zinco e Fosfotungstatos

Fonte: Adaptado de Pardo et al: **Effect of the sol-gel ormosil matrix on the photochromic properties of naphthopyrans**. Comptes Rendus Chimie, v.13, p.212-226.2010.

4.1. Introdução do Capítulo 4

Neste capítulo serão tratados os Ormosils contendo Fosfotungstatos e nanopartículas de Óxido de Zinco (ZnO). O comportamento fotoquímico desses polioxometalatos e das partículas de óxidos semicondutores, como o caso do ZnO, é bastante similar. Essa semelhança permite a preparação de compósitos Óxido semicondutor/ Heteropolioxometalatos (HPOM), como no caso dos Fosfotungstatos, com propriedades fotocatalíticas e fotocrômicas aprimoradas, de maneira análoga às junções binárias de semicondutores, como é o caso dos sistemas WO_3/TiO_2 e WO_3/ZnO [3],[4].

As propriedades fotocrômicas dos filmes dos Ormosils contendo Fosfotungstatos ($[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$) são aprimoradas notavelmente pela adição de ZnO, sendo possível observar um aumento de quase 200% nelas [3],[4]. Estudos realizados pelas espectroscopias de absorção na região do Ultravioleta Visível e Raman revelaram que as nanopartículas de ZnO decompõem-se totalmente em cátions Zn^{2+} na presença do Ácido Fosfotúngstico ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ou HPW). Estudos de espectroscopia de absorção de Raios-X-XANES mostraram que os cátions Zn^{2+} estão coordenados numa geometria octaédrica similar à observada no composto $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, e segundo Ferreira (2014) foi sugerida: “a formação de um sal constituído pelos íons Zn^{2+} e $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ de fórmula $\text{Zn}_{x/2}\text{H}_{3-x}[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$, $0 < x < 3$ ” [4].

Os materiais baseados em Ormosils e Fosfotungstatos apresentaram resposta fotocrômica estável, reproduzível e dependente da dose UV recebida, o que viabiliza sua perspectiva de aplicação. Dentre as aplicações desses materiais, podem-se citar dispositivos eletro-ópticos, recobrimentos decorativos, janelas inteligentes e dosímetros de radiação UV [3].

A seguir são apresentadas as determinações qualitativas, semiquantitativas e quantitativas dos elementos Zinco (Zn) e Tungstênio (W) feitas pelos diferentes métodos de análise: XRF (convencional e assistida por radiação Síncrotron), ICP-OES, AAS, LIBS, INAA entre outros, com o intuito de correlacionar a composição destes materiais com as propriedades que exibem como também fazer uma estimativa da precisão e exatidão das concentrações obtidas por XRF.

Figura 4.1- Esquema da composição dos Ormosils contendo Zn^{2+} e Fosfotungstatos ($[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{-3}$).

Fonte: Adaptado de Pardo et al: **Effect of the sol-gel ormosil matrix on the photochromic properties of naphthopyrans**. Comptes Rendus Chimie, v.13, p.212-226.2010.

Figura 4.2-Esquema dos métodos de análise empregados nas amostras de Ormosils contendo ZnO e Fosfotungstatos($[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{-3}$).

Fonte: Autoria própria

4.2. Materiais e Métodos

4.2.1. Materiais: Amostras e Materiais de referência

Preparo das amostras e dos padrões

A descrição das quantidades dos reagentes químicos utilizados no preparo da suspensão coloidal dos Ormosils para as amostras estão no Anexo 2. As amostras (filmes sólidos de Ormosils) foram preparadas mediante a deposição da suspensão coloidal dos Ormosils, pela técnica de Dip-Coating, sobre substratos de Silício Monocristalino (111), e pela técnica de Drop-Casting em substratos estático de Mylar® de espessura 3,6µm (ver Anexo 1).

Para o preparo dos materiais de referência a suspensão coloidal dos Ormosils foi depositada pela técnica de Drop-Casting em substratos estáticos de Silício Monocristalino (111) e de Mylar® de espessura 3,6µm para a determinação de Zinco e Tungstênio. As amostras e os padrões foram secos ao ar.

Tabela 4.1- Detalhes dos reagentes químicos usados

Nome do Reagente	Fórmula Química	Abreviatura	Fornecedor
Tetraetilortossilicato 98%	Si (OC ₂ H ₅) ₄	TEOS	SIGMA ALDRICH
4-(trietoxissilil)-butironitrila 98%	C ₁₀ H ₂₁ NO ₃ Si	BUTS	SIGMA ALDRICH
3-Glicidóxiopropiltrimetóxisilano 98%	C ₉ H ₂₀ O ₅ Si	GLYMO	SIGMA ALDRICH
Ácido Fosfotúngstico (grau reagente)	H ₃ PW ₁₂ O ₄₀	HPW	SIGMA ALDRICH

Fonte: Adaptado de [1]

Tabela 4.2- Quantidade dos reagentes usados no preparo das amostras dos Ormosils contendo ZnO e Fosfotungstatos^[1]

Código Amostra Ormosil	Moles TEOS 10 ⁻³ mol	Moles BUTS 10 ⁻³ mol	Moles GLYMO 10 ⁻³ mol	Moles Ácido Fosfotúngstico HPW(10 ⁻³ mol)	Volume de suspensão (mL) de ZnO de concentração 0,1mol.L ⁻¹	Volume Etanol 10 ⁻³ L(mL)	Moles Água 10 ⁻³ mol
36E	9	1,5	13,5	0,75	---	50	45
Z0.25	9	1,5	13,5	0,75	0,5	50	45
Z0.5	9	1,5	13,5	0,75	1,0	50	45
Z1.0	9	1,5	13,5	0,75	2,0	50	45

Fonte: Adaptado de [3]

Figura 4.3-Fluxograma da preparação dos filmes dos Ormosils.

Fonte: Gonçalves, L. [1]

Figura 4.4-Descrição da deposição dos filmes dos Ormosils por Dip-Coating.

Fonte: Gonçalves, L. [1]

Tabela 4.3- Volumes dos reagentes usados na preparação dos materiais de referência para a determinação quantitativa de Zinco (Zn), contido nos filmes dos Ormosils, depositados sobre substratos de Silício.

Nº Padrão	Volume TEOS 10 ⁻⁶ (µL)	Volume BUTS 10 ⁻⁶ (µL)	Volume GLYMO 10 ⁻⁶ (µL)	Volume Sol.AAS-Zn 10 ⁻⁶ (µL)	Volume Acetona 10 ⁻⁶ (µL)	Volume Água 10 ⁻⁶ (µL)	Volume Sol.HCl 10 ⁻⁶ (µL)	[Zn](%) no filme sólido
1	5	1	4	53	125	2	3	0,573
2	5	1	4	25	125	2	3	0,154
3	5	1	4	12	125	2	3	0,046
4	5	1	4	7	125	2	3	0,028
5	5	1	4	2	125	2	3	0,016
6	5	1	4	1	125	2	3	0,003

*(A nomenclatura dos reagentes químicos TEOS,BUTS, GLYMO usados no preparo das amostras de ormosils estão na Tabela 1)

Fonte: Autoria própria

Detalhes da Tabela 4.3:

- 1) O volume total da preparação dos Ormosils (0,125 ml) para os padrões de Zinco sobre substratos de Silício foi 400 vezes menor que o volume total (Silanos, acetona e água) correspondente para o preparo das amostras (50 ml, ver Tabela 4.2), de forma que toda a preparação possa ser depositada sobre o substrato de Silício (cuja área foi de 10x10mm).
- 2) No preparo dos padrões dos filmes dos Ormosils contendo Zinco, foi usada como fonte deste elemento uma solução padrão de Zinco para absorção atômica marca Trace CERT® com concentração de 1000 mg.Kg⁻¹ em HNO₃ ao 2%.
- 3) Na preparação dos padrões não foi utilizado o Ácido Fosfotúngstico (H₃PW₁₂O₄₀), mas usamos como fonte de prótons (H₃O⁺), necessária para o preparo dos Ormosils, uma solução de HCl com concentração de 1,64 mol.L⁻¹.

Tabela 4.4- Volumes dos Reagentes usados na Preparação dos Materiais de Referência para a determinação quantitativa do Tungstênio(W) contido nos filmes dos Ormosils depositados sobre substratos de Mylar.

Nº Padrão	Volume TEOS 10 ⁻⁶ (μL)	Volume BUTS 10 ⁻⁶ (μL)	Volume GLYMO 10 ⁻⁶ (μL)	Volume Solução HPW 10 ⁻⁶ (μL)	Volume Acetona 10 ⁻⁶ (μL)	Volume Água 10 ⁻⁶ (μL)	[W]% m/m no filme sólido
1	19	4	15	95	405	8	42,7
2	19	4	15	68	432	8	18,3
3	19	4	15	41	459	8	6,1
4	19	4	15	9	491	8	4,3
5	19	4	15	6	494	8	3,1

*(A nomenclatura dos reagentes químicos TEOS,BUTS,GLYMO usados no preparo das amostras de ormosils estão na Tabela 1)

Fonte: Autoria própria

Detalhes da Tabela 4.4:

- 1) O volume total da preparação dos Ormosils (0,500 ml) para os padrões de Tungstênio sobre substratos de Mylar® foi 100 vezes menor que o volume total (silanos, acetona e água) correspondente para o preparo das amostras (50 ml, ver Tabela 4.1), de forma que toda a preparação possa ser depositada sobre o substrato de Mylar® (círculo do diâmetro 30 mm).
- 2) No preparo dos padrões de ormosils contendo Tungstênio, foi usada como fonte deste elemento uma solução de Ácido Fosfotúngstico (H₃PW₁₂O₄₀) com

concentração de 100g. L^{-1} utilizando, como solvente, acetona. Completou-se o volume de 0,500 ml da preparação com acetona.

Figura 4.5- Descrição da deposição de filmes dos Ormosils por Drop-Casting em substrato estático

Fonte: Autoria própria

Foram utilizadas para o preparo das amostras uma balança Mettler Toledo Excellence modelo XS205 Dual Range e as micropipetas monocanaís Eppendorf de volume 10, 100 μL e 1000 μL .

Tabela 4.5- Codificação das amostras dos Ormosils contendo ZnO e Fosfotungstatos analisadas

Amostra	Volume de suspensão (mL) de ZnO de concentração $0,1\text{mol.L}^{-1}$	Concentração Nominal de Zinco no preparo dos Ormosils [Zn] %m/m	Concentração Nominal de Tungstênio no preparo dos Ormosils [W] %m/m
36E	---	---	46,5
Z0.25	0,5	0,09	46,5
Z0.50	1,0	0,18	46,5
Z1.0	2,0	0,36	46,4

*No cálculo das concentrações nominais não se considerou o solvente

Fonte: Autoria própria

Formas de apresentação dos Ormosils

Fizeram-se as análises dos Ormosils em duas formas de apresentação:

1. Ormosils na forma de filmes: filmes de Ormosils com espessura média entre 3-5 μm , depositados por Dip-Coating sobre substratos de vidro e Silício de área 10x10mm e também depositados por Drop-Casting sobre substratos de Mylar® esticado em copinhos de polipropileno de 3cm de diâmetro.

2. Ormosils na forma de discos: discos de 2,7 cm de diâmetro, 0,8cm de espessura, massa 2,8 g.

4.2.2 Métodos

1) Fluorescência de Raios-X assistida por Luz Síncrotron

Medidas feitas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS)-Campinas-Brasil, linha D09BXRF [8,9], cujo arranjo experimental detalha-se a seguir:

Para as medidas por Microfluorescência de Raios-X (μ XRF):

- Fonte de Raios-X:** Anel de Armazenamento de elétrons com energia de 1,4GeV;
- Fluxo de fótons da fonte:** no intervalo de $3,9 \times 10^{10}$ a $2,3 \times 10^{11}$ fótons/s;
- Feixe policromático de raios-X com energia máxima de 16 KeV;
- Micro feixe de Raios-X com forma elíptica e dimensões: $18\mu\text{m} \times 9\mu\text{m}$;
- Detector semicondutor de Si(Li), operando em geometria de transmissão de energia dispersiva, marca Canberra modelo SL30165, com resolução de 165eV à 5,9keV [8,9].

A análise dos espectros foi realizada utilizando o programa PyMca 4.4[64], baseado em Parâmetros Fundamentais(FP).

Para as medidas por Fluorescência de Raios-X em ângulo de incidência rasante (GIXRF) e Reflexão Total (TXRF):

- Feixe monocromático de Raios-X, com energia fixada em 7 e em 11 keV para a determinação de Titânio e Tungstênio respectivamente;
- Dimensões do feixe de Raios-X: 5,0 mm (horizontal) x 0,1mm (vertical),
- Um detector de transmissão de energia dispersiva de HPGe [8]

2) Fluorescência de Raios-X de Laboratório-Espectrômetro de bancada na modalidade de Energia Dispersiva (EDXRF)

Para os filmes dos Ormosils, as medidas foram feitas no espectrômetro de Fluorescência de Raios-X na modalidade de energia dispersiva (EDXRF) Minipal 4 da Panalytical, modelo PW4025, tubo de Ródio (Rh), potência 9W detector SDD (resolução~ 145eV); na Central Analítica do Instituto de Química de São Carlos (CAQUI- IQSC-USP). O tempo de leitura do espectrômetro EDXRF na determinação quantitativa de Zinco para as amostras e os padrões foi de 6000 segundos, e na determinação quantitativa de Tungstênio para as amostras e os padrões foi de 3000 segundos (ver Apêndice 1). Para os Ormosils

na forma de discos fez-se determinação semiquantitativa por EDXRF sob atmosfera de Hélio, tempo de leitura 900 segundos.

3) Fluorescência de Raios-X de laboratório na modalidade de comprimento de onda dispersiva (WDXRF)

Medidas desenvolvidas no Espectrômetro WDXRF RIX-3000 da Rigaku (Rigaku Journal, 1996), tubo de Raios-X de Ródio (Rh), potência: 3 KW, voltagem 60 KV (máxima), intensidade máxima da corrente no tubo 100 mA, com cristal analisador de LiF (220), detector de cintilação(SC), sob atmosfera de vácuo, no Laboratório de Fluorescência de Raios-X do Centro de Química e Meio Ambiente (CQMA) do Instituto de Pesquisas em Energia Nuclear (IPEN)-São Paulo, Brasil. O tempo de leitura por amostra foi de 2700 segundos. O cálculo das concentrações foi feito mediante o Método de Parâmetros Fundamentais usando o software RIX. Estas medidas foram feitas em colaboração com o Dr. Marcos Scapin.

4) Espectrometria Óptica de Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES)

Análises feitas no espectrômetro sequencial Perkin Elmer Optima 3000DV ICP-OES do Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo CAQUI-IQSC-USP. As linhas de emissão selecionadas para o Zinco e o Tungstênio foram 213,856nm e 239,709nm respectivamente, sendo a configuração da tocha axial. As medidas foram feitas em colaboração com o Sr. Carlos Bento.

5) Espectrometria Óptica de Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES)

Análises feitas no espectrômetro simultâneo Spectro-Ciros CCD ICP-AES Modelo Arcos, da Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo (CA-IQ-USP). As linhas de emissão selecionadas para o Zinco e o Tungstênio foram 213,856nm e 239,709nm respectivamente, sendo a configuração da tocha radial.

6) Espectrometria de Absorção Atômica (AAS)

Análises feitas no espectrômetro de Absorção Atômica PinAAcle 900T Perkin Elmer, da Central Analítica do Instituto de Química de São Carlos, da

Universidade de São Paulo (CAQUI-IQSC-USP). A linha de absorção selecionada para o Zinco foi 213,9nm com uma banda espectral de 0,7nm. As medidas foram feitas em colaboração com o Sr. Carlos Bento.

7) Ablação Laser (LIBS)

Utilizou-se um sistema LIBS com laser pulsado de Nd:YAG (Brilliant, Quantel, França) operando no comprimento de onda fundamental (1064 nm), e produzindo pulsos de laser com 6 mm, energia máxima de 365 ± 3 mJ, 5 ns de duração e taxa de repetição de 10 Hz [35]. Os pulsos do laser foram focalizados na superfície da amostra com uma lente convergente plano-convexa de sílica fundida (2,54 cm de diâmetro e distância focal de 20 cm, Newport, EUA). A emissão do plasma foi coletada em um sistema óptico composto por lentes plano convexas convergentes de sílica fundida, com distância focal de 50 e 80 mm (LLA Instruments GmbH, Alemanha), acoplado, com o auxílio de uma fibra óptica, na fenda de entrada de um espectrômetro com montagem óptica Echelle [35]. Utilizou-se um espectrômetro ESA 3000 (LLA Instruments GmbH, Alemanha) equipado com óptica Echelle (distância focal de 25 cm e abertura numérica de 1:10) e detecção por um ICCD. O espectrômetro possibilita a aquisição de sinais de emissão na região entre 200 e 780 nm, com resolução ($\lambda/\Delta\lambda$) entre 10000 e 20000. A resolução por pixel varia de 5 pm a 200 nm e 19 pm a 780 nm. Fixou-se a distância entre a lente e a amostra em 17,5 cm, e cada espectro foi resultante da ablação com 1 pulso de 50 Jcm^{-2} após 2 μs de atraso e 5 μs de integração [35]. Estas leituras foram feitas em colaboração com a Doutora Lidiane C. Nunes, do Grupo de Química Analítica do Centro de Energia Nuclear em Agricultura (CENA-USP). As linhas de emissão de Zinco e Tungstênio, selecionadas, foram 206,200nm e 239,790nm respectivamente.

8) Ativação por Nêutrons pelo Método Instrumental (INAA)

O arranjo experimental e as condições das medias foram similares às mencionadas no Capítulo 3. Estas leituras foram feitas pela Doutora Cibele Zamboni, no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN).

Disco de Ormosils

Fonte: Autorial própria

Fonte: Autorial própria

4.3. Análises dos Discos e dos Filmes Ormosils contendo Zinco e Fosfotungstatos

4.3.1 Análises dos Discos dos Ormosils contendo Zinco e Fosfotungstatos

4.3.1.1 Determinação Qualitativa

4.3.1.1.1 Fluorescência de Raios-X na modalidade de energia dispersiva (EDXRF)

Mostram-se os espectros EDXRF do Tungstênio (linha W-L α =8,39keV) e do Zinco (linha Zn-K α =8,63keV) nos discos dos Ormosils.

Figura 4.6-Espectros EDXRF do Tungstênio (esquerda) e do Zinco (direita) dos discos dos Ormosils

Fonte: Autoria própria

A Figura 4.6 mostra uma maior concentração de Tungstênio na amostra 36E, e uma maior concentração de Zinco na amostra Z1.0, o que é consistente com as concentrações nominais destes elementos (ver Tabela 4.5).

4.3.1.2 Determinação Semiquantitativa

4.3.1.2.1 Fluorescência de Raios-X de laboratório-espectrômetro de bancada na modalidade de energia dispersiva (EDXRF)-Minipal4 da Panalytical.

Mostram-se as concentrações de Zinco e Tungstênio nos Ormosils, na forma de apresentação de discos, obtidas por EDXRF, usando o programa Omniam:

Tabela 4.6- Concentrações de Zinco e Tungstênio obtidas no Espectrômetro de Minipal-4 usando o programa Omniam (número de leituras por amostra=10)

Amostra em forma de Disco	[Zn] (%m/m) EDXRF Minipal4 Panalytical	[W] (%m/m) EDXRF Minipal4 Panalytical
36E	ND	57,1 $\pm$ 1,9
Z0.25	(9,0 $\pm$ 0,6).10 ⁻²	56,4 $\pm$ 2,1
Z0.5	(1,9 $\pm$ 0,2).10 ⁻¹	55,4 $\pm$ 1,8
Z1.0	(3,8 $\pm$ 0,3).10 ⁻¹	54,6 $\pm$ 2,3

Fonte: Autoria própria

ND: não foi detectado

4.3.1.3 Determinação Quantitativa

4.3.1.3.1 Espectrometria Óptica de Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES)

São mostradas as concentrações de Zinco, obtidas por ICP-OES, nos discos dos Ormosils (3 leituras por amostra):

Tabela 4.7- Concentrações de Zinco obtidas por ICP-OES.

Amostra em Pó	[Zn] ± Desvio padrão (%m/m) ICP-OES Perkin-Elmer
Z0.25	$(9,0 \pm 1,0) \cdot 10^{-2}$
Z0.5	$(1,8 \pm 0,1) \cdot 10^{-1}$
Z1.0	$(4,1 \pm 0,3) \cdot 10^{-1}$

Fonte: Autoria própria

4.3.1.3.2 Espectrometria de Absorção Atômica (AAS)

São mostradas as concentrações de Zinco, obtidas por AAS, nos discos dos Ormosils (10 leituras por amostra):

Tabela 4.8- Concentrações de Zinco obtidas por AAS.

Amostra em Pó	[Zn] ± Desvio padrão (%m/m) AAS Perkin-Elmer
Z0.25	$(1,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-1}$
Z0.5	$(2,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-1}$
Z1.0	$(4,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-1}$

Fonte: Autoria própria

4.3.1.3.3 Espectrometria de Ativação por Nêutrons (INAA)

São mostradas as concentrações de Tungstênio, obtidas por INAA, nos discos dos Ormosils (2 leituras por amostra):

Tabela 4.9- Concentrações de Tungstênio obtidas por INAA.

Amostra em Pó	[W] ± Desvio padrão (%m/m) INAA IPEN
Z0.25	$53,1 \pm 1,6$
Z0.5	$57,4 \pm 1,7$
Z1.0	$58,0 \pm 1,7$

Fonte: Autoria própria

Filmes de Ormosils sobre substratos de Silício

Fonte: Autoria própria

Fonte: Autoria própria

Filmes de Ormosils sobre substratos de Mylar

4.3.2 Análises dos Filmes dos Ormosils contendo Zinco e Fosfotungstatos

4.3.2.1 Determinação Qualitativa e Semiquantitativa por Microfluorescência de Raios-X (μ XRF) assistida por Radiação Síncrotron

4.3.2.1.1 Determinação Qualitativa de Zinco e Tungstênio por μ -XRF

Modo de varredura do feixe de Raios-X em zig-zag em atmosfera de ar, coletando 441 pontos de amostragem para as amostras Z1.0, e Z0.5; o tempo de leitura foi de 5 segundos por ponto. Os pontos medidos (espectros) estão no formato - *mca*, e foram convertidos pelo programa readcnfmca ao formato - *prn*, para finalmente serem tratados pelo programa PyMCA versão 4.4 ^[64], desenvolvido no European Synchrotron Radiation Facility [<http://pymca.sourceforge.net/documentation.html>]. Mostram-se a seguir, os mapeamentos μ XRF das intensidades de Zinco (Zn) e Tungstênio(W) obtidos com um tamanho de pixel de 26 μ m:

Figura 4.7 – Mapeamento μ XRF do Tungstênio(W) na amostra 36E-substrato de Vidro

Fonte: Autoria própria

Figura 4.8– Mapeamento μ XRF do Tungstênio(W) na amostra Z1.0-substrato de Vidro

Fonte: Autoria própria

Figura 4.9– Mapeamento μ XRF do Zinco (Zn) na amostra Z1.0-substrato de Vidro.

Fonte: Autoria própria

Figura 4.10– Mapeamento μ XRF da correlação espacial do Zinco e Tungstênio na amostra Z1.0-substrato de Vidro

Fonte: Autoria própria

As Figuras 4.7, 4.8, 4.9 mostram a homogeneidade na distribuição do Zinco (Zn) e Tungstênio(W) nos ormosils depositados sobre substratos de vidro. A Figura 4.10 mostra que estes elementos possuem padrões de distribuição semelhantes, pois se observam poucas regiões correspondentes à presença do Tungstênio ou do Zinco de forma individual. A seguir os mapeamentos μ XRF sobre substratos de Mylar®:

Figura 4.11–Mapeamento μ XRF de Tungstênio (W-L α) da amostra 36E-Substrato de Mylar®.

Fonte: Autoria própria

Figura 4.12–Mapeamento μ XRF de Tungstênio (W-L α) da amostra Z0.5- Substrato de Mylar®.

Fonte: Autoria própria

Figura 4.13–Mapeamento μ XRF de Tungstênio (W-L α) da amostra Z1.0- Substrato de Mylar®.

Fonte: Autoria própria

Figura 4.14– Mapeamentos μ XRF do Zinco (Zn) das amostras Z0.5(esquerda), Z1.0(direita)- Substrato de Mylar®.

Fonte: Autoria própria

Figura 4.15– Mapeamentos μ XRF da correlação espacial do Zinco e Tungstênio das amostras Z0.5(esquerda),Z1.0(direita)- Substrato de Mylar®.

Fonte: Autoria própria

Da Figura 4.15 é possível observar como os domínios de Tungstênio são poucos, já que o Zinco está distribuído de maneira homogênea com o Tungstênio na matriz dos Ormosils depositados sobre substratos de Mylar®, tal como no caso dos substratos de vidro.

4.3.2.1.2 Determinação Semiquantitativa por μ XRF

4.3.2.1.2.1 Mapeamentos μ XRF das frações mássicas de Zinco e Tungstênio

Mostram-se na continuação, os mapeamentos μ XRF das frações mássicas do Zinco e Tungstênio obtidas pelo programa PyMCA 4.4 (número de pontos de amostragem por mapeamento=400) dos filmes dos Ormosils depositados por Dip-Coating sobre substrato de vidro:

Figura 4.16 - Mapeamento μ XRF das frações mássicas do Tungstênio(W) da amostra 36E-Substrato de Vidro.

Fonte: Autoria própria

Figura 4.17 - Mapeamento μ XRF das frações mássicas do Tungstênio(W) da amostra Z1.0-Substrato de Vidro.

Fonte: Autoria própria

Figura 4.18 - Mapeamento μ XRF das frações mássicas do Zinco (Zn) da amostra Z1.0-Substrato de Vidro.

Fonte: Autoria própria

Nas Figuras 4.16 e 4.17, observa-se um menor contraste da distribuição das concentrações de Tungstênio na amostra que possui a maior concentração de Zinco (Z1.0). Na sequência são ilustrados os mapeamentos μ XRF das concentrações correspondentes aos Ormosils depositados por Drop-Casting sobre substrato estático de Mylar®:

Figura 4.19 - Mapeamentos μ XRF das frações mássicas do Tungstênio(W) da amostra 36E-Substrato de Mylar®.

Fonte: Autoria própria

Figura 4.20 - Mapeamento μ XRF das frações mássicas do Tungstênio(W) da amostra Z0.5-Substrato de Mylar®.

Fonte: Autoria própria

Figura 4.21 - Mapeamento μ XRF das frações mássicas do Tungstênio(W) da amostra Z1.0-Substrato de Mylar®.

Fonte: Autoria própria

Figura 4.22 - Mapeamento μ XRF das frações mássicas do Zinco (Zn) da amostra Z0.5-Substrato de Mylar®.

Fonte: Autoria própria

Figura 4.23 - Mapeamento μ XRF das frações mássicas do Zinco (Zn) da amostra Z1.0-Substrato de Mylar®.

Fonte: Autoria própria

Nas Figuras 4.19, 4.20 e 4.21, observa-se que a amostra que possui o menor contraste na distribuição de concentrações de Tungstênio é a amostra Z1.0, como no caso dos Ormosils depositados sobre substratos de vidro

4.3.2.1.2.2 Determinação Semiquantitativa μ XRF por Parâmetros Fundamentais

Apresentam-se a seguir, as concentrações de Zinco e de Tungstênio, obtidas pelo programa PyMCA 4.4, para os filmes dos Ormosils depositados por Drop-Casting sobre filmes de Mylar® (45 leituras por amostra):

Tabela 4.10-Concentrações de Zinco (Zn) e Tungstênio(W) obtidas por μ XRF- substratos de Mylar®

Amostra em filme	[Zn]](%) m/m	[W]](%) m/m
Z0.5	0,19 $\pm$ 0,02	54,8 $\pm$ 2,8
Z1.0	0,41 $\pm$ 0,02	56,9 $\pm$ 2,4

Fonte: Autoria própria

Mostra-se na sequência, as concentrações de Zinco e de Tungstênio, obtidas pelo programa WinAxil 2.0, para os filmes dos Ormosils depositados por Dip-Coating sobre substratos de vidro (145 leituras por amostra):

Tabela 4.11-Concentrações de Zinco (Zn) e Tungstênio(W) obtidas por μ XRF- substratos de Vidro

Amostra em filme	[Zn]](%) m/m	[W]](%) m/m
Z1.0	0,38 $\pm$ 0,13	54,6 $\pm$ 3,0

Fonte: Autoria própria

4.3.2.3. Determinação Qualitativa e Semiquantitativa de Zinco (Zn) e Tungstênio (W) por Fluorescência de Raios-X em ângulo rasante (GIXRF), assistida por Radiação Síncrotron.

4.3.2.3.1. Determinação Qualitativa de Zinco e Tungstênio por GIXRF

Nas Figuras 4.24 e 4.25 mostram as intensidades XRF para o Zinco e Tungstênio, em função da concentração de Zinco e do ângulo de incidência dos Raios-X (as intensidades GIXRF foram normalizadas pelo pico de espalhamento Rayleigh), para os filmes dos Ormosils contendo Fosfotungstatos dopados com Zinco depositados por Drop-Casting sobre substratos estáticos de Silício monocristalino (111).

Figura 4.24- Intensidade XRF de Zinco em função da concentração de Zinco nos Ormosils e do ângulo de incidência

Fonte: Autoria própria

Na Figura 4.24, observa-se que em uma concentração fixa de Zinco, as intensidades máximas deste elemento correspondem à faixa de ângulos rasantes compreendida entre 0,05° e 0,1°, o que concorda com a condição de Fluorescência de Raios-X na condição de Reflexão Total (TXRF), na qual a intensidade da Fluorescência é maximizada em ângulos menores ou iguais que o ângulo crítico ^[17], em nosso caso 0,1°. Em ângulos de incidência maiores que o ângulo crítico, a condição de Reflexão Total é minimizada, gerando a Fluorescência de Raios-X na condição de ângulo rasante (GIXRF), na qual os fenômenos de autoabsorção (efeito de matriz) se manifestam, reduzindo as intensidades ^[17].

Figura 4.25- Intensidade XRF de Tungstênio em função da concentração de Zinco nos Ormosils e do ângulo de incidência, sendo que a concentração de HPW usada na preparação da amostra é constante.

Fonte: Autoria própria

Na Figura 4.25, esperava-se que a intensidade de XRF do Tungstênio(W) fosse independente da concentração de Zinco (Zn). Entretanto, observa-se que há uma queda na intensidade de Fluorescência do W com a queda na concentração de Zn. Este fato se justifica pelos espectros XPS (do inglês *X-Ray Photoelectron Spectroscopy*) dos filmes dos Ormosils depositados por Drop-Casting e por Dip-Coating. Mostra-se, na figura a seguir, o espectro XPS de uma amostra dos filmes dos Ormosils (36E) depositada por Drop-Casting sobre substrato estático de vidro [116]:

Figura 4.26a. Espectro XPS (long scan) de dois pontos da superfície do filme da amostra de Ormosils de TEOS/GLYMO/APTES (ângulo de coleta de fotoelétrons=90°). Figura 4.26b. Espectro XPS (high resolution) na região dos fotoelétrons provenientes do orbital 4f do Tungstênio(W).

Fonte: Adaptado de [116].

Da Figura 4.26a visualiza-se o pico de Tungstênio W(4f) correspondente. Que sua intensidade seja baixa, sendo sua concentração nominal alta nos Ormosils

(>40% m/m), indica que nos primeiros angstroms (Å) da superfície sua presença é mínima. O espectro XPS de alta resolução, na Figura 4.26b, mostra uma maior intensidade de W, pelo que, comparando ambos os espectros, pode-se inferir uma segregação superficial de Tungstênio (na faixa de angstroms). A presença de Tungstênio (como Fosfotungstato) na superfície dos filmes dos Ormosils depositados por Dip-Coating^[2] sobre substratos de vidro é também confirmada no seguinte espectro XPS:

Figura 4.27- Espectro XPS para o elemento W(4f) nos filmes dos Ormosils analisados: SNP, A2 e A8^[6]

Fonte: Adaptado de [2]

Na Figura 4.27, vê-se que a amostra 36E, que contém HPW sem dopantes (espectro de linha preta na posição inferior da Figura 4.27), apresenta uma intensidade de Tungstênio menor do que as outras amostras contendo HPW e dopantes (A2, A8). Assim, pode-se deduzir das Figuras 4.26 e 4.27, que nos filmes dos Ormosils contendo HPW sem dopantes, a presença de Tungstênio nos primeiros angstroms da superfície é mínima.

4.3.2.3.2. Determinação Semiquantitativa de Zinco e Tungstênio por GIXRF

Fez-se a determinação semiquantitativa por GIXRF usando os padrões da empresa Micromatter, tempo de leitura por amostra e padrão: 300 segundos, em atmosfera de ar. O tratamento dos dados foi realizado usando o programa WinAxil 2.0.

Tabela 4.12- Concentrações de Zinco e Tungstênio obtidas pelo Programa WinAxil 2.0
(número de análises por amostra=3)

Amostra em filme	[Zn]](%) m/m	[W]](%) m/m
Z0.25	0,09 ±0,02	54,7±1,5
Z0.5	0,11 ±0,01	53,8±1,1
Z1.0	0,13 ±0,01	52,2±1,4

Fonte: Autoria própria

4.3.2.4. Determinação Semiquantitativa de Zinco (Zn) e Tungstênio (W) por Fluorescência de Raios-X de laboratório-espectrômetro de bancada, na modalidade de energia dispersiva (EDXRF)-Minipal4 da Panalytical.

São mostradas as concentrações para os elementos Zinco (Zn) e Tungstênio (W) obtidas por Fluorescência de Raios-X na modalidade de energia dispersiva (EDXRF), usando o programa Omniam baseado em Parâmetros Fundamentais, dos filmes dos Ormosils depositados por Drop-Casting sobre substrato estático de Mylar®:

Tabela 4.13- Concentrações de Zinco e Tungstênio obtidas no espectrômetro de Minipal-4 usando o programa Omniam (número de leituras por amostra=15)

Amostra em forma de Filme	[Zn] (%m/m) EDXRF Minipal4 Panalytical	[W] (%m/m) EDXRF Minipal4 Panalytical
36E	ND	52,5 ±0,8
Z0.25	0,10±0,01	53,4 ±1,1
Z0.5	0,21±0,02	54,5 ±2,0
Z1.0	0,40 ±0,03	57,9 ±0,7

Fonte: Autoria própria
ND: não detectado

Os resultados por EDXRF mostram que na medida em que aumenta a concentração do Zinco aumenta também a concentração do Tungstênio nos filmes dos Ormosils.

4.3.2.5. Determinação Qualitativa e Semiquantitativa por Fluorescência de Raios-X de laboratório na modalidade de comprimento de onda dispersiva (WDXRF):

4.3.2.5.1. Determinação Qualitativa de Zinco e Tungstênio por WDXRF

São mostrados os espectros do Zinco (linha Zn-K α : 41,75°) e do Tungstênio (linha W-L α : Ângulo2 θ =43,00°) obtidos por Fluorescência de Raios-X, na modalidade de comprimento de onda dispersiva (WDXRF) dos filmes dos Ormosils depositados por Drop-Casting sobre substratos estáticos de Mylar®:

Figura 4.28–Espectros WDXRF de Zinco (esquerda) e Tungstênio (direita) das amostras Z0.5 e Z1.0.

Fonte: Autoria própria

Esta figura revela um acréscimo na concentração de Tungstênio naquela amostra que possui um maior teor de Zinco (Z1.0).

4.3.2.5.2. Determinação Semiquantitativa de Zinco e Tungstênio por WDXRF

Mostramos a seguir a integração dos picos de Zinco (Zn) e Tungstênio (W) da Figura 4.28, utilizando o programa Origin versão 6.0. Os limites de integração (em unidades do ângulo 2θ) para o Zn foram $41,5^\circ$ e 42° e para W 42° e 44° .

Figura 4.29- Áreas dos picos de Zn (esquerda) e Tungstênio (direita) obtidas por WDXRF para as amostras Z1.0 e Z0.5

Fonte: Autoria própria

A figura 4.29 revela que existe uma relação direta entre a concentração de Zinco e Tungstênio nos filmes dos Ormosils.

Apresentam-se as concentrações do Zinco obtidas para as amostras Z0.5 e Z1.0 mediante o programa desenvolvido para análise semiquantitativa do Espectrômetro WDXRF RIX-3000-Rigaku (Rigaku Journal, 1996 [53]), baseado no Método de Parâmetros Fundamentais. Foram feitas 3 leituras por amostra.

Tabela 4.14- Concentrações de Zinco obtidas por WDXRF

Amostra em forma de Filme	[Zn] (%m/m) WDXRF RIX 3000 Rigaku
Z0.5	0,20±0,02
Z1.0	0,40 ±0,03

Fonte: Autoria própria

4.3.2.6 Ablação Laser (LIBS)

4.3.2.6.1 Determinação Qualitativa de Zinco e Tungstênio por LIBS

Foram feitas as análises (LIBS) das amostras Z1.0, Z0.5 e Z0,25 na seguinte sequência para os filmes dos Ormosils depositados por Dip-Coating sobre substratos de Silício:

Fonte: Autoria própria

Cujos espectros LIBS (média representativa dos 10 pontos de amostragem) correspondentes a 1 pulso e 10 pulsos são mostrados a seguir:

Figura 4.30– Espectros LIBS (1 pulso) de Zinco (Zn) das amostras Z0.25, Z0.5 e Z1.0

Fonte: Autoria própria

Figura 4.31– Espectros LIBS(1pulso) de Tungstênio(W) das amostras 36E, Z0.25, Z0.5 e Z1.0

Fonte: Autoria própria

A Figura 4.30 mostra um leve acréscimo na intensidade do Zinco (Zn), na medida em que aumenta a concentração nominal deste elemento nos filmes dos Ormosils. A Figura 4.31 mostra uma maior intensidade do Tungstênio (W), naquelas amostras que possuem Zinco em sua composição (Z1.0, Z0.5, Z0.25), do que a amostra que não contém Zinco (36E).

Figura 4.32–Espectros LIBS (10 pulsos) de Zinco (Zn) das amostras Z0.5 e Z1.0.

Fonte: Autoria própria

Figura 4.33– Espectros LIBS (10 pulsos) de Tungstênio(W) das amostras 36E, Z0.25, Z0.5 e Z1.0

Fonte: Autoria própria

Os espectros correspondentes a 10 pulsos (Figura 4.32) revelam uma maior diferença entre as intensidades do Zinco, quando comparado aos espectros correspondentes a 1 pulso (Figura 4.30), mas os espectros correspondentes ao Tungstênio mostram a mesma tendência (Figuras 4.31 e 4.33): uma maior intensidade de W nos filmes dos Ormosils que contêm Zinco. Considerando a maior profundidade atingida em 10 pulsos de ablação do que em 1 pulso, pode-se inferir que existe uma leve segregação do Zinco na profundidade do filme.

4.3.2.6.2 Determinação Semiquantitativa de Zinco e Tungstênio por LIBS

Fez-se a integração dos picos ilustrados nas Figuras 4.30-4.33 utilizando o programa Origin versão 6.0, para obter as áreas correspondentes, no intuito de ter uma noção das concentrações de Zinco e Tungstênio nos filmes dos Ormosils analisados. Os limites de integração (em unidades de comprimento de onda) dos picos de Zinco foram 206,151 nm e 206,259 nm, e para o Tungstênio (W) 239,652 nm e 239,751 nm. Nas Figuras 4.34 e 4.35 a seguir, são ilustradas as áreas dos picos Zn e W correspondentes a 1 e 10 pulsos, respectivamente:

Figura 4.34- Áreas correspondentes aos picos de Zn e W analisados por LIBS (1pulso).

Fonte: Autoria própria

Figura 4.35- Áreas correspondentes aos picos de Zn e W analisados por LIBS (10 pulsos).

Fonte: Autoria própria

Nas Figuras 4.34 e 4.35, infere-se que a presença do Zinco (Zn) nos filmes dos Ormosils leva a um aumento na concentração de Tungstênio, confirmando o observado nas medidas por EDXRF e WDXRF. Esta relação se percebe melhor no caso das análises LIBS correspondentes a 10 pulsos. Pode-se deduzir que existe um gradiente de concentração de Tungstênio na profundidade destes materiais.

4.3.2.7. Determinação Semiquantitativa de Zinco e Tungstênio Espectrometria de Absorção Atômica (AAS)

São mostradas as concentrações de Zinco obtidas por AAS, nos filmes dos Ormosils depositados por Dip-Coating sobre substratos de Silício (10 leituras por amostra):

Tabela 4.15- Concentrações de Zinco obtidas por AAS.

Amostra em Pó	[Zn] (mg/L) AAS Perkin-Elmer
Z0.25	0,25±0,08
Z0.5	0,63 ±0,05
Z1.0	0,99 ±0,05

Fonte: Autoria própria

4.3.2.8. Determinação Semiquantitativa de Tungstênio Espectrometria Óptica de Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES)

São mostradas as concentrações de Tungstênio obtidas por ICP-OES, nos filmes dos Ormosils depositados por Dip-Coating sobre substratos de Silício (3 leituras por amostra):

Tabela 4.16- Concentrações de Tungstênio obtidas por ICP-OES

Amostra em Filme	[W](mg/L) ICP-OES Spectro-Csiros
Z0.25	18,64±0,22
Z0.5	20,80±0,25
Z1.0	25,00±0,07

Fonte: Autoria própria

Na sequencia são comparadas as concentrações de Zinco e Tungstênio:

Figura 4.36- Áreas correspondentes aos picos de Zn analisados por AAS (esquerda) e W analisados por ICP-OES (direita) nos filmes de Ormosils.

Fonte: Autoria própria

Na Figura 4.36, vê-se que nas amostras que possuem o maior conteúdo de Zinco é apresentada a maior concentração de Tungstênio, corroborando os resultados

obtidos pelos métodos XRF e LIBS. Na figura a seguir é ilustrada a correlação entre as concentrações de Zn e W nos filmes dos Ormosils:

Figura 4.37- Concentração de Tungstênio obtida por ICP-OES vs Concentração de Zinco obtida por AAS.

Fonte: Autoria própria

A figura 4.37 revela que, a correlação existente entre as concentrações de Zn e W apresenta uma tendência linear.

4.4 Estudo Comparativo

4.4.1 Estudo Comparativo dos Ormosils na forma de Disco

4.4.1.1 Estudo Comparativo de Zinco para os Discos dos Ormosils

Para o elemento Zinco (Zn) os testes de exatidão e de repetibilidade foram referenciados aos valores obtidos por ICP-OES.

Tabela 4.17- Resultados obtidos para o Zinco (Zn) por EDXRF, AAS e ICP-OES

Amostra na forma de Discos	[Zn] (%m/m) EDXRF Panalytical	[Zn] (%m/m) AAS CAQUI-IQSC	[Zn] (%m/m) ICP-OES CAQ-USP-SP
Z0.25	$(9,0 \pm 0,6) \cdot 10^{-2}$	$(1,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-1}$	$(9,0 \pm 1,0) \cdot 10^{-2}$
Z0.5	$(1,9 \pm 0,2) \cdot 10^{-1}$	$(2,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-1}$	$(1,8 \pm 0,1) \cdot 10^{-1}$
Z1.0	$(3,8 \pm 0,3) \cdot 10^{-1}$	$(4,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-1}$	$(4,1 \pm 0,3) \cdot 10^{-1}$

Fonte: Autoria própria

Tabela 4.18- Teste de Exatidão Relativa para o Zinco (Zn)

Amostra na forma de Discos	Exatidão Relativa (Er) EDXRF [Zn] (%)	Exatidão Relativa (Er) AAS [Zn] (%)
Z0.25	0,0	11,1
Z0.5	5,6	11,1
Z1.0	-7,3	-2,4

Fonte: Autoria própria

Tabela 4.19- Resultados da Repetibilidade Relativa, para o Zinco (Zn) obtida por EDXRF, AAS e ICP-OES

Amostra na forma de Discos	CV-EDXRF [Zn] (%)	CV-AAS [Zn] (%)	CV-ICP-OES [Zn] (%)
Z0.25	11,1	20,0	11,1
Z0.5	10,5	10,0	5,6
Z1.0	7,9	5,0	7,3

Fonte: Autoria própria

Tabela 4.20- Teste de Repetibilidade Relativa de Horrat para o Zinco por EDXRF, AAS e ICP-OES

Amostra na forma de Discos	RSDH (%)	CV - EDXRF/ RSDH (%)	CV-AAS/ RSDH (%)	CV- ICP-OES/ RSDH (%)	Parâmetro Horrat esperado
Z0.25	5,5	2,0	3,6	2,0	2,0
Z0.5	4,8	2,2	2,1	1,2	2,0
Z1.0	4,4	1,8	1,1	1,7	2,0

Fonte: Autoria própria

4.4.1.2 Estudo Comparativo de Tungstênio para os Discos dos Ormosils

Para o elemento Tungstênio (W) os testes de exatidão e de repetibilidade foram referenciados aos valores obtidos por INAA.

Tabela 4.21- Resultados para Tungstênio(W) obtidos por EDXRF e INAA

Amostra na forma de Discos	[W] (%) EDXRF Panalytical	[W] (%) INAA IPEN
Z0.25	56,4 ±2,1	53,1±1,6
Z0.5	55,4 ±1,8	57,4 ±1,7
Z1.0	54,6 ±2,3	58,0 ±1,7

Fonte: Autoria própria

Tabela 4.22- Teste de Exatidão Relativa para o Tungstênio(W).

Amostra na forma de Discos	Exatidão Relativa (Er) EDXRF [W] (%)
Z0.25	6,2
Z0.5	-3,5
Z1.0	-5,9

Fonte: Autoria própria

Tabela 4.23- Resultados da Repetibilidade Relativa para o Tungstênio(W) obtidas por EDXRF e INAA.

Amostra na forma de Discos	CV-EDXRF [W] (%)	CV-INAA [W] (%)
Z0.25	3,7	3,0
Z0.5	3,2	3,0
Z1.0	4,2	2,9

Fonte: Autoria própria

Tabela 4.24- Teste de de Repetibilidade Relativa de Horrat para o W por EDXRF e INAA.

Amostra na forma de Discos	RSDH (%)	CV - EDXRF/ RSDH (%)	CV-INAA/ RSDH (%)	Parâmetro Horrat esperado
Z0.25	2,2	1,7	1,4	2,0
Z0.5	2,2	1,5	1,4	2,0
Z1.0	2,2	1,9	1,3	2,0

Fonte: Autoria própria

4.4.1.3 Discussão dos testes (Exatidão e Repetibilidade Relativa) aplicados às concentrações de Zinco e Tungstênio obtidas por diferentes métodos analíticos, nos Ormosils na forma de discos:

Para os elementos Zinco e Tungstênio

O teste de exatidão relativa para o Zinco (Zn) e Tungstênio (W) quantificados pelo método EDXRF mostram valores menores que 10%, o que indica que é um método efetivo, na determinação quantitativa destes elementos. O teste de repetibilidade relativa de Horrat revela que o método analítico EDXRF apresenta valores próximos ao valor esperado (2,0) para o caso de Zinco, e menores que 2,0 para o caso de Tungstênio. Desse modo, pode-se inferir a homogeneidade na distribuição do Zinco (Zn) e Tungstênio(W), nos discos dos Ormosils.

4.4.1.4 Resumo da Avaliação da Diferença significativa entre os Métodos de Análise Aplicados (EDXRF, AAS, ICP-OES) para o elemento Zinco (Zn), nas amostras de Ormosils (forma de apresentação como disco).

Para o elemento Zinco

Zn	Métodos	EDXRF	AAS	ICPOES
Z0.25	EDXRF	".."	Não	Não
Z0.25	AAS	Não	".."	Não
Z0.25	ICPOES	Não	Não	".."

Zn	Métodos	EDXRF	AAS	ICPOES
Z0.5	EDXRF	".."	Não	Não
Z0.5	AAS	Não	".."	Não
Z0.5	ICPOES	Não	Não	".."

Zn	Métodos	EDXRF	AAS	ICPOES
Z1.0	EDXRF	".."	Não	Não
Z1.0	AAS	Não	".."	Não
Z1.0	ICPOES	Não	Não	".."

Fonte: Autoria própria

Para o elemento Tungstênio

W	Métodos	EDXRF	INAA
Z0.25	EDXRF	".."	Não
Z0.25	INAA	Não	".."

W	Métodos	EDXRF	INAA
Z0.5	EDXRF	".."	Não
Z0.5	INAA	Não	".."

W	Métodos	EDXRF	INAA
Z1.0	EDXRF	".."	Não
Z1.0	INAA	Não	".."

Fonte: Autoria própria

Os resumos mostram que não existem diferenças significativas entre os resultados obtidos por EDXRF, AAS e ICP-OES para o caso do Zinco. Para o caso do Tungstênio, não houve diferenças significativas entre os resultados obtidos por EDXRF e INAA; demonstrando a capacidade do método EDXRF na determinação quantitativa do Zinco e Tungstênio nestes materiais.

A partir destes resultados, fez-se o teste estatístico de ANOVA, obtendo-se os seguintes resultados.

Tabela 4.25- Resultados para as concentrações de Zinco e Tungstênio nos Ormosils na forma de Discos.

Amostra	[Zn] (%m/m)	Coefficiente de Variação (%)	[W] (%m/m)	Coefficiente de Variação (%)
Z0.25	$(9,0 \pm 1,0) \cdot 10^{-2}$	14,2	$54,8 \pm 2,5$	4,5
Z0.5	$(1,9 \pm 0,2) \cdot 10^{-1}$	9,1	$56,4 \pm 1,9$	3,4
Z1.0	$(4,0 \pm 0,3) \cdot 10^{-1}$	6,8	$56,3 \pm 2,6$	4,6

Fonte: Autoria própria

Na Figura 4.38 são comparados os valores nominais e experimentais para o Zinco e para o Tungstênio (obtidos por EDXRF, AAS, ICP-OES e INAA).

Figura 4.38- Concentrações de Zinco nominais e experimentais (EDXRF, AAS, ICP-OES), correspondentes às amostras de Ormosils na forma de Discos.

Fonte: Autoria própria

Figura 4.39- Concentrações de Tungstênio nominais e experimentais (EDXRF, INAA), correspondentes às amostras de Ormosils na forma de Discos.

Fonte: Autoria própria

As Figuras 4.38 e 4.39 revelam que as concentrações experimentais obtidas EDXRF são consistentes com as concentrações determinadas por ICP-OES e AAS (para o Zinco) e com as concentrações determinadas por INAA (para o Tungstênio), como também com suas concentrações nominais correspondentes; o que indica a capacidade do método analítico EDXRF na determinação quantitativa do Zinco e Tungstênio nos discos dos Ormosils.

4.4.2 Estudo Comparativo dos Ormosils na forma de Filmes

4.4.2.1 Estudo Comparativo de Zinco para as amostras de Ormosils na forma de Filme depositado sobre substratos de Mylar® e Silício.

É mostrado a seguir um quadro comparativo das concentrações de Zinco obtidas por EDXRF, μ XRF e WDXRF para as amostras Z0.25, Z0.5 e Z1.0.

Tabela 4.26- Resultados para o Zinco obtidos por EDXRF, μ XRF e WDXRF

Amostra Filme sobre Substrato	[Zn](%)m/m μ XRF LNLS Substrato Mylar®	[Zn] (%) m/m EDXRF Panalytical Substrato Mylar®	[Zn] (%) m/m WDXRF Rigaku Substrato Mylar®
Z0.25	*NQ	$(1,0 \pm 0,1).10^{-1}$	*NQ
Z0.5	$(1,9 \pm 0,2).10^{-1}$	$(2,1 \pm 0,2).10^{-1}$	$(2,0 \pm 0,2).10^{-1}$
Z1.0	$(4,1 \pm 0,2).10^{-1}$	$(4,0 \pm 0,3).10^{-1}$	$(4,0 \pm 0,3).10^{-1}$

Fonte: Autoria própria *NQ: Não foi quantificado

Tabela 4.27- Resultados da Repetibilidade Relativa, para o Zinco, obtidas por μ XRF, EDXRF e WDXRF

Amostra Filme sobre Substrato	CV- μ XRF [Zn] (%)	CV- EDXRF [Zn] (%)	CV-WDXRF [Zn] (%)
Z0.25	----	10,0	----
Z0.5	10,5	9,5	10,0
Z1.0	4,9	7,5	7,5

Fonte: Autoria própria

Tabela 4.28- Teste de Repetibilidade Relativa de Horrat para Zn por μ XRF, EDXRF, WDXRF.

Amostra	RSDH (%)	CV - μ XRF/ RSDH (%)	CV - EDXRF/ RSDH (%)	CV- WDXRF/ RSDH (%)	Parâmetro Horrat esperado
Z0.25	5,5	----	1,8	----	2,0
Z0.5	4,8	2,2	2,0	2,1	2,0
Z1.0	4,4	1,1	1,7	1,7	2,0

Fonte: Autoria própria

4.4.2.2 Estudo Comparativo de Tungstênio por EDXRF, μ XRF e GIXRF para as amostras de Ormosils na forma de Filme depositado sobre substratos de Mylar® e Silício.

Na sequência apresenta-se o comparativo das concentrações de Zinco e Tungstênio obtidas por EDXRF, μ XRF e GIXRF para as amostras 36E, Z0.25, Z0.5 e Z1.0.

Tabela 4.29- Resultados para o Tungstênio, obtidos por μ XRF, EDXRF e GIXRF

Amostra Filme sobre Substrato	[W](% m/m) μ XRF LNLS Substrato Mylar®	[W](% m/m) GIXRF LNLS Substrato Silício	[W] (% m/m) EDXRF Panalytical Substrato Mylar®
36E	NQ	NQ	52,5 $\pm$ 0,8
Z0.25	NQ	54,7 $\pm$ 1,5	53,4 $\pm$ 1,1
Z0.5	54,8 $\pm$ 2,8	53,8 $\pm$ 1,1	54,5 $\pm$ 2,0
Z1.0	56,9 $\pm$ 2,4	52,2 $\pm$ 1,4	57,9 $\pm$ 0,7

Fonte: Autoria própria. NQ: não foi quantificado.

Tabela 4.30- Resultados da Repetibilidade Relativa para o Tungstênio obtida por μ XRF, EDXRF e GIXRF

Amostra Filme sobre Substrato	CV- μ XRF [W] (%)	CV-GIXRF [W] (%)	CV-EDXRF [W] (%)
36E	----	----	1,5
Z0.25	----	2,7	2,1
Z0.5	5,1	2,0	3,7
Z1.0	4,2	2,7	1,2

Fonte: Autoria própria

Tabela 4.31- Teste de Repetibilidade Relativa de Horrat para W por μ XRF, EDXRF, GIXRF

Amostra Filme sobre Substrato: Vidro	RSDH (%)	CV - μ XRF/ RSDH (%)	CV - GIXRF/ RSDH (%)	CV- EDXRF/ RSDH (%)	Parâmetro Horrat esperado
36E	2,2	----	----	0,7	2,0
Z0.25	2,2	----	1,2	1,0	2,0
Z0.5	2,2	2,3	0,9	1,7	2,0
Z1.0	2,2	1,9	1,2	0,5	2,0

Fonte: Autoria própria

4.4.2.3 Discussão dos testes da Precisão Relativa aplicados às concentrações de Zinco e Tungstênio obtidas por diferentes métodos analíticos, nos filmes dos Ormosils.

Para o elemento Zinco

O teste de repetibilidade relativa de Horrat revela que os métodos analíticos XRF (EDXRF, μ XRF e WDXRF) apresentam valores próximos do valor esperado (2,0), pelo que se pode inferir um importante grau de homogeneidade na distribuição do Zinco, nos filmes dos Ormosils.

Para o elemento Tungstênio

O teste de repetibilidade relativa de Horrat revela que os métodos analíticos XRF mostram valores menores que o valor esperado (2,0), indicando a homogeneidade na distribuição do Tungstênio, nos filmes dos Ormosils.

Resumo da Avaliação da Diferença significativa entre os Métodos de Análise Aplicados (EDXRF, μ XRF, GIXRF, WDXRF) para os elementos Zinco (Zn) e Tungstênio(W), nas amostras de Ormosils (forma de apresentação como Filme depositado sobre substratos de Silício e Mylar®).

Para o elemento Zinco

Zn	Métodos	μ XRF	EDXRF	WDXRF
Z0.25	μ XRF	ND	ND	ND
Z0.25	EDXRF	ND	"_"	ND
Z0.25	WDXRF	ND	ND	ND
Zn	Métodos	μ XRF	EDXRF	WDXRF
Z0.5	μ XRF	"_"	Não	Não
Z0.5	EDXRF	Não	"_"	Não
Z0.5	WDXRF	Não	Não	"_"
Zn	Métodos	μ XRF	EDXRF	WDXRF
Z1.0	μ XRF	"_"	Não	Não
Z1.0	EDXRF	Não	"_"	Não
Z1.0	WDXRF	Não	Não	"_"

Fonte: Autoria própria

Este resumo mostra que os resultados obtidos pelos métodos XRF (EDXRF, μ XRF e WDXRF) não apresentam diferenças significativas entre eles.

Para o elemento Tungstênio

W	Métodos	μXRF	EDXRF	GIXRF
36E	μXRF	ND	ND	ND
36E	EDXRF	ND	"_"	ND
36E	GIXRF	ND	ND	ND

W	Métodos	μXRF	EDXRF	GIXRF
Z0.25	μXRF	ND	ND	ND
Z0.25	EDXRF	ND	"_"	Não
Z0.25	GIXRF	ND	Não	"_"

W	Métodos	μXRF	EDXRF	GIXRF
Z0.5	μXRF	"_"	Não	Não
Z0.5	EDXRF	Não	"_"	Não
Z0.5	GIXRF	Não	Não	"_"

W	Métodos	μXRF	EDXRF	GIXRF
Z1.0	μXRF	"_"	Sim	Sim
Z1.0	EDXRF	Sim	"_"	Não
Z1.0	GIXRF	Sim	Não	"_"

Fonte: Autoria própria

Este resumo mostra que não existe diferença significativa entre os resultados EDXRF e os obtidos por GIXRF. Existe diferença significativa entre os resultados da amostra Z1.0 obtidos por μXRF e GIXRF, explicado pelo maior desvio padrão destes métodos μXRF.

A partir dessa avaliação foi realizado o teste estatístico ANOVA, entre aqueles resultados correspondentes aos métodos de análise que não apresentaram diferenças significativas.

Tabela 4.32- Resultados do teste estatístico ANOVA para as concentrações de Zinco e Tungstênio nos Filmes de Ormosils

Amostra	[Zn] (%m/m)	Coefficiente de Variação (%)	[W] (%m/m)	Coefficiente de Variação (%)
36E	ND	-----	52,7 ±0,8	1,5%
Z0.25	(1,1 ±0,1).10 ⁻¹	9,4	54,2 ±1,2	2,2%
Z0.5	(2,1 ±0,2).10 ⁻¹	10,2	55,3 ±1,6	2,8%
Z1.0	(4,1 ±0,3).10 ⁻¹	6,0	58,2 ±0,5	0,9%

Fonte: Autoria própria

Nas Figuras 4.40 e 4.41 são comparados os valores correspondentes às concentrações nominais e experimentais para o Zinco e o Tungstênio (obtidos por EDXRF, WDXRF, GIXRF, μ XRF).

Figura 4.40- Concentrações de Zinco nominais e experimentais (EDXRF, WDXRF e μ XRF) correspondentes às amostras de Ormosils na forma de Filmes.

Fonte: Autoria própria

Figura 4.41- Concentrações de Tungstênio nominais e experimentais (EDXRF, GIXRF e μ XRF) correspondentes às amostras de Ormosils na forma de Filmes.

Fonte: Autoria própria

As Figuras 4.40 e 4.41 revelam uma concordância entre as concentrações nominais e experimentais, para o Zinco e o Tungstênio contidos nos filmes dos Ormosils.

4.5 Discussão de Resultados

1. Nas Figuras 4.24 e 4.25, observa-se que na faixa de ângulos rasantes, compreendida entre $0,05^\circ$ e $0,1^\circ$, as intensidades XRF de Zn e W são máximas, para uma concentração de Zn fixa. Isto considerando que nessa faixa de ângulos, a profundidade da análise GIXRF atinge desde os primeiros até algumas dezenas de nanômetros, e que para o substrato de Silício, nas condições da energia do feixe incidente proveniente do Síncrotron, o valor correspondente de seu ângulo crítico está próximo de $0,1^\circ$, aproximando-se à condição de reflexão total, em que as intensidades XRF são maximizadas ^[17]. Na faixa de ângulos rasantes, compreendida entre $0,15^\circ$ e $0,20^\circ$, observa-se que as intensidades XRF de Zn e W exibem uma diminuição para uma concentração de Zn fixa. Nestes ângulos, a profundidade da análise atinge centenas de nanômetros, e assim o efeito matriz se torna importante, afetando as intensidades XRF. Dos espectros XPS, ilustrados nas Figuras 4.26 e 4.27, pode-se estabelecer que nos Ormosils contendo somente HPW (amostra 36E), a intensidade de Tungstênio é mínima nos primeiros angstroms (Å) da superfície, a qual aumenta paulatinamente até as dezenas de nanômetros e, finalmente, diminui nas centenas de nanômetros devido ao efeito de matriz. Na Figura 4.25, vê-se que existe uma correlação direta entre a intensidade do Tungstênio e a concentração de Zinco nos Ormosils, confirmando o publicado por Ferreira Neto ^[4], indicando que não somente usando a técnica de deposição Dip-Coating se gera este efeito, senão também por Drop-Casting sobre substrato estático. Assim, infere-se que esta correlação não está influenciada somente pelo tipo de deposição do filme, senão por algum fenômeno gerado durante o preparo dos Ormosils, como a formação de aglomerados de Zinco e Tungstênio ^[4] que ficam na superfície da suspensão coloidal, sendo, a quantidade de aglomerados dependente da concentração de Zn presente na preparação.
2. Os espectros de Ablação Laser (LIBS) correspondentes a 1 e 10 pulsos exibiram as maiores intensidades de Tungstênio, na medida em que aumentou a concentração de Zinco nos filmes dos Ormosils. Logo, pode-se deduzir que existe uma correlação direta entre o acréscimo na concentração de Tungstênio, em função do aumento da concentração de Zinco nos filmes dos Ormosils,

confirmando o exposto no item 1. Os espectros LIBS correspondentes a 10 pulsos revelaram uma maior diferença relativa entre as intensidades do Zinco em comparação aos espectros correspondentes a 1 pulso, nas diferentes amostras analisadas (Z1.0, Z0.5, Z0.25). Dessa maneira, pode-se deduzir uma segregação do Zinco na profundidade do filme.

3. Os espectros WDXRF de Tungstênio e Zinco confirmaram o exposto nos itens 1 e 2: um acréscimo na concentração de Tungstênio devido à presença do Zinco na composição dos filmes dos Ormosils.
4. Comparando as razões nominais das concentrações de Zinco, nas amostras Z0.25, Z0.5 e Z1.0 (1:2:4), e as razões obtidas nas análises por Fluorescência de Raios-X em ângulo rasante GIXRF (1:1,2:1,4), mostrados na Tabela 4.12, fornecem indícios de segregação do Zinco na profundidade do filme, confirmando os resultados obtidos por LIBS (item 2).
5. Os mapeamentos obtidos por Microfluorescência de Raios-X (μ XRF), das concentrações de Zinco e Tungstênio, ilustrados nas Figuras 4.16-4.23, mostraram a homogeneidade na distribuição destes elementos nos filmes dos Ormosils, confirmando os resultados dos testes de repetibilidade de Horrat, feitos no Estudo Comparativo. Dos mapeamentos μ XRF das intensidades de Tungstênio (Figuras 4.7, 4.8, 4.11, 4.12, 4.13), percebe-se que, na medida em que aumenta o teor de Zinco, a taxa de contagem de W aumenta, confirmando os resultados WDXRF, GIXRF e LIBS. Os mapeamentos da correlação espacial de Zinco e Tungstênio (Figuras 4.10 e 4.15) revelaram que estes elementos têm padrões de distribuição similares, pois apresentaram poucas regiões que sejam ocupadas individualmente por algum destes elementos, fornecendo indícios de que estes compartilham uma mesma região nos Ormosils, possivelmente constituindo-se como agregados.
6. O Estudo Comparativo, feito para os Ormosils na forma de apresentação de Discos, revelou a capacidade do método EDXRF, na determinação quantitativa de Zinco e Tungstênio nestes materiais, e não apresentou diferenças significativas quando seus resultados foram comparados aos obtidos por AAS,

ICP-OES e INAA, mostrando, além disso, uma estimativa da precisão aceitável e exatidão apropriada.

7. Da Figura 4.36 que correlacionou as concentrações do Zinco determinadas por AAS e as concentrações do Tungstênio determinadas por ICP-OES nos Filmes dos Ormosils obtêm-se uma tendência linear. Mas, correlacionando os resultados obtidos por EDXRF (Tabela 4.13), também apresentam a mesma tendência, como se ilustra na figura a seguir:

Figura 4.42- Concentração de Tungstênio vs Concentração de Zinco obtidas por EDXRF.

Fonte: Autoria própria

Das tendências obtidas por EDXRF, AAS e ICP-OES se confirma a relação linear entre estas concentrações. No item 1 deste tópico se mencionou que a explicação para este acréscimo na concentração de Tungstênio se fundamentaria na formação de aglomerados de Zinco (presentes como cátions Zn^{2+}) e Tungstênio (presentes como Fosfotungstatos $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$); sendo que estes ficam preferencialmente na superfície da suspensão coloidal [4]. A seguir são mostradas imagens obtidas por TEM e o espectro EDX de um aglomerado selecionado (círculo verde) da amostra Z1.0:

Figura 4.43. Imagem TEM em campo escuro da amostra Z1.0(esquerda) e o espectro EDX (direita).

Fonte: Adaptado de [4].

A imagem TEM mostra os aglomerados (região brilhante) na matriz (região escura), os quais estão distribuídos em forma regular. Segundo Ferreira (2014): “Os aglomerados representam a região de grande densidade eletrônica constituída pelo Zn e o HPW”, como é mostrado no espectro EDX ^[4]. Confirmada a presença dos aglomerados de Zn e W, faltaria estabelecer por qual mecanismo estes ficam na superfície da suspensão coloidal. Para isto, é precisa se fundamentar na teoria dos coloides:

Segundo a teoria dos coloides, as forças de repulsão são importantes quando as concentrações e as cargas dos eletrólitos são baixas ^[102]. A condição para a estabilidade do coloide, mediante o fenômeno da flotação, é de que as forças que promovem a floculação sejam superiores à aquelas que promovem a coagulação ^[102]. A concentração limite do eletrólito com carga unitária e em alto potencial, para virar da condição de floculação a coagulação, é de aproximadamente 0,2 mol.L⁻¹ ^[104]. Para o caso do eletrólito Zn²⁺, com carga dupla, a concentração limite correspondente seria inferior a 0,2 mol.L⁻¹. A concentração do eletrólito Zn²⁺ na amostra com o maior conteúdo de Zn analisada (Z1.0) é de 4,0.10⁻³ mol.L⁻¹ ^[3], pelo que as concentrações de Zinco nas amostras estão na região de floculação, mantendo desta forma os aglomerados de Zn e W na superfície da suspensão coloidal. Para conhecer o tipo de interação que prevalece entre os cátions Zn²⁺ e os Fosfotungstatos [PW₁₂O₄₀]³⁻ foram feitas análises por absorção de Raios-X (XANES) na borda de absorção K do Zinco ^[4]:

Figura 4.44- Espectro XANES correspondente à borda K do Zinco dos Ormosils dopados com cations Zn^{2+} (linha vermelha) e do sal $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (linha preta).

Fonte: Adaptado de [4].

Na Figura 4.44, observa-se que as formas dos espectros não apresentam grandes mudanças, logo se pode inferir que o comportamento dos cátions Zn^{2+} nos filmes dos Ormosils é semelhante do que no sal $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, e segundo Ferreira (2014): “provavelmente forma um composto com os Fosfotungstatos ($[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$) de composição ($\text{Zn}_{x/2}\text{H}_{3-x/2}[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$, $0 < x < 3$)” [4]. O efeito do acréscimo na concentração do Tungstênio se explicaria por esta interação eletrostática, mostrado no seguinte esquema representativo:

Figura 4.45- Modelo da interação entre os cations de Zn^{2+} e os Fosfotungstatos $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$

Fonte: Autoria própria.

Ilustra-se a seguir um modelo esquemático do sistema $\text{Zn}^{2+} + [\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ ocluído na rede dos Ormosils.

Fonte: Adaptado de Pardo et al: **Effect of the sol-gel ormosil matrix on the photochromic properties of naphthopyrans**. Comptes Rendus Chimie, v.13, p.212-226.2010.

4.6 Conclusões

1. Os filmes dos Ormosils contendo cations Zn^{2+} e Fosfotungstatos possuem uma distribuição elementar homogênea de Zinco e Tungstênio, o qual foi revelado nos mapeamentos obtidos por Microfluorescência de Raios-X (μXRF), e que foi confirmado pelo Teste de Repetibilidade Relativa de Horrat, feito no Estudo Comparativo dos métodos analíticos μXRF , EDXRF , WDXRF e GIXRF .
2. O método EDXRF demonstrou sua efetividade na quantificação de Zinco e Tungstênio para os Ormosils na forma de apresentação de discos, e seus resultados não apresentaram diferenças significativas quando foram comparados aos obtidos por AAS, ICP-OES e INAA, mostrando uma estimativa da precisão (repetibilidade) aceitável e valores de exatidão apropriados.
3. Nos filmes dos Ormosils contendo Zinco e Fosfotungstatos existe uma correlação direta entre o acréscimo na concentração do Tungstênio com o aumento no teor de Zinco durante o preparo das amostras, como foi ilustrado nos mapeamentos μXRF de Tungstênio e dos resultados obtidos por EDXRF , WDXRF , GIXRF , LIBS, AAS e ICP-OES. Este acréscimo, observado na concentração de Tungstênio, não somente foi observado nos filmes depositados

por Dip-Coating, senão também naqueles depositados por Drop-Casting sobre substrato estático, como foi mostrado nos resultados GIXRF e nos espectros XPS. Dessa maneira, este efeito possivelmente se fundamenta na formação de agregados de Zinco (presente como cátions Zn^{2+}) e Tungstênio (presente como de Fosfotungstatos: $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$) na superfície da suspensão coloidal; sendo a concentração destes agregados uma função do teor de Zinco na preparação. Este efeito observado se fundamenta na teoria dos coloides.

4. A relação entre o acréscimo na concentração do Zinco e o aumento na concentração do Tungstênio nos filmes dos Ormosils apresenta uma tendência linear, como foi demonstrado nas análises por AAS e ICP-OES, EDXRF e LIBS.
5. Os métodos baseados em XRF: EDXRF, WDXRF, μ XRF e GIXRF apresentaram concordância na determinação semiquantitativa de Zinco e Tungstênio na maioria das amostras analisadas e valores estimados de precisão aceitáveis.

**CAPÍTULO 5- Determinação Qualitativa, Semiquantitativa e
Quantitativa de Tungstenio (W) nos Ormosils de
Poli(dimetilsiloxano) e Hidroxiuretana contendo
Fosfotungstatos (PDMSUr-HPW)**

Fonte: Adaptado de [5]. Kelen Menezes Rossi Flores de Aguiar. Ormosils em matriz de hidroxiuretana-poli(dimetilsiloxano) obtida via fixação de CO_2 : síntese, caracterizações e aplicações.

5.1. Introdução do Capítulo 5

As Poliuretanas (PU) termoplásticas são um grupo versátil de polímeros multifásicos que possuem excelentes propriedades mecânicas, como boa dureza, alta abrasão e resistência química [108]. Entretanto, sua baixa resistência ao fogo limita suas aplicações^[108]. Neste sentido, a crescente demanda por materiais que não apresentem tal inconveniência - ou seja, aqueles cujas características sejam mais resistentes ao calor - tem estimulado o desenvolvimento de novos materiais, ou a modificação dos já existentes. No caso das Poliuretanas mencionadas, foram usadas, como alternativa, as que continham compostos halogenados, como retardadores da propagação de chama^[108]. Porém, estes materiais têm como desvantagens a liberação dos compostos hidrácidos de halogênios e, outros gases corrosivos e tóxicos quando são queimados^[108]. Nos últimos anos houve grande interesse no desenvolvimento de Poliuretanas resistentes ao fogo livre de halogênios, sendo uma opção, para isso, os modificadores à base de Siloxanos, os quais reduzem significativamente a liberação de calor e podem formar películas de baixa difusividade térmica e permeabilidade ao agente comburente, mecanismo conhecido como *char formation*^{41, 42,43}.

Já os Polissiloxanos, como os Polidimetilsiloxanos (PDMS), têm muitas aplicações, devido às propriedades únicas que possuem, as quais estão relacionadas à natureza da ligação siloxano^[108]. As propriedades mencionadas incluem: baixa temperatura de transição vítrea (T_g), baixa energia superficial, permeabilidade alta aos gases, boas propriedades isolantes, ótima estabilidade térmica e oxidativa, excelente estabilidade à radiação UV e também biocompatibilidade [111]. Contudo, as propriedades mecânicas dos oligômeros e polímeros de PDMS são usualmente baixas à

---

⁴¹ LI,T.; LOU,C.; HSU,Y.; LIN,J. Preparation technique and property evaluation of flame-retarding/thermal-insulating/puncture-resisting PU foam composites. Journal of Applied Polymer Science, volume 131, issue 13,2014. DOI: 10.1002/APP.40463.

⁴² ZHANG, W.; LI, X.; YANG,R. Blowing-out effect and temperature profile in condensed phase in flame retarding epoxy resins by phosphorus-containing oligomeric silsesquioxane. Polymers for Advanced Technologies, v 24, Issue 11, p.951–961.

⁴³ BAZARJANI, M.; MÜLLER, M.; KLEEBE, H.; FASEL, C.; RIEDEL, RALF; GURLO, A. In situ formation of tungsten oxycarbide, tungsten carbide and tungsten nitride nanoparticles in micro-and mesoporous polymer-derived ceramics. Journal of Materials Chemistry A, Issue 27, 2014, 2, 10454-10464. DOI: 10.1039/C4TA01509F

temperatura ambiente, a não ser que estes sejam reforçados com Sílica ou vulcanizados [108]. Para que se possam desenvolver propriedades úteis, são necessários PDMS de alta massa molecular. Ainda, quando esses materiais possuem ligações entrecruzadas, a tenacidade destes é baixa, comparada aos outros elastômeros [108].

Foi sugerido que: “*uma forma de aprimorar as propriedades das Poliuretanas (PU) sem sacrificar suas propriedades mecânicas, consiste em utilizar PDMS como agente modificante*” [108]. Mas o PDMS é incompatível com as PU, baseado em seu baixo parâmetro de solubilidade ($14,9 \text{ J}^{1/2} \cdot \text{cm}^{-3/2}$) comparado aos outros polímeros ($17,6\text{--}28,6 \text{ J}^{1/2} \cdot \text{cm}^{-3/2}$), e à fraca interação entre eles (devido à natureza não polar do PDMS e à natureza altamente polar dos segmentos das PU), levando à criação de uma fase polimérica que é termodinamicamente e mecanicamente incompatível não apenas com os componentes das PU senão também com outros monômeros e polímeros orgânicos [108]. Esta incompatibilidade gera segregação de fases na morfologia das Poliuretanas (PU) [108]. Por esse motivo precisa-se de compostos (por exemplo, poliésteres) que formem ligações entrecruzadas, ou estruturas reticuladas, no sistema PDMS/PU para combinar as propriedades destes, fazendo-os bons candidatos para serem usados como agentes de reforço [111]. A melhora das propriedades mecânicas e a adesão destes polisiloxanos uretânicos podem também serem obtidas utilizando-se um alcóxisilano amino-funcionalizado, como grupo finalizador de cadeia. Assim, estes aminoalcóxisilanos permitem não somente a formação de ligações uretanas, mas também a obtenção de um material híbrido de Classe II. Este híbrido é obtido pelo processo Sol-Gel.

O processo Sol-Gel gera regiões de Silicatos Organicamente Modificados (ORMOSILS) e, assim, estes nódulos de silicatos funcionam como agentes de reforço inorgânico (mineral), no interior do material híbrido [5]. Estes silicatos também podem atuar como uma matriz apropriada para hospedar polioxometalatos, como o ácido fosfotúngstico ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ou HPW) [5], além de apresentarem propriedades de adesão em vidros, entre outros substratos e, assim, permitir a construção de um componente fotocromico para revestimentos de vidros e proteção à corrosão do aço e Alumínio⁴⁴.

---

⁴⁴ ROSSI DE AGUIAR, K.; PICON, C., TREMILLIOSI, G., RODRIGUES-FILHO, U. β -Hydroxyurethanes PDMS-based adhesives and coatings. In: XII Encontro da SBPMAT 2013. XII Brazilian MRS Meeting, Campos de Jordão, São Paulo. Comunicação Oral, livro de resumos, ref.A-O11.

Um dos Ormosils de interesse nosso grupo de pesquisa é aquele formado por uma rede interpenetrante de sílica, sesquisiloxano e hidroxiuretana de poli(dimetilsiloxano). Estes materiais – que são objeto do estudo da Doutoranda Kelen Menezes Rossi Flores de Aguiar, em nosso grupo ^[5], possuem em sua composição dois tipos diferentes de materiais, os quais conferem flexibilidade (PDMS) e rigidez (Silicatos/HPW) – supostamente, teriam uma razão entre domínios hidrofílicos e hidrofóbicos, que favoreceriam sua aplicação como membranas para células combustíveis e como adesivos fotocromicos em janelas laminadas e na produção de janelas fotocromicas inteligentes, as quais são ativadas na presença de luz solar. Isto devido a que os materiais preparados mostraram-se bastante flexíveis e apresentaram características adesivas, sendo testados em substratos de vidro e Alumínio ^[5]. Foi também observado que, na medida em que aumenta o teor de HPW nestes materiais, aumenta sua resistência mecânica (modulo de elasticidade e dureza), visando perspectivas de aplicação como recobrimento de ligas metálicas, Titânio e substratos de vidro ^[5].

A fim de melhor compreender as propriedades fotocromicas, anticorrosivas e mecânicas destes materiais, é importante conhecer a distribuição dos silicatos e dos fosfotungstatos no interior destes materiais. Neste sentido, técnicas microespectroscópicas como Micro Raman, Micro espectroscopia de absorção na região do Infravermelho, Micro espectroscopia Eletrônica e Microfluorescência de Raios (μ XRF) podem ser úteis.

O presente trabalho tem como objetivo justamente apresentar os resultados do mapeamento elementar realizado por μ XRF das amostras de Polidimetilsiloxano-Uretanas (PDMSUr), contendo Fosfotungstatos($[PW_{12}O_{40}]^{3-}$) no interior do material, para conhecer a distribuição do elemento Tungstênio (W) nestas matrizes e, a partir do estudo comparativo entre os resultados obtidos por Fluorescência de Raios-X (XRF) e os obtidos por Espectrometria de Emissão Óptica de Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES) e por Ativação com Nêutrons (INAA) – sendo estes dois últimos, métodos de determinação quantitativa de amplo reconhecimento – com o objetivo de estabelecer uma metodologia de análise confiável é rápida, a fim de correlacionar a composição com as propriedades destes materiais híbridos.

Espera-se, com a referida metodologia, colaborar no desenvolvimento racional e na procura de novas aplicações destes novos materiais, em virtude das variadas propriedades (inorgânicas e orgânicas) que possuem, podendo satisfazer parte da demanda por materiais isolantes e anticorrosivos que são requeridos especialmente no setor industrial.

5.2. Estado da Arte

No ano 2000, Wang *et al* desenvolveram a síntese de Poliuretanas segmentadas com Organosilanos (PDMS) na mistura dos solventes Tetrahidrofurano / Dimetilacetamida (THF/DMAC) ^[108]. Os resultados mostraram que com 15% de conteúdo de PDMS, a capacidade de liberação de calor é reduzida em 2/3, portanto melhora a resistência ao fogo, mas mantendo as propriedades mecânicas. Foi sugerido que: *“a baixa energia superficial, característica do PDMS, promove sua migração até a interfase polímero-ar, gerando uma superfície rica em PDMS. Esta superfície é oxidada a alta temperatura em atmosfera de ar a uma estrutura de Silicatos, a qual serve como uma capa protetora, aumentando a resistência ao fogo, da Poliuretana”* ^[108].

Figura 5.1- Microscopia de Transmissão das Poliuretanas contendo 15% PDMS (esquerda) e 55% PDMS (direita)

Fonte: Adaptado de [108]: Wang, L. *Synthesis and Characterization of Organosiloxane modified segmented polyether polyurethanes*. Polymer 41(2000), pp. 5083-5093.

A Figura 5.1 da esquerda, correspondente à imagem obtida por Microscopia de Transmissão (TEM) do sistema PDMS/PU contendo 15% PDMS revela os segmentos de PDMS (que aparecem como domínios pretos), os quais apresentam um tamanho médio de 0,1µm (100nm) de diâmetro aproximadamente. Em contraste, na

Figura 5.1 da direita é revelada uma fase contínua em maiores concentrações de PDMS (55% PDMS). A partir do maior tamanho das regiões pretas para a amostra contendo 15% PDMS foi sugerido: “*que existe uma complexa morfologia, implicando os segmentos flexíveis de PDMS e os segmentos rígidos correspondentes aos dioles e diisocianatos empregados*” [108].

Tabela 5.1- Influência do conteúdo do PDMS na Temperatura de transição vítrea (T_g) no sistema (PDMS/PU)

Conteúdo de PDMS (%)	Temperatura de transição vítrea (T _g) em °C
15	-104
28	-99
42	-98
55	-92

Fonte: Adaptado de [108]: Wang,L. **Synthesis and Characterization of Organosiloxane modified segmented polyether polyurethanes**. Polymer 41(2000), pp. 5083-5093.

Da Tabela 5.1, vê-se a relação inversa entre o conteúdo de PDMS e a temperatura de transição vítrea no sistema PDMS/PU, revelando que a concentração ótima é a correspondente a 15% de PDMS [108].

Wang *et al* observaram a segregação superficial do PDMS no sistema PDMS/PU, a partir dos resultados por XPS avaliados em três ângulos de saída diferentes: 15°, 45° e 90°, que correspondem a uma faixa da profundidade de amostragem compreendida entre 1 a 6nm [108].

Figura 5.2- Perfil angular da concentração do Silício obtido por XPS no sistema PDMS/PU.

Fonte: Adaptado de [108]

Da Figura 5.2, observa-se que a concentração do Silício aumenta notavelmente na medida em que um se aproxima à superfície (menores ângulos). A Poliuretano com menor conteúdo de PDMS (15%) mostrou uma maior dependência angular do que as outras amostras ^[108].

No ano 2006, Patterson *et al* utilizaram as imagens 2D por Microfluorescência de Raios-X e por Infravermelho para poder caracterizar a distribuição de um catalisador de Estano (2-etilhexanoato estannoso) nas espumas de Polidimetilsiloxano (PDMS). Eles concluíram que esse catalisador tem a tendência de se difundir desde o interior até a superfície das espumas de PDMS, na medida em que aumenta o tempo de envelhecimento destes materiais. Estes resultados constituíram o ponto de partida para poder conhecer o mecanismo de migração desse catalisador [109]. A seguir ao mostrados os parâmetros instrumentais nas medidas μ XRF utilizando dois diferentes espectrômetros: Horiba XGT-5000 e o EDAX Eagle III.

Tabela 5.2- Parâmetros Instrumentais nas medidas μ XRF

Parâmetro	Horiba XGT- 5000	EDAX Eagle III
Tubo de Raios-X	Ródio(Rh)	Ródio(Rh)
Voltagem (kV)	30	30
Corrente (mA)	0,6	0,6
Número de scans	4	1
Tamanho de pixel da imagem	256 x 256	128 x 100
Área analisada(mm)	1.5 x 1.5	1.4 x 1.2
Diâmetro (μ m) do feixe de Raios-X	10	40
Tempo total de análise(h)	8,0	7,2
Detector	HPGe	Si(Li)
Área do Detector(mm ²)	38.5	30
Elementos analisados	Si, Sn	Si, Sn

Fonte: Adaptado de [109]: Patterson,B. **Elemental and Molecular Characterization of Aged Polydimethylsiloxane Foams**. Applied Spectroscopy, volume 60, number10, 2006.

Figura 5.3- Imagem do corte transversal das espumas de PDMS. A) Mapeamento FTIR, alta absorbância em cor azul, baixa absorbância em cor vermelho. B) Mapeamento μ XRF do Silício (Si) feitos no espectrômetro EDAX Eagle III, tamanho dos centros 11 μ m. C) Mapeamento μ XRF do Silício (Si) feitos no espectrômetro XGT-5000, tamanho dos centros 6 μ m. Em ambos os espectros μ XRF a alta emissão XRF mostra-se em cor vermelha, a baixa emissão mostra-se em cor azul.

Fonte: Adaptado de [109]: Patterson,B. **Elemental and Molecular Characterization of Aged Polydimethylsiloxane Foams**. Applied Spectroscopy, volume 60, number10, 2006.

Figura 5.4- Imagens da superfície das espumas de PDMS. A) Mapeamento μ XRF do Estano (Sn) feitos no espectrômetro EDAX Eagle III, tamanho dos centros 11 μ m. C) Mapeamento μ XRF do Estano (Sn)feitos no espectrômetro XGT- 5000, tamanho dos centros 6 μ m. Em ambos os espectros μ XRF a alta emissão no espectrômetro mostra-se em cor vermelha, a baixa emissão mostra-se em cor azul.

Fonte: Adaptado de [109].

No ano 2006, Dou *et al* prepararam filmes finos de PU modificados com PDMS (PDMS₆₀-OH e PDMS₇₀-(OH)₂), obtendo baixos ângulos de contato de histerese (20°); visando sua perspectiva de aplicação como recobrimentos resistentes à água de mar [112].

No ano 2008, Patterson *et al* utilizaram as imagens por Microfluorescência de Raios-X em geometria confocal, para obter os mapeamentos 3D de Silício (Si) em espumas de PDMS, usando um sistema de bancada consistindo em: um tubo de Prata(Ag) marca Spellman com potência máxima de 25kW, o sistema de óptica para Raios-X da marca XOS e um detector de diodo pin de Silício (XR100CR) da Amptek. A resolução obtida foi de 30 μ m x 30 μ m x 65 μ m [110], usando monólitos policapilares na fonte e no detector. Mediante a geometria confocal foi possível fazer mapeamentos das densidades (correlacionando-as com as intensidades do espalhamento) dos elementos de baixo Número Atômico (Z) em materiais como aerogeis e espumas de PDMS [110].

Figura 5.5- Geometria das medidas μ XRF confocal (esquerda), imagem 3D da distribuição do Silício no PDMS.

Fonte: Adaptado de [110]: Patterson, B. **Confocal Micro X-ray Fluorescence A New Paradigm in 3D Elemental Imaging for Materials Characterization**. Microscopy and Microanalysis 14(Suppl 2), 2008.

No ano 2013, Pergal *et al* estudaram as propriedades superficiais, térmicas e mecânicas das Poliuretanas com diferentes tipos de PDMS e agentes finalizadores de cadeia no sistema PDMS/PU, conseguindo ótimos resultados empregando hidroxy-propil como finalizador de cadeia do PDMS [111].

No ano 2014, Rossi *et al* desenvolveram um método de síntese de um precursor para produzir PDMS-uretanais, baseado na formação de um derivado de bis(ciclo carbonato)-polidimetilsiloxano (CCPDMS) via cicloadição de CO_2 e epóxido, por rota livre de isocianato [6].

A seguir são mostrados um esquema representativo da composição estrutural (Figura 5.6) do material analisado e os métodos de análise empregados (Figura 5.7).

Figura 5.7- Esquema dos métodos de análise empregados nas amostras de PDMS e Uretanas (PDMSUr) contendo Fosfotungstato.

259

5.3. Materiais e Métodos

5.3.1 Materiais

A descrição dos reagentes e das quantidades usadas no preparo das amostras [5] está detalhada nas Tabelas 5.3-5.5:

Tabela 5.3- Reagentes químicos utilizados na síntese do bis(ciclocarbonato) derivado de PDMS (CCPDMS).

Composto	Simbologia	Fornecedor
Poli(dimetil siloxano) diglicidil éter	PDMS	SIGMA-ALDRICH
Brometo de tetraetilamônio(98%)	TEBA	ACROS
Dióxido de carbono(99,99%)	CO ₂	LINDE GÁS
2-etóxi-etanol (>99%)	EG	VETEC

Fonte: Autoria Própria

Tabela 5.4- Reagentes químicos utilizados nas sínteses das amostras de PDMSUr.

Composto	Simbologia	Fornecedor
Bis(ciclocarbonato) derivado de PDMS	CCPDMS	
(3-aminopropil)triétoxissilano(>98%)	APTES	SIGMA-ALDRICH
1,3-diaminopropano(99%)	DAP	ACROS
5-amino-1,3,3-trimetilciclohexano metilamina(>99%), mistura de cis/trans	IDA	SIGMA-ALDRICH
N,N-Dimetilacetamida(99,5%)	DMAc	VETEC
Ácido Fosfotúngstico hidratado	HPW	SIGMA-ALDRICH
Nitrogênio (> 99%)	N ₂	WHITE MARTINS

Fonte: Autoria Própria

Tabela 5.5- Quantidade de reagentes usados no preparo das amostras de PDMSUr.

Código da amostra	CCPDMS 10 ⁻³ mol	APTES 10 ⁻³ mol	HPW (%m/m)
PUK-32	0,35	0,98	25,0
PUK-67	0,35	0,98	35,0
PUK-30	0,35	0,98	40,0
PUK-42	0,35	0,98	50,0
M-1	0,35	0,98	8,3
M-2	0,35	0,98	15,3
M-3	0,35	0,98	35,1
M-4	0,35	0,98	47,6
M-5	0,35	0,98	56,0

Fonte [5]. Kelen Menezes Rossi Flores de Aguiar. Ormosils em matriz de hidroxietileno-poli(dimetilsiloxano) obtida via fixação de CO₂: síntese, caracterizações e aplicações. Tese em andamento IQSC-USP, Patente pendente

A descrição das etapas no preparo das amostras e as quantidades dos reagentes estão na Referência [5].

Figura 5.8-Amostras de PDMSUr-HPW: PUK-67(esquerda), PUK-42(direita)

Fonte: Autoria Própria

Forma de Apresentação das Amostras

As amostras a analisar estão na forma de membranas circulares de diâmetro 3,0cm e com uma densidade de $1,35\text{g/cm}^3$.

5.3.2 Métodos

1) Fluorescência de Raios-X assistida por Luz Síncrotron

Medidas feitas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS)-Campinas-Brasil, linha D09BXRF, cujo arranjo experimental detalha-se a seguir:

Para as medidas por Microfluorescência de Raios-X (μXRF)

- Fonte de Raios-X:** Anel de armazenamento de elétrons com energia de 1,4GeV;
- Fluxo de fótons da fonte:** no intervalo de $3,9 \times 10^{10}$ a $2,3 \times 10^{11}$ fótons/s;
- Feixe policromático de Raios-X com energia máxima de 16 keV;
- Microfeixe de Raios-X com forma elíptica e dimensões $18\text{ }\mu\text{m} \times 9\text{ }\mu\text{m}$;
- Um detector semicondutor de Si (Li), operando em geometria de transmissão de energia dispersiva, marca Canberra modelo SL30165, com resolução de 165eV à 5,9keV ^{[8].[9]},

A análise dos espectros foi realizada utilizando o programa PyMca 4.4 ^[64], baseado em Parâmetros Fundamentais(FP).

Para as medidas por Fluorescência de Raios-X em ângulo de incidência rasante (GIXRF)

- Feixe monocromático de Raios-X com energia fixada em 11 keV, para determinar o Tungstênio;
- Dimensões do feixe de Raios-X: 5,0 mm(horizontal) x 0,1mm(vertical);
- Um detector de transmissão de energia dispersiva de HPGe, esfriado por gás Nitrogênio ^[8].

2) Fluorescência de Raios-X de laboratório-espectrômetro de bancada na modalidade de energia dispersiva (EDXRF)

Medidas feitas no Espectrômetro de Fluorescência de Raios-X, na modalidade de energia dispersiva (EDXRF) Minipal4 da Panalytical, modelo PW4025, tubo de Ródio (Rh), potência 9W; na Central Analítica do Instituto de Química de São Carlos (CAQUI-IQSC-USP). Método de Análise Semiquantitativa por Parâmetros Fundamentais, usando o programa Omniam. O tempo de análise por amostra foi de 500 segundos, em atmosfera de Hélio.

3) Fluorescência de Raios-X de laboratório-espectrômetro portátil na modalidade de energia dispersiva (EDXRF)

As medidas foram feitas usando o espectrômetro XRF portátil modelo X-123 SDD Complete X-Ray Spectrometer da Amptek, composto por: detector de Silício (Si Drift 25 mm² x 500µm / 0,5 mil) Be window / 1.5". Condições da medida: Voltagem 0,4kV, intensidade da corrente no tubo 500 mA (máxima), potência 2,5 W. O tempo de leitura para as amostras foi de 100 s, as quais foram suportadas sobre um anel com película de plástico em atmosfera de Hélio. A análise dos espectros foi realizada utilizando o programa WINAXIL. Essas medidas foram feitas no Instituto de Física de São Paulo (IFUSP), em colaboração com a Dra. Márcia A. Rizzutto.

4) Fluorescência de Raios-X de laboratório-espectrômetro na modalidade de comprimento de onda dispersiva (WDXRF)

Medidas desenvolvidas no espectrômetro WDXRF RIX-3000-Rigaku (Rigaku Journal, 1996), tubo de Ródio (Rh), potência: 3 KW, voltagem 60 KV (máxima), intensidade da corrente no tubo 100 ma (máxima) com cristal analisador de LiF

(220), detector de cintilação (SC), em atmosfera de vácuo, no Laboratório de Fluorescência de Raios-X do Centro de Química e Meio Ambiente (CQMA) do Instituto de Pesquisas em Energia Nuclear (IPEN)-São Paulo, Brasil. O tempo de leitura por amostra foi de 2700 segundos. O cálculo de concentrações foi feito mediante o método de parâmetros fundamentais. Essas medidas foram feitas em colaboração com o Dr. Marcos Scapin.

5) Espectrometria de Emissão Óptica de Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES)

Análises feitas no espectrômetro Spectro-Ciros CCD ICP-AES modelo Arcos, da Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo (CA-IQ-USP). A linha de emissão de Tungstênio selecionada foi 239,709 nm. Foram realizadas 3 leituras por amostra.

6) Ativação por Nêutrons pelo Método Instrumental (INAA)

As medidas por INAA foram desenvolvidas no reator nuclear IEA-R1, tipo piscina, do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN/CNEN-SP). O reator tem como combustível nuclear Urânio enriquecido a 20% no isótopo U^{235} , e como moderador / refrigerador água leve, e opera em potência de até 4,5 MW.

Descrição do arranjo experimental- A instrumentação nuclear utilizada na aquisição dos espectros em energia da radiação γ está constituída por um espectrômetro-gama, o sistema eletrônico e o sistema de aquisição de dados, descritos a seguir: O espectrômetro-gama está constituído por um detector semicondutor coaxial de HPGe de 198cm³ (FWHM = 1,87 keV em 1332keV) modelo ORTEC – GEM – 60195, montado no interior de uma blindagem de Chumbo para minimizar a radiação de fundo do laboratório. A distância entre o feixe de nêutrons e a amostra foi de 4 a 8 cm, e a distância entre a amostra e o detector foi de 12,5 cm, que atenua os efeitos secundários de detecção, como soma e empilhamento, causados pelas transições γ mais intensas. Entre a fonte e o detector não há nenhum tipo de absorvedor, o que minimiza os efeitos de absorção e espalhamento. O sistema de aquisição de dados constitui-se de um amplificador (ORTEC 671), operando em modo de rejeição (pile up) e um analisador multicanal ADCAM (ORTEC 919E), ambos conectados a um microcomputador da linha PC.

Estas leituras foram feitas pela Doutora Cibele Zamboni, no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN).

7) Ablação Laser (LIBS)

Utilizou-se um sistema para análises por LIBS, cujo arranjo experimental foi desenvolvido no Laboratório de Química Analítica do Centro de Energia Nuclear em Agricultura (CENA-USP) [35]. O sistema consiste de um laser pulsado de Nd:YAG (Brilliant, Quantel, França), operando no comprimento de onda fundamental (1064 nm), energia máxima de 365 ± 3 mJ, 5 ns de duração e taxa de repetição de 10 Hz. Os pulsos do laser foram focalizados na superfície da amostra com uma lente convergente plano-convexa de sílica fundida (2,54 cm de diâmetro e distância focal de 20 cm, Newport, EUA). A emissão do plasma foi coletada em um sistema óptico composto por lentes plano convexas convergentes de sílica fundida, com distância focal de 50 e 80 mm (LLA Instruments GmbH, Alemanha), acoplado, com o auxílio de uma fibra óptica (1,5 m, 600 μ m), na fenda de entrada de um espectrômetro com montagem óptica Echelle^[35]. Utilizou-se um espectrômetro ESA 3000 (LLA Instruments GmbH, Alemanha), equipado com óptica Echelle (distância focal de 25 cm e abertura numérica de 1:10) e detecção por um ICCD. O espectrômetro possibilita a aquisição de sinais de emissão na região entre 200 e 780 nm, com resolução ($\lambda/\Delta\lambda$) entre 10000 e 20000. Fixou-se a distância entre a lente e a amostra em 17,5 cm, e cada espectro foi resultante da ablação com 1 pulso de 50 J.cm^{-2} após 2 μ s de atraso e 5 μ s de integração^[35]. A linha de emissão do Tungstênio selecionada foi de 206,200 nm. Estas leituras foram feitas em colaboração com a Doutora Lidianne C. Nunes, do Grupo de Química Analítica do Centro de Energia Nuclear em Agricultura (CENA-USP).

Tabela 5.6- Código das amostras PDMSUr-HPW analisadas

Código da amostra	HPW (%m/m)
PUK-32	25,0
PUK-67	35,0
PUK-30	40,0
PUK-42	50,0
M-1	8,3
M-2	15,3
M-3	35,1
M-4	47,6
M-5	56,0

Fonte: [5] Kelen Menezes Rossi Flores de Aguiar. Ormosils em matriz de hidroxietileno-poli(dimetilsiloxano) obtida via fixação de CO₂: síntese, caracterizações e aplicações. Tese em andamento IQSC-USP. Estas concentrações foram calculadas sem considerar a presença do solvente.

5.4. Determinação Qualitativa e Semiquantitativa

5.4.1. Determinação Qualitativa e Semiquantitativa por Microfluorescência de raios-X (μ XRF) assistida por Radiação Síncrotron

5.4.1.1. Determinação Qualitativa por Microfluorescência de Raios-X (μ XRF) assistida por Radiação Síncrotron

Fizeram-se os mapeamentos na modalidade de varredura em zig-zag, coletando um número de 420 pontos de amostragem (cada ponto é um espectro), com um tempo da análise de 5 segundos por ponto. Os pontos medidos (espectros) estão no formato *.mca*, logo convertidos pelo programa *readcnfmca* ao formato *.prn*, para serem tratados pelo programa PyMCA 4.4 ^[64]. São mostrados os mapeamentos da correlação espacial do Silício (linha Si-K α) e Tungstênio (linha W-L α), com um tamanho de pixel: 26 μ m.

Legenda dos mapeamentos μ XRF da correlação espacial de Silício e Tungstênio

Fonte: Autoria própria

Figura 5.9- Mapeamento μ XRF da correlação espacial do Silício (Si-K α) e Tungstênio (W-L α) nas amostras dos Ormosils de PDMSUr-HPW em função ao teor de HPW: PUK-32:25% HPW (esquerda), PUK-30:40% HPW (centro) e PUK-42:50% HPW (direita)

Fonte: Autoria própria

A Figura 5.9 mostra uma distribuição heterogênea do Tungstênio (região vermelha) nas amostras de PDMSUr-HPW, e um desordenado aumento na região ocupada pelo Tungstênio em função à concentração de HPW, o qual confirma os resultados dos mapeamentos feitos por varredura de emissão de campo FEG / SEM ^[5], mostrados a seguir:

Figura 5.10- Micrografias eletrônicas de varredura obtidas por elétrons secundários da região da fratura das amostras contendo 35, 45 e 55% HPW. A elipse em amarelo mostra os agregados de HPW e a seta a matriz PDMS-Uretana.

Fonte: Adaptado de [5].

Esta heterogeneidade é também confirmada pelos mapeamentos feitos por EDX da amostra PDMSUr-3 (55% HPW) ^[5], para confirmar a composição química dos aglomerados ^[5]:

Figura 5.11- Microanálise por EDX de duas regiões distintas na amostra PDMSUR 3 contendo 55% HPW.

Fonte: Adaptado de [5].

A Figura 5.11 mostra as áreas selecionadas para microanálise na região de fratura da amostra contendo a maior quantidade em %massa de HPW (PDMSUR-3 contendo 55% HPW) ^[5]. As tabelas à direita, nesta figura, mostram as porcentagens atômicas e em massa dos elementos O, Si, W e P. A comparação das concentrações de Tungstênio nas regiões com aglomerados, e entre estes, deixa claro que os aglomerados são majoritariamente feitos da segregação do HPW ^[5]. Portanto, há concordância entre os mapeamentos por μ XRF, FEG/SEM e EDX, que revelam a heterogeneidade na distribuição do W e fornecendo indícios da segregação deste elemento ao longo da profundidade destes materiais, quando a concentração de HPW é próxima a 50% m/m.

A partir dos mapeamentos μ XRF da linha $K\alpha$ do Silício (Si- $K\alpha$) não se pode obter informação sobre a interação deste elemento (proveniente dos Silicatos ou do PDMS) com o Tungstênio (proveniente dos Fosfotungstatos), porque os elétrons envolvidos na emissão da linha XRF Si- $K\alpha$ são os pertencentes às camadas internas. Mas, a partir dos mapeamentos μ XRF da linha $K\beta$ do Silício (Si- $K\beta$), sim se pode, porque as transições eletrônicas envolvidas na emissão desta linha XRF consideram o nível mais externo (Número quântico principal=3) deste elemento [44]. Mostram-se, na figura a seguir, os mapeamentos da correlação espacial por Microfluorescência de Raios-X (μ XRF) do Silício (linha Si- $K\beta$) e Tungstênio (linha W- $L\alpha$):

Figura 5.12- Mapeamento μ XRF da correlação espacial do Silício (Si-K β) e Tungstênio (W-L α) nas amostras dos Ormosils de PDMSUr-HPW em função ao teor de HPW: M-3:35,1% HPW (esquerda), M-4:47,6% HPW (centro) e M-5:56,0% HPW.

Fonte: Autoria própria

Dos mapeamentos da Figura 5.12, vê-se que na medida em que aumenta o teor de HPW durante o preparo das amostras desde 35,1% até 56,0%, a região correspondente ao Silício (região verde) diminui e a correspondente a Silício e Tungstênio (região amarela) aumenta, o que corrobora a hipótese de interação entre o HPW e o PDMS obtida a partir da análise dos espectros de Infravermelho das amostras PDMSUr-HPW, mostrados a seguir:

Figura 13- Espectros de FTMIR/ATR da amostra PDMSUr 3 contendo 35, 45 e 55% de HPW e do HPW puro (ampliados na região de 1100 -700 cm^{-1}) [5].

Fonte: Adaptado de [5].

Com o aumento do teor de HPW, as bandas atribuídas às unidades Keggin se tornam mais intensas e mais largas. Para todos os espectros da Figura 5.13, observou-se mais significativamente um deslocamento ($\Delta\nu \sim 9 \text{ cm}^{-1}$) da banda W=O_d

(984 cm^{-1}) para menores números de onda (975 cm^{-1}) com o aumento do conteúdo de HPW, em relação a este na forma pura ^[5]. Segundo Rossi Flores de Aguiar (2013): “Esse deslocamento pode indicar uma interação do HPW com as regiões de silicato através dos grupos terminais W-O” ^[5]. Além disso, o aumento do teor de HPW (35, 45 e 55%) nas amostras é acompanhado pelo aumento da área da banda em 890 cm^{-1} (9,03; 9,84 e 10,01, respectivamente) ^[5].

Mostra-se a seguir, os mapeamentos μXRF das intensidades de Tungstênio (W) em função do teor de HPW no preparo das amostras (o número de espectros por amostra para a obtenção dos mapeamentos bidimensionais de Tungstênio foi de 420):

Figura 5.14-Mapeamento μXRF das intensidades de Tungstênio (W) nas amostras de Ormosils de PDMSUr em função do teor de HPW: PUK-32:25% HPW (esquerda), PUK-30:40% HPW (centro) e PUK-42:50% HPW (direita)

Fonte: Autoria própria

Da Figura 5.14, vê-se que entre as amostras PUK-32 (25%HPW) e PUK-30 (40%HPW) existe um aumento no número de contagens máximas para o elemento Tungstênio (W) (de 45000 até 55000). Já entre as amostras PUK-30(40%HPW) e PUK-42(50%HPW) existe uma diminuição no número de contagens máximas para o W (de 55000 até 45000). Esta diminuição na contagem pode ser explicada pela segregação do Tungstênio na profundidade, que se manifesta nas amostras de PDMSUr-HPW com um valor nominal de concentração de HPW de cerca de 50% m/m , tal como é mostrado nas Figuras 5.15 e 5.16, nas quais são comparados os mapeamentos FEG-SEM de corte transversal e os mapeamentos bidimensionais por Microfluorescência de Raios-X (μXRF), para as amostras PDMSUr-HPW com concentrações nominais de 45% HPW e 55% HPW:

Figura 5.15- Mapeamentos FEG-SEM (esquerda) e μ XRF do Tungstênio (direita) das amostras PDMSUr com aprox.45% HPW.

Fonte figura esquerda: Adaptado de [5], Fonte figura direita: Autoria própria.

Figura 5.16- Mapeamentos FEG-SEM (esquerda) e μ XRF do Tungstênio (direita) das amostras PDMSUr com aprox.55% HPW.

Fonte figura esquerda: Adaptado de [5], Fonte figura direita: Autoria própria.

Observando os mapeamentos FEG-SEM das Figuras 5.15 e 5.16, vê-se que na faixa de concentrações de HPW [45 % - 55 %] há uma mudança importante na distribuição de agregados de HPW na espessura do material. E examinando os mapeamentos μ XRF correspondentes, percebe-se que há uma diminuição na contagem máxima para o elemento Tungstênio (de 66000, correspondente a uma concentração de HPW de 47,6 %, até 54000, correspondente a uma concentração de HPW de 56%). Se a profundidade alcançada pela análise μ XRF é menor que a profundidade da segregação do Tungstênio (W) nas amostras de PDMSUr-HPW, o valor de Tungstênio determinado por este método experimentará uma queda, o qual é observado nos mapeamentos e na determinação semiquantitativa por Parâmetros Fundamentais. Cabe destacar que esta segregação no nível da profundidade é importante, nas amostras com concentração de HPW de cerca de 50%; em concentrações menores, a segregação no nível superficial é

predominante, como se pode ver nas Figuras 5.17 e 5.18 na comparação dos mapeamentos por MEV ^[5] e por μ XRF, para as amostras PDMSUr-HPW com aproximadamente o mesmo teor de HPW.

Figura 5.17- Mapeamentos MEV (esquerda) e μ XRF(direita) das amostras PDMSUr com aprox.25% HPW.

Fonte figura esquerda: Adaptado de [5], Fonte figura direita: Autoria própria.

Figura 5.18- Mapeamentos MEV (esquerda) e μ XRF (direita) das amostras PDMSUr com 40% HPW.

Fonte figura esquerda: Adaptado de [5], Fonte figura direita: Autoria própria.

Da comparação das Figuras 5.17 e 5.18, vê-se que na concentração de 25% HPW há uma menor contagem máxima de Tungstênio no mapeamento μ XRF (45000), e uma menor segregação superficial de HPW no mapeamento MEV, e, que na concentração de 40% HPW, há uma maior contagem máxima de Tungstênio no mapeamento μ XRF (55000) e uma maior segregação superficial de HPW no mapeamento MEV. Destes resultados, pode-se estabelecer uma relação direta entre a

concentração de HPW nas amostras de PDMSUr-HPW, e a segregação superficial nessa faixa de concentração [25% - 40%] do Ácido Fosfotúngstico (HPW). Essa segregação superficial foi confirmada mediante um teste baseado em Fluorescência de Raios-X em Ângulo rasante (GIXRF) assistida por Radiação Síncrotron, para avaliar a intensidade de Tungstênio nos ângulos do feixe incidente $0,05^\circ$, $0,1^\circ$, $0,15^\circ$ e $0,20^\circ$, para a amostra PDMSUr-HPW M-1 (8,30% HPW), cujos resultados são mostrados no gráfico a seguir:

Figura 5.19- Intensidade GIXRF Normalizada de Tungstênio vs. Ângulo de Incidência-Amostra M-1

Fonte: Autoria própria

A Figura 5.19 revela que no menor ângulo incidente ($0,05^\circ$), a Intensidade normalizada do W é máxima, e na medida em que o ângulo de incidência aumenta, a intensidade cai notavelmente. Pode-se inferir então que existe segregação superficial de Tungstênio (W) na amostra M1. A partir desta figura e das Figuras 5.17 e 5.18, confirma-se a segregação superficial de W nas amostras de PDMSUr -HPW.

5.4.1.2. Determinação Semiquantitativa por Microfluorescência de raios-X (μ XRF) assistida por Radiação Síncrotron: Mapeamentos das frações mássicas

Mostram-se das figuras 5.20 a 5.27 a seguir os mapeamentos μ XRF das frações mássicas do Tungstênio (linha W-L α), tratados com o programa Pymca4.4 para as amostras de PDMSUr contendo Fosfotungstatos.

Figura 5.20- Mapeamento μ XRF das frações mássicas do Tungstênio para a amostra PUK-32.

Fonte: Autoria própria

Figura 5.21- Mapeamento μ XRF das frações mássicas do Tungstênio para a amostra PUK-30.

Fonte: Autoria própria

Figura 5.22- Mapeamento μ XRF das frações mássicas do Tungstênio para a amostra PUK-42.

Fonte: Autoria própria

Figura 5.23- Mapeamento μ XRF das frações mássicas do Tungstênio para a amostra M-1.

Fonte: Autoria própria

Figura 5.24- Mapeamento μ XRF das frações mássicas do Tungstênio para a amostra M-2.

Fonte: Autoria própria

Figura 5.25- Mapeamento μ XRF das frações mássicas do Tungstênio para a amostra M-3.

Fonte: Autoria própria

Figura 5.26- Mapeamento μ XRF das frações mássicas do Tungstênio para a amostra M-4.

Fonte: Autoria própria

Figura 5.27- Mapeamento μ XRF das frações mássicas do Tungstênio para a amostra M-5.

Fonte: Autoria própria

Das Figuras 5.20-5.27, que ilustram os mapeamentos μ XRF de Tungstênio, revelam que na medida em que aumenta a concentração de Tungstênio (W), aumenta também o grau de heterogeneidade na distribuição deste elemento nas amostras de PDMSUr-HPW. Isto se deduz, observando os mapeamentos μ XRF das amostras que possuem o menor conteúdo ($< 40\%$ m/m de HPW) de W (PUK-32, M1, M2, M3), quando comparadas às amostras com maior conteúdo ($\geq 40\%$ m/m de HPW) de W (PUK-30, PUK-42, M4 e M5). O aumento na heterogeneidade de Tungstênio pode ser explicado pela existência da segregação deste elemento na profundidade destes materiais, quando o teor de HPW é acrescentado por acima de 40%.

5.4.1.3. Determinação Semiquantitativa por Microfluorescência de Raios-X (μ XRF) assistida por Radiação Síncrotron: Análise Semiquantitativa por Parâmetros Fundamentais (FP)

Mostra-se a continuação os resultados obtidos para as amostras de ormosils de PDMSUr-HPW, utilizando o programa Pymca 4.4 ^[64], considerando os fatores geométricos e instrumentais correspondentes à linha D09B-XRF do LNLS-Campinas-Brasil ^{[8], [9]}. O número de espectros avaliados por amostra, para o cálculo das concentrações de Tungstênio, foi de 420. Neste caso, em especial, foi necessário usar um arranjo de filtros, que consistiu em seis conjuntos acoplados, cada um deles contendo oito folhas de Alumínio puro com uma espessura de 15 μ m. Foi necessário colocar este arranjo de filtros antes do detector, para evitar a saturação deste devido à alta concentração de Tungstênio (W) nas amostras e também para minimizar o tempo morto nas medidas.

Na Tabela 5.7 mostram-se os parâmetros instrumentais da linha D09-XRF no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) durante as medidas por Microfluorescência de Raios-X (μ XRF) para as amostras de Ormosils de PDMSUr-HPW:

Tabela 5.7- Parâmetros Instrumentais para atenuação na linha D09B-XRF.

Dispositivo	Material	Densidade (g.cm ⁻³)	Espessura (cm)
Filtro Feixe Incidente	Ar	0,0012	3,14
Filtro Feixe Incidente	Ar	0,0012	19
Filtro Feixe Incidente	Silício	2,33	1,0 .10 ⁻⁶
Filtro Feixe Incidente	Berílio	1,85	0.0008
Filtro Feixe fluorescente	Alumínio	2,72	0.012
Filtro Feixe fluorescente	Ouro	19,7	1,0 .10 ⁻⁷
Detector	Silício	2,33	0.3
Densidade da Matriz	PDMSUr	1,52	0,15

Fonte: Autoria própria

Na Tabela 5.8 são mostradas as concentrações de Tungstênio calculadas pelo programa PyMCA 4.4, considerando os parâmetros fundamentais mostrados na Tabela 5.7; o número de pontos analisados foi de 420:

Tabela 5.8- Resultados para Tungstênio usando o programa PyMca para as amostras PDMSUr-HPW.

Amostra	[HPW] (%m/m) na preparação*	[W]±Desvio padrão (%m/m) μXRF PyMcA
PUK-32	25,0	33,2 ±9,6
PUK-30	40,0	38,4 ±10,9
PUK-42	50,0	40,7 ±13,0
M1	8,3	9,3 ±2,3
M2	15,3	23,0 ±6,6
M3	35,1	37,7±7,4
M4	47,5	40,4±11,5
M5	55,9	9,3 ±2,3

Fonte: Autoria própria. *O cálculo do valor de HPW na preparação foi baseado considerando a eliminação do solvente. O intervalo de confiança foi de 95%.

Desta tabela, vê-se que há correspondência entre o aumento nas concentrações de HPW no preparo da amostra e o aumento nas concentrações de Tungstênio obtidas pelo programa PyMCA, até um valor de concentração nominal de HPW ao redor de 35% (correspondente à amostra M-3). Em concentrações de HPW próximas de 50%, percebe-se uma diminuição significativa na concentração de Tungstênio calculada por Parâmetros Fundamentais. Estes resultados fornecem indícios da segregação do Tungstênio ao longo da profundidade destes materiais em teores de HPW≈50%/m.

5.4.2.Determinação Semiquantitativa por Fluorescência de Raios-X, espectrômetro de bancada na modalidade de energia dispersiva (EDXRF)

São mostrados os picos de XRF do Tungstênio obtidas pelo programa Omniam, baseado em Parâmetros Fundamentais (FP). Foram realizadas 10 leituras por amostra.

Figura 5.28- Espectros EDXRF de Tungstênio (linha W-Lα) das amostras PDMSUr-HPW.

Fonte: Autoria própria

Mostra-se a seguir, a integração dos picos (10 resultados por pico) de Tungstênio da Figura 5.28 utilizando o programa Origin versão 6.0. Os limites de integração (em unidades de energia) foram de 8,1 e 8,7 keV:

Figura 5.29- Áreas dos picos de Tungstênio nas amostras PDMSUr-HPW.

Fonte: Autoria própria

Tabela 5.9- Resultados para Tungstênio usando o espectrômetro EDXRF de bancada Minipal 4 da Panalytical, mediante o programa Omnia para as amostras PDMSUr+HPW

Amostra	[HPW] (%) na preparação*	[W] $\pm$ Desvio padrão (%) EDXRF Panalytical
PUK-32	25,0	31,2 $\pm$ 0,1
PUK-67	35,0	36,3 $\pm$ 0,7
PUK-30	40,0	40,0 $\pm$ 0,2
PUK-42	50,0	40,4 $\pm$ 1,1
M1	8,3	8,5 $\pm$ 0,1
M2	15,3	20,3 $\pm$ 0,9
M3	35,1	34,9 $\pm$ 0,2
M4	47,5	42,9 $\pm$ 0,5
M5	55,9	33,6 $\pm$ 0,5

Fonte: Autoria própria. *O cálculo do valor de HPW na preparação foi baseado considerando a eliminação do solvente. O intervalo de confiança foi de 95%.

Destes resultados, observa-se que a amostra PUK-42 experimenta uma queda em sua concentração de Tungstênio calculada, manifestando uma tendência diferente das demais amostras.

5.4.3. Determinação Semiquantitativa por Fluorescência de raios-X-Espectrômetro portátil na modalidade de Energia Dispersiva (EDXRF)

Mostra-se na Figura 5.30 a razão das intensidades XRF de Tungstênio, normalizadas pela intensidade da amostra PUK-32, obtidas no espectrômetro EDXRF portátil X-123 SDD Complete X-Ray Spectrometer da Amptek(2 resultados por pico).

Figura 5.30- Resultados de Tungstênio para as amostras PDMSUr-HPW (os resultados foram normalizados em função da amostra PUK-32)

Fonte: Imagem fornecida pela Dra. Cibele Zamboni (IPEN)

Para este caso, foi desenvolvida uma análise semiquantitativa, para se obter uma razão nas intensidades de Tungstênio nas amostras PDMSUr-HPW (duas leituras por amostra).

Tabela 5.10- Razões das Intensidades XRF de Tungstênio normalizadas obtidas pelo espectrômetro EDXRF portátil da Amptek para as amostras PDMSUr-HPW.

Amostra	[HPW] (%) na preparação*	Intensidade normalizada do W Valor esperado	Intensidade normalizada do W Valor experimental 1	Intensidade normalizada do W Valor experimental 2
PUK-32	25,0	1,00	1,00	1,00
PUK-67	35,0	1,40	1,47	1,31
PUK-30	40,0	1,60	1,34	1,28
PUK-42	50,0	2,00	1,48	1,46
M1	8,3	0,33	0,67	0,69
M2	15,3	0,61	0,84	0,82
M3	35,1	1,40	1,50	1,47
M4	47,5	1,90	1,63	1,57
M5	55,9	2,24	1,31	1,33

Fonte: Autoria própria. *O cálculo do valor de HPW na preparação foi baseado considerando a eliminação do solvente.
As intensidades XRF normalizadas foram referenciadas à amostra PUK-32(25%HPW)

Da Tabela 5.10, quando se compara os valores esperados com os valores experimentais para as intensidades normalizadas para o Tungstênio, observa-se concordância até concentrações de HPW próximas a 35% (correspondentes às amostras PUK-67 e M-3). Já para maiores valores de concentração de HPW (correspondentes às amostras PUK-30, PUK-42, M-4 e M-5), percebe-se uma queda nos valores experimentais. A partir destas observações e do comentado das Tabelas 5.8 e 5.9, pode-se deduzir que em concentrações de HPW na faixa de 40-56%*m/m* a segregação de Tungstênio (na forma de Fosfotungstatos) na profundidade destes materiais é significativa.

5.4.4. Determinação Semiquantitativa por Fluorescência de Raios-X-espectrômetro na modalidade de comprimento de onda dispersiva (WDXRF)

Mostram-se nas Figuras 5.31 e 5.32, os resultados das determinações qualitativas e semiquantitativas de Tungstênio (posição da linha W-L α : 43°) feitas por Fluorescência de Raios-X na modalidade de comprimento de onda dispersiva (WDXRF) para as amostras PUK-32, PUK-67 e PUK-42:

Figura 5.31- Espectros de Tungstênio (linha W-L α) para as amostras PDMSUr-HPW: PUK-32, PUK-67, PUK-42 por WDXRF.

Fonte: Autoria própria

Para a determinação semiquantitativa fez-se a integração dos picos de Tungstênio ilustrados na Figura 5.31, usando o programa Origin versão 6.0. Os limites de integração (em unidades do ângulo 2θ) foram 42° e 44° (três leituras por amostra).

Figura 5.32- Áreas dos picos de Tungstênio(W) obtidas por WDXRF para as amostras PUK-32, PUK-67, PUK-42.

Fonte: Autoria própria

Mostra-se a seguir, os resultados obtidos (número de leituras por amostra=3):

Tabela 5.11- Resultados para Tungstênio usando o espectrômetro WDXRF RIX 3000 da Rigaku para as amostras PDMSUr-HPW.

Amostra	[HPW] (%) na preparação*	[W]±Desvio padrão (%) WDXRF Rigaku
PUK-32	25,0	29,5 ±0,8
PUK-67	35,0	38,2 ±0,2
PUK-42	50,0	39,4 ±1,1

Fonte: Autoria própria. *O cálculo do valor de HPW na preparação foi baseado considerando a eliminação do solvente. O intervalo de confiança foi de 95%.

Dos resultados WDXRF, vê-se que a amostra PUK-42 apresenta uma queda em sua concentração calculada, confirmando o observado nos resultados por EDXRF.

5.4.5. Determinação Qualitativa e Semiquantitativa por Ablação Laser (LIBS)

5.4.5.1. Determinação Qualitativa por LIBS

Fizeram-se as seguintes sequências (por filas e colunas) de análise pontual por LIBS da amostra PUK-67 (35% m/m HPW), selecionando a linha de emissão de Tungstênio 239,708 nm, um pulso laser por ponto analisado, sendo a energia do laser 365 mJ (cinco leituras por ponto de amostragem):

Figura 5.33- Sequência de varredura linear por LIBS da amostra PUK-67.

Fonte: Autoria própria

A distância entre os pontos que pertencem a uma mesma fila é de 1 mm, e entre os pontos que pertencem a uma mesma coluna é de 2 mm. A seguir mostram-se os espectros de Tungstênio correspondentes às filas (da 1 até a 4) e às colunas (da 1 até a 4):

Figura 5.34- Espectros LIBS (Filas: 1, 2, 3, 4) do Tungstênio da amostra PUK-67.

Fonte: Autoria própria

Figura 5.35- Espectros LIBS (Colunas: 1, 2, 3, 4) do Tungstênio da amostra PUK-67.

Fonte: Autoria própria

Das Figuras 5.34 e 5.35, que ilustram os resultados das análises por LIBS, observa-se que nos pontos que pertencem a uma mesma fila ou coluna, exibem importantes diferenças na intensidade de emissão de Tungstênio e que não é possível estabelecer um padrão repetitivo na distribuição em suas intensidades, já seja por filas ou colunas, segundo a sequência de pontos analisados, o que fornece indícios da heterogeneidade de Tungstênio nesta amostra.

5.4.5.2. Determinação Semiquantitativa por LIBS

Segundo as sequências de análise pontual da amostra PUK-67 mostrada na Figura 5.33, fez-se a integração dos picos ilustrados nas Figuras 5.34 e 5.35 utilizando o programa Origin versão 6.0, para obter as áreas correspondentes, com o intuito de ter uma noção da distribuição das concentrações de Tungstênio nos pontos analisados por LIBS. Os limites de integração (em unidades de comprimento de onda) dos picos de Tungstênio (W) foram 239,553 nm e 239,837 nm. Nas figuras 5.36 e 5.37 a seguir são ilustradas as áreas dos picos de W nas filas e colunas respectivamente (cinco leituras por ponto de amostragem):

Figura 5.36- Áreas correspondentes aos picos de Tungstênio analisados por LIBS (Filas: 1, 2, 3, 4) na amostra PUK-67.

Fonte: Autoria própria

Figura 5.37- Áreas correspondentes aos picos de Tungstênio analisados por LIBS (Colunas: 1, 2, 3, 4) na amostra PUK-67.

Fonte: Autoria própria

A partir das Figuras 5.34, 5.35, 5.36 e 5.37, pode-se inferir um importante grau de heterogeneidade (ao nível milimétrico) na distribuição das concentrações de Tungstênio neste material. Destes resultados, pode-se fazer uma hipótese sobre a distribuição de Tungstênio (presente como Fosfotungstatos) nas matrizes de PDMSUr⁴⁵.

Figura 5.38- Hipótese da distribuição de Tungstênio nas matrizes de (PDMSUr).

Fonte: Autoria própria

⁴⁵ As diferenças nas intensidades de Tungstênio revela a heterogeneidade da distribuição deste elemento nestes materiais. A possibilidade de acumulação do material, produto das ablações sucessivas, é minimizada, pois os pulsos de laser são de curta duração.

5.5. Determinação Quantitativa

5.5.1. Espectroscopia Óptica de Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES)

A seguir mostra-se o procedimento para a digestão multiácida das membranas **PDMSUr-HPW** para leituras por ICP-OES:

Figura 5.39- Etapas na digestão das amostras PDMSUr-HPW para as leituras por ICP- OES.

Fonte: Autoria própria

Figura 5.40- Espectros de Tungstênio(W) para as amostras PDMSUr-HPW: PUK-32, PUK-67, PUK-30 PUK-42 por ICP-OES.

Fonte: Imagem adaptada da figura fornecida pela Central Analítica IQ-USP

Na sequência mostram-se as concentrações de Tungstênio obtidas (número de leituras por amostra=3):

Tabela 5.12- Resultados para Tungstênio por ICP-OES para as amostras PDMSUr-HPW.

Amostra	ICP-OES [W] ±Desvio padrão (%)
PUK-32	34,4 ±0,2
PUK-67	39,6 ±0,3
PUK-30	42,0 ±1,2
PUK-42	48,1 ±0,3

Fonte: Autoria própria

Os resultados por ICP-OES revelam uma tendência crescente na concentração de Tungstênio nas amostras analisadas (da amostra PUK-32 à amostra PUK-42), manifestando uma tendência diferente aos resultados obtidos pelos métodos XRF (EDXRF, WDXRF).

5.5.2. Ativação por Nêutrons (INAA)

A reação nuclear que acontece para o Tungstênio está ilustrada a seguir:

Os nêutrons utilizados durante as medidas por INAA foram nêutrons térmicos, sendo seu fluxo no reator de $1,76 \times 10^{12}$ nêutrons.cm⁻².s⁻¹. O tempo de irradiação foi de 30 segundos e o tempo de decaimento foi de 2 horas. Para estas análises foram usadas entre 2 e 3 miligramas de amostra.

Figura 5.41- Espectros INAA do Tungstênio nas amostras PDMSUr-HPW: PUK-32, PUK-67, PUK-42 (esquerda) e M-1,M-2,M-3,M-4, M-5 (direita).

Mostram-se a seguir os resultados obtidos por INAA (duas leituras por amostra)

Tabela 5.13- Resultados para Tungstênio por INAA para as amostras PDMSUr-HPW.

Amostra	INAA [W]±Desvio padrão (%)	Amostra	INAA [W]±Desvio padrão (%)
PUK-32	35,3 ±1,8	M-1	8,6 ±3,3
PUK-67	39,6 ±2,0	M-2	18,2 ±0,9
PUK-30	41,9 ±2,0	M-3	30,5 ±1,5
PUK-42	47,2 ±2,5	M-4	38,7 ±2,0
		M-5	44,7 ±2,3

Fonte: Autoria própria

Os resultados por INAA revelam uma tendência crescente da %W nas amostras analisadas da amostra PUK-32 à amostra PUK-42 (como no caso dos resultados por ICP-OES), e da amostra M-1 à amostra M-5. Para INAA e ICP-OES não existe o efeito de segregação na profundidade, diferentemente do que acontece nos métodos XRF.

5.6. Estudo Comparativo

5.6.1. Estudo Comparativo de Tungstênio por XRF

Mostram-se os resultados de Tungstênio obtidos pelos diferentes métodos XRF (EDXRF, μ XRF, WDXRF) para as amostras de PDMSUr contendo HPW:

Tabela 5.14- Quadro Comparativo de resultados XRF (EDXRF, μ XRF, WDXRF) para Tungstênio, nas amostras PDMSUr-HPW.

Amostra	[HPW] (%) na preparação*	[W] (% m/m) Nominal**	[W] (% m/m) μ XRF PyMcA	[W] (% m/m) EDXRF Panalytical	[W] (% m/m) WDXRF Rigaku
PUK-32	25,0	24,7	33,2 ±9,6	31,2 ±0,1	29,5 ±0,8
PUK-67	35,0	29,9	NQ	36,3 ±0,7	38,2 ±0,2
PUK-30	40,0	35,0	38,4 ±10,9	40,0 ±0,2	NQ
PUK-42	50,0	41,8	40,7 ±13,0	40,4 ±1,1	39,4 ±1,1
M-1	8,3	8,9	9,3 ±2,3	8,5 ±0,1	NQ
M-2	15,3	18,4	23,0 ±6,6	20,3 ±0,9	NQ
M-3	35,1	31,7	37,7±7,4	34,9±0,2	NQ
M-4	47,5	40,2	40,4±11,5	42,9±0,5	NQ
M-5	55,9	46,1	9,3 ±2,3	33,6±0,5	NQ

Fonte: Autoria própria. *O cálculo do valor de HPW na preparação foi baseado considerando a eliminação do solvente.

**O valor de %W na preparação foi calculado a partir de todos os reagentes químicos usados. NQ: não analisado

Neste quadro comparativo vê-se que nos resultados obtidos por XRF, EDXRF (Panalytical), μ XRF (LNLS) e WDXRF (Rigaku), que até uma concentração nominal de HPW entre 40% e 50% (amostras PUK-30, M4), existe um correspondente aumento na concentração de Tungstênio calculada, mas para as amostras com concentração nominal de HPW > 50% (amostras PUK-42, M5) a concentração calculada experimentalmente apresenta uma queda. Este fato confirma aquilo que foi observado nos mapeamentos por Microfluorescência de Raios-X(μ XRF) e MEV (Figuras 5.15, 5.16, 5.17 e 5.18): que em concentrações de HPW > 50 %, a segregação do Tungstênio na profundidade destes materiais é significativa.

5.6.2. Estudo Comparativo de Tungstênio por EDXRF, μ XRF, INAA e ICP-OES nas amostras PUK-32, PUK-30, PUK-42

É mostrado a seguir, um quadro comparativo das concentrações de Tungstênio obtidas por EDXRF, μ XRF, INAA e ICP-OES para as amostras PUK-32, PUK-30, PUK-42. Para o teste de exatidão foi considerado como valor de referência os resultados obtidos por ICP-OES. Para a estimativa da precisão foi utilizado o teste de repetibilidade relativa de Horrat.

Tabela 5.15- Comparação de resultados para Tungstênio obtidos por EDXRF, μ XRF, INAA e ICP-OES.

Amostra	EDXRF [W] (% m/m)	μ XRF [W] (% m/m)	INAA [W] (% m/m)	ICP-OES [W] (% m/m)
PUK-32	31,2 $\pm$ 0,1	33,2 $\pm$ 9,6	35,3 $\pm$ 1,8	34,4 $\pm$ 0,2
PUK-67	36,3 $\pm$ 0,7	NQ	39,6 $\pm$ 2,0	39,6 $\pm$ 0,3
PUK-30	40,0 $\pm$ 0,2	38,4 $\pm$ 11,0	41,9 $\pm$ 2,0	42,0 $\pm$ 1,2
PUK-42	40,4 $\pm$ 1,1	40,7 $\pm$ 13,0	47,2 $\pm$ 2,5	48,1 $\pm$ 0,3

Fonte: Autoria própria
NQ: Não foi analisado.

Tabela 5.16- Teste de Exatidão Relativa para Tungstênio

Amostra	Exatidão Relativa (Er) EDXRF [W] (%)	Exatidão Relativa (Er) μ XRF [W] (%)	Exatidão Relativa (Er) INAA [W] (%)
PUK-32	-9,3	-3,5	-2,6
PUK-67	-8,3	“-----“	0,0
PUK-30	-4,8	-8,6	-0,2
PUK-42	-16,0	-15,4	-1,9

Fonte: Autoria própria

Tabela 5.17- Repetibilidade Relativa para Tungstênio por EDXRF, μ XRF, INAA e ICP-OES.

Amostra	CV-EDXRF [W] (%)	CV- μ XRF [W] (%)	CV- INAA [W] (%)	CV-ICPOES [W] (%)
PUK-32	0,3	29,0	5,1	0,3
PUK-67	1,9	“-----“	5,1	0,8
PUK-30	2,0	28,6	4,8	2,9
PUK-42	2,7	31,9	5,3	0,6

Fonte: Autoria própria

Tabela 5.18- Teste de Repetibilidade Relativa para Tungstênio por EDXRF, μ XRF, INAA e ICP-OES

Amostra	RSDH	CV-EDXRF/ RSDH (%)	CV- μ XRF/ RSDH (%)	CV-INAA / RSDH (%)	CV-ICPOES / RSDH (%)	Parâmetro Horrat esperado
PUK-32	2,4	0,1	12,1	2,1	0,2	2,0
PUK-67	2,3	0,8	“-----“	2,2	0,3	2,0
PUK-30	2,3	0,9	12,4	2,9	1,3	2,0
PUK-42	2,2	1,2	14,5	2,4	0,3	2,0

Fonte: Autoria própria

O teste de exatidão para o elemento Tungstênio (W) que avaliou os métodos EDXRF, μ XRF e INAA, revelou valores menores de 20% para as amostras analisadas, pelo que a exatidão na determinação deste elemento por estes métodos pode ser considerada apropriada. Para a amostra PUK-42 os métodos XRF, a diferença do método INAA, apresentam valores maiores que 10%. Isto pode ser justificado pela segregação do W na profundidade dessa amostra, que causa que as concentrações de W calculadas pelos métodos XRF sejam inferiores aos valores obtidos por ICP-OES e INAA.

O teste de repetibilidade relativa de Horrat para o Tungstênio (W) mostrou que os métodos EDXRF e INAA apresentaram valores estimados de precisão menores que o valor esperado (2,0). Para o caso do método μ XRF, o teste de Horrat mostrou valores superiores ao valor esperado para todas as amostras avaliadas, o que pode ser explicado pela heterogeneidade da distribuição do W ao nível micrométrico nesses materiais.

A seguir são comparadas graficamente as concentrações nominais de Tungstênio com as experimentais obtidas pelos métodos ICP-OES, INAA, EDXRF e μ XRF para estes materiais:

Figura 5.42- Concentrações de Tungstênio Teóricas e Experimentais nas amostras PUK-32, PUK-67, PUK-30, PUK-42.

Fonte: Autoria própria

Da Figura 5.42, observa-se que a concentração de Tungstênio, determinada pelos métodos de análise por fluorescência de Raios-X (XRF), experimentam uma queda na medida em que a concentração nominal deste elemento está na faixa de 40-50%, enquanto que os resultados obtidos por INAA e por ICP-OES seguem uma mesma tendência crescente. Na sequência, apresenta-se um diagrama de fluxo para determinar se existem diferenças significativas entre os diferentes métodos de análise utilizados.

Figura 5.43- Testes estatísticos aplicados aos métodos de análise.

Fonte: Autoria própria

Mostra-se um resumo dos resultados de diferenças significativas entre os métodos de análise aplicados para as amostras PUK-32, PUK-67, PUK-30, PUK-42:

Amostra PUK-32	W	Métodos	μXRF	EDXRF	INAA	ICPOES
	PUK-32	μXRF	".."	Sim	Não	Sim
	PUK-32	EDXRF	Sim	".."	Sim	Não
	PUK-32	INAA	Não	Sim	".."	Não
	PUK-32	ICPOES	Sim	Não	Não	".."

Amostra PUK-67	W	Métodos	μXRF	EDXRF	INAA	ICPOES
	PUK-67	μXRF	".."	Sim	Não	Sim
	PUK-67	EDXRF	Sim	".."	Sim	Sim
	PUK-67	INAA	Não	Sim	".."	Não
	PUK-67	ICPOES	Sim	Sim	Não	".."

Amostra PUK-30	W	Métodos	μXRF	EDXRF	INAA	ICPOES
	PUK-30	μXRF	".."	Sim	Não	Sim
	PUK-30	EDXRF	Sim	".."	Sim	Sim
	PUK-30	INAA	Não	Sim	".."	Não
	PUK-30	ICPOES	Sim	Sim	Não	".."

Amostra PUK-42	W	Métodos	μXRF	EDXRF	INAA	ICPOES
	PUK-42	μXRF	".."	Sim	Não	Sim
	PUK-42	EDXRF	Sim	".."	Sim	Não
	PUK-42	INAA	Não	Sim	".."	Não
	PUK-42	ICPOES	Sim	Não	Não	".."

A partir dos valores correspondentes aos métodos de análise aplicados, que não apresentaram diferenças significativas, foi aplicado o teste de ANOVA e a seguir são mostradas as concentrações de Tungstênio obtidas por ditos métodos:

Tabela 5.19- Resultados para as concentrações de Tungstênio (W).

Amostra	[W] (%m/m)	Coefficiente de Variação CV(%)
PUK-32	33,7 ±2,1	6,2%
PUK-67	39,6 ±1,3	3,3%
PUK-30	42,2 ±1,4	3,2%
PUK-42	47,8 ±1,7	3,6%

Fonte: Autoria própria

5.6.3. Estudo Comparativo de Tungstênio por EDXRF, μ XRF, INAA nas amostras M-1, M-2, M-3, M-4, M-5

É mostrado a seguir um quadro comparativo das concentrações de Tungstênio obtidas por EDXRF, μ XRF e INAA para as amostras M-1, M-2, M-3, M-4 e M-5.

Tabela 5.20- Comparação de resultados para Tungstênio obtidos por EDXRF, μ XRF, INAA.

Amostra	EDXRF [W] (%m/m)	μ XRF [W] (%m/m)	INAA [W] (%m/m)
M-1	8,5 $\pm$ 0,1	9,3 $\pm$ 2,3	8,6 $\pm$ 3,3
M-2	20,3 $\pm$ 0,9	23,0 $\pm$ 6,6	18,2 $\pm$ 0,9
M-3	34,9 $\pm$ 0,2	37,7 $\pm$ 7,4	30,5 $\pm$ 1,5
M-4	42,9 $\pm$ 0,5	40,4 $\pm$ 11,5	38,7 $\pm$ 2,0
M-5	33,6 $\pm$ 0,5	19,3 $\pm$ 6,2	44,7 $\pm$ 2,3

Fonte: Autoria própria

Para o teste de exatidão foi considerado como valor de referência os resultados obtidos por INAA. Para a estimativa da precisão foi utilizado o teste de repetibilidade relativa de Horrat.

Tabela 5.21- Teste de Exatidão Relativa para Tungstênio

Amostra	Exatidão Relativa (Er) EDXRF [W] (%)	Exatidão Relativa (Er) μ XRF [W] (%)
M-1	-1,2	8,1
M-2	11,5	26,4
M-3	14,4	23,6
M-4	10,9	4,4
M-5	-24,8	-56,8

Fonte: Autoria própria

Tabela 5.22- Repetibilidade Relativa para Tungstênio por EDXRF, μ XRF e INAA

Amostra	CV-EDXRF [W] (%)	CV- μ XRF [W] (%)	CV- INAA [W] (%)
M-1	1,2	24,7	38,4
M-2	4,4	28,7	4,9
M-3	0,6	19,6	4,9
M-4	1,2	28,5	5,2
M-5	1,5	32,1	5,1

Fonte: Autoria própria

Tabela 5.23- Teste de Repetibilidade Relativa para Tungstênio por EDXRF, μ XRF e INAA

Amostra	RSDH	CV-EDXRF/ RSDH (%)	CV-μXRF/ RSDH (%)	CV-INAA / RSDH (%)	Parâmetro Horrat esperado
M-1	2,9	0,4	8,5	13,2	2,0
M-2	2,6	1,7	11,0	1,9	2,0
M-3	2,4	0,3	8,2	2,0	2,0
M-4	2,3	0,5	12,4	2,3	2,0
M-5	2,3	0,7	14,0	2,2	2,0

Fonte: Autoria própria

O teste de exatidão para o elemento Tungstênio (W), que avaliou os métodos EDXRF, μ XRF (referenciados aos resultados do método INAA), revelou para o método EDXRF valores menores de 20% para as amostras M-1, M-2, M-3 e M-4, pelo que a exatidão na determinação deste elemento pode ser considerada apropriada. Para o método μ XRF o teste de exatidão não mostrou uma tendência clara, porque para as amostras M-1 e M-4 apresentou valores inferiores que 10% e para as amostras M2 e M3 mostrou valores superiores a 20%. Desta tendência irregular, pode-se inferir um importante grau de heterogeneidade na distribuição de W nestes materiais. Para a amostra M-5 os métodos XRF (EDXRF, μ XRF) apresentaram valores maiores que 20%, mostrando a mesma tendência que os resultados correspondentes à amostra PUK-42, mencionada anteriormente: que quando a concentração nominal de HPW na amostra está próxima de 50%, a segregação do W na profundidade é importante, pelo que as concentrações de W calculadas pelos métodos XRF são inferiores aos valores obtidos pelos métodos de análise bulk como ICP-OES e INAA.

O teste de repetibilidade relativa de Horrat para o Tungstênio (W), para o método EDXRF, apresentou valores estimados de precisão menores do que o valor esperado (2,0). Para o caso do método μ XRF, o teste de Horrat mostrou valores superiores ao valor esperado para todas as amostras avaliadas, o que pode ser explicado pela heterogeneidade da distribuição do W ao nível micrométrico nesses materiais, e porque foi feita uma medida por ponto de amostragem. Para o método INAA, os valores estimados da repetibilidade relativa apresentaram para as amostras M-2, M-3, M-4 e M-5, próximos ao valor esperado; mas considerando que foram feitas duas repetições por medida, demonstra a capacidade deste método de análise. Para a amostra M-1, o método INAA apresentou um valor diferente (13,2) do valor esperado (2,0),

provavelmente pela heterogeneidade de W na região específica que foi analisada por este método.

Na sequência é mostrado o gráfico comparativo das concentrações nominais de Tungstênio (W) e as experimentais, calculadas por EDXRF, μ XRF e INAA para as amostras M-1, M-2, M-3, M-4 e M-5:

Figura 5.44- Concentrações de Tungstênio Teóricas e Experimentais nas amostras M-1, M-2, M-3, M-4, M-5.

Fonte: Autoria própria

A Figura 5.44 revela a convergência entre os valores nominais e os calculados por INAA para todas as amostras analisadas. Referentes aos métodos XRF existe também convergência com os valores nominais nas amostras analisadas, exceto a amostra M-5.

5.7. Discussão de Resultados

1. Dos mapeamentos μ XRF da correlação espacial do Silício (Si) e Tungstênio (W), ilustrados nas Figuras 5.9 e 5.12 e das imagens FEG-SEM^[5] e EDX^[5] (Figuras 5.10 e 5.11 respectivamente), pode-se deduzir um importante grau de heterogeneidade na distribuição do W nestes materiais.
2. Das Figuras 5.15, 5.16, 5.17 e 5.18, pode-se deduzir que nas amostras de PDMSUr-HPW existe segregação superficial (para concentrações nominais de HPW<50%) e na profundidade (para concentrações nominais de HPW>50%). O caso da segregação da profundidade foi ilustrado nas imagens FEG-SEM (Figura

5.10), na análise por EDX (Figura 5.11) e no comparativo das imagens obtidas por FEG-SEM e μ XRF ilustradas nas Figuras 5.15 e 5.16.

3. Os perfis angulares, obtidos por XPS, das concentrações atômicas de Silício, e que foram ilustradas na Figura 5.2, revelaram que no sistema Polidimetilsiloxano-Poliuretano (PDMS/PU) existe segregação superficial do Silício e, portanto do PDMS ^[108]. Do teste por GIXRF (Figura 5.19) e da comparação das imagens obtidas pelos mapeamentos μ XRF e MEV (Figuras 5.17 e 5.18), infere-se a segregação superficial do Tungstênio nesses materiais. Mas, dos mapeamentos μ XRF da correlação espacial do Silício e Tungstênio (Figuras 5.9 e 5.12), observa-se que estes elementos apresentam uma região em comum nestes materiais em concentrações de HPW $\geq 35\%$. Revisando os espectros FTMIR-ATR ^[5] (Figura 5.13), vê-se que os Fosfotungstatos contidos nas amostras PDMSUr-HPW não apresentaram diferenças importantes quando comparados ao HPW (exceto leves mudanças compreendidas na região de 975-984 cm^{-1}). A partir destes resultados, pode-se deduzir que no nível superficial não existe uma significativa interação (ligações fortes) entre o PDMS e os Fosfotungstatos, mas que na medida em que se analisa o interior do material, é possível que o Tungstênio interaja com o Silício proveniente do PDMS ou do APTES. A partir dos testes por nanoindentação destes materiais, segundo Rossi Flores de Aguiar (2013) foi sugerida: “*a formação de aglomerados de HPW no interior da matriz de PDMSUr e regiões desordenadas de Silicatos/Ormosils*” ^[5]. Esses ensaios mostraram, que na medida em que aumenta a quantidade de HPW no preparo da amostra, o material resultante exibe uma maior dureza. Segundo Rossi Flores de Aguiar (2013): “*a adição do HPW tende a aumentar a velocidade de hidrolise e policondensação dos grupos alcóxissilano e silanol nas extremidades da matriz de PDMSUr*” ^[5]; como também que “*as reações de hidrolise e condensação formam regiões de Silicato e ou Sílica, tornando o material mais rígido*” ^[5]. Desses argumentos, o mais provável é que exista interação entre o Tungstênio (na forma de Fosfotungstatos) e o Silício proveniente do APTES. Portanto, quanto maior seja a quantidade de HPW no material, maior será a velocidade de formação da rede de tridimensional de Silicatos, que favoreceriam o aumento da rigidez destes materiais ^[5].

4. Da Tabela 5.14, observa-se a convergência entre os valores obtidos por XRF em suas duas modalidades: energia dispersiva EDXRF (fonte de Raios-X convencional e a radiação do Síncrotron) e por comprimento de onda dispersiva WDXRF. Essa convergência entre os resultados EDXRF e WDXRF nos indica que é mínima a autoabsorção (influência do efeito matriz) da fluorescência de Tungstênio nestes materiais. A similaridade entre os valores EDXRF obtidos no espectrômetro de bancada e por μ XRF assistida por radiação Síncrotron se pode justificar pelo alto teor de Tungstênio nas amostras analisadas, em que a maior intensidade do feixe de Raios-X do Síncrotron não gera uma importante diferença nas concentrações calculadas do que as obtidas em um espectrômetro de laboratório.
5. A partir da similaridade das concentrações de Tungstênio (Tabela 5.15) obtidas por EDXRF, μ XRF, INAA e ICP-OES (sendo todas estas análises bulk), para as amostras PUK-32 PUK-67 e PUK-30, pode-se inferir que nestas a distribuição da concentração de Tungstênio não apresenta uma segregação significativa na profundidade do material. No caso das análises por XRF, a profundidade máxima da análise pode atingir de 10 até 100 μ m (dependendo do Número Atômico médio da matriz); no entanto, INAA é uma análise em que o feixe de nêutrons atravessa todas as amostras, em que a profundidade da amostra analisada não é um fator limitante; e no caso de ICP-OES a amostra é destruída pela digestão multiácida.
6. Comparando as concentrações de Tungstênio (Tabela 5.15) para a amostra PUK-42, tanto como para a amostra M-5, existe uma grande discordância entre os resultados obtidos por EDXRF e μ XRF daqueles obtidos por INAA e ICP-OES. Além disso, nas Figuras 5.42 e 5.44, os valores obtidos pelos métodos XRF são inferiores ao valor nominal; logo, a partir destas considerações, pode-se inferir que nestas amostras (PUK-42, M-5) a segregação do Tungstênio ao longo da profundidade é importante.
7. A Tabela 5.16 mostrou um valor apropriado de exatidão ($<10\%$) nas concentrações de Tungstênio obtidas por EDXRF, μ XRF, INAA e ICP-OES para as amostras PUK-32 PUK-67 e PUK-30. Já para a amostra PUK-42 os

resultados XRF (EDXRF e μ XRF) exibiram um valor fora da média das outras amostras (>10%), diferentemente do método INAA; fornecendo indícios da segregação de W na profundidade desta amostra, argumentando o mencionado no item 6.

8. O teste de repetibilidade relativa de Horrat (Tabela 5.18) mostrou valores aceitáveis de estimativa da precisão nos resultados obtidos por EDXRF e por INAA, diferenciando-se dos resultados obtidos por μ XRF. Para estes últimos, esta discordância pode justificar-se pelo fato de μ XRF ser uma análise pontual, cuja dimensão está na faixa de micrometros. Além disso, qualquer heterogeneidade na distribuição de Tungstênio, nessa escala, influi no aumento da dispersão dos valores de concentração calculados. E, neste sentido, esta heterogeneidade se visualiza nos mapeamentos da correlação espacial do Silício (Si) e Tungstênio (W), ilustrados nas Figuras 5.9 e 5.12, e nos mapeamentos μ XRF das frações mássicas do W (Figuras 5.20-5.27).
9. O método de análise de Ativação por Nêutrons (INAA) mostrou uma aceitável estimativa de precisão e apropriada exatidão em todas as amostras analisadas.
10. Os resultados obtidos por μ XRF apresentam diferenças significativas, quando comparados aos resultados por ICP-OES e EDXRF, mas são significativamente iguais aos resultados obtidos por INAA, para todas as amostras analisadas.
11. Os resultados obtidos por EDXRF mostram diferença significativa quando comparados aos resultados por ICP-OES, exceto para a amostra PUK-32. Quando comparados aos resultados obtidos por INAA, mostraram diferença significativa em todas as amostras analisadas. Este último ponto se pode justificar na diferença do número de repetições por amostra nestes métodos de análise. Para as análises por INAA foram 2 vezes e para EDXRF 10 vezes por cada amostra analisada.
12. Os resultados obtidos por INAA são significativamente iguais aos resultados obtidos por ICP-OES, para todas as amostras analisadas.

13. Das determinações (qualitativa e semiquantitativa) feitas por ablação laser (LIBS), cujos resultados foram ilustrados nas Figuras 5.34-5.37, revelaram importantes diferenças nas intensidades de Tungstênio, segundo a sequência da análise utilizada (por filas e colunas) na amostra PUK-67 (Figura 5.33). Deste ponto pode-se deduzir um importante grau de heterogeneidade na distribuição de Tungstênio também na escala milimétrica, nestes materiais.

5.8. Conclusões

1. As amostras PDMSUr-HPW apresentam segregação superficial de Tungstênio, como foi ilustrado nas imagens obtidas por MEV, μ XRF e no teste feito por GIXRF. Esta segregação superficial se manifesta predominantemente em concentrações nominais de HPW menores que 50% m/m. Esta segregação superficial do Tungstênio (na forma de Fosfotungstatos) pode ser diferente à existente no Silício, proveniente do PDMS, nas Poliuretanas, possivelmente pela natureza não polar e pela baixa energia superficial do PDMS, e/ou pela natureza polar dos Fosfotungstatos. Já em concentrações de HPW maiores que 50%, a segregação na profundidade se torna importante, como foi mostrado nas imagens FEG-SEM e μ XRF.
2. A interação entre o Tungstênio (como Fosfotungstatos) e o Silício (como Silicatos), observados pela superposição de seus padrões de distribuição nos mapeamentos μ XRF da correlação espacial do Silício (linha Si-K β) e Tungstênio (linha W-L α), e pelo visualizado nos espectros FTMIR-ATR, justificaria o aumento na rigidez destes materiais na medida em que aumenta a concentração de HPW em sua composição. Quanto maior é a quantidade de HPW, maior é a velocidade de formação das estruturas tridimensionais dos Silicatos, a qual aumenta a densidade de retículos, tornando o material mais rígido.
3. Os resultados por EDXRF (de laboratório e assistida por radiação Síncrotron) e por WDXRF mostram a mesma tendência, inclusive com relação à queda em altas concentrações nominais de Tungstênio e, por isso, pode-se inferir que nestes materiais a diminuição na concentração calculada deste elemento não se deve a efeitos de matriz (autoabsorção) e, sim, a efeitos de difusão (segregação).
4. EDXRF apresenta-se como um método de determinação quantitativa de Tungstênio nestes materiais, com aceitável estimativa de precisão e apropriada estimativa da exatidão, no caso daquelas amostras (PUK-32 PUK-67, PUK-30) em que a segregação deste elemento na profundidade não seja significativa.
5. μ XRF mostrou ser um método de análise com apropriada estimativa da exatidão na determinação de Tungstênio (amostras PUK-32 PUK-67 e PUK-30), mas

com inaceitável estimativa de precisão na determinação deste elemento. Pode-se, então, inferir a partir destes resultados a distribuição heterogênea deste elemento na escala micrométrica do material, o que é concordante com o observado nos mapeamentos μ XRF das frações mássicas do Tungstênio(W) e nos mapeamentos μ XRF da correlação espacial do Si e W.

6. Para a amostra PUK-42, o efeito da segregação do Tungstênio na profundidade é importante, como foi demonstrado na comparação dos resultados obtidos pelos métodos XRF (EDXRF, μ XRF, WDXRF) e os obtidos por INAA e ICP-OES. Este efeito foi corroborado pelas imagens FEG-SEM, como também pela diminuição da taxa de contagem de Tungstênio no mapeamento μ XRF desta amostra.
7. Ativação com Nêutrons (INAA) demonstrou ser um método de análise com apropriada estimativa de exatidão e aceitável estimativa de precisão (repetibilidade) na determinação de Tungstênio nestas amostras, mostrando resultados significativamente iguais aos obtidos por ICP-OES, mas com a vantagem de não precisar da destruição da amostra.
8. Os resultados obtidos por μ XRF e INAA não apresentaram diferenças significativas, o que pode se fundamentar em que μ XRF é um método de análise na faixa de micrómetros e para INAA foram usados de 2-3 mg de amostra, sendo que estaríamos comparando dois métodos de microanálise. Os resultados obtidos por μ XRF têm diferenças significativas quando são comparados aos resultados obtidos por ICP-OES e EDXRF, que são métodos de análises a um nível que se poderia denominar macro. A capacidade de INAA, ao ser comparado a métodos como ICP-OES, fundamenta-se na profundidade de análise que atingem os nêutrons, os quais não são detidos durante a interação com a matéria; pelo que ambas as análises são representativas do volume total das amostras analisadas.
9. Estes materiais possuem uma distribuição de Tungstênio heterogênea no nível micrométrico e milimétrico, como foi revelado nos resultados das análises por μ XRF e LIBS, respectivamente.

**CAPÍTULO 6- Determinação Qualitativa, Semiquantitativa e
Quantitativa de Silício (Si) e Tungstênio (W) nos
Ormosils de Poli(imida) e Silicato (Sequisiloxanos)
dopados com Fosfotungstato (PI-ORM-HPW)**

Fonte: Adaptado de Pardo et al: **Effect of the sol-gel ormosil matrix on the photochromic properties of naphthopyrans**. Comptes Rendus Chimie,v.13, p.212-226.2010.

6.1. Introdução do Capítulo 6

Os materiais poliméricos constituem uma classe de materiais de uso universalizado, podendo ser de origem natural como sintética. Além do uso em aplicações de larga escala, como em materiais estruturais, coberturas (telhados) ou em embalagens, também são utilizados como isolantes térmicos e elétricos na indústria e na construção, dispositivos médicos, materiais para optoeletrônica, telecomunicações, entre outras. Uma classe importante de polímeros que satisfazem os requerimentos técnicos específicos são as Poli(imidas) (PI). Estes materiais contêm em suas moléculas um grupo funcional $-C(=O)-N(R)-C(=O)-$, denominado Imida. A presença da conjugação $n-\pi$ entre os elétrons desemparelhados do Nitrogênio, e os elétrons do grupo carbonilo (CO), fazem as Poli(imidas) resistentes aos agentes químicos e à umidade. Enquanto que os grupos residuais (alifáticos, aromáticos), e os grupos funcionais (Cl, F, NO_2 e outros), determinam suas propriedades físicas e suas aplicações [113], [114].

As Poli(imidas) têm sido estudadas desde a década de 1960, devido a sua boa estabilidade térmica. As Poli(imidas) pertencem a uma classe de polímeros que são termicamente estáveis, e baseados em estruturas rígidas. A química das Poli(imidas) é uma área com uma grande variedade de monômeros e metodologias de sínteses. Contudo, há um considerável debate sobre os diferentes mecanismos de reação envolvidos nessas rotas sintéticas. As propriedades das Poli(imidas) podem mudar significativamente por pequenas variações em sua estrutura [113], [114].

Outra característica interessante das Poli(imidas) é a possibilidade de formação de compósitos do tipo materiais híbridos. Neste caso, o material polimérico e o agente modificador inorgânico são formados concomitantemente [7]. A vantagem deste procedimento é a possibilidade de obter uma maior dispersão e, portanto um maior contato entre os componentes inorgânicos e orgânicos e em certos casos, obter ligações químicas covalentes entre os componentes, potencializando assim suas propriedades físicas e químicas [7]. Nosso interesse nestes materiais é função do grande potencial de aplicação destes no armazenamento de Hidrogênio, membranas para células combustíveis (condutores protônicos) e revestimentos isolantes e anticorrosivos. Estes materiais foram objeto do estudo do Doutor Fábio A. De Souza Ferreira, em nosso grupo de pesquisa [7].

Matrizes híbridas e nanocompósitos constituem um interessante desafio analítico devido à presença de componentes orgânicos e inorgânicos que frequentemente apresentam uma forte interação entre eles. Metodologias de abertura de amostra podem ser desenvolvidas a exemplo do que é feito com amostras ambientais, minérios ou de alimentos para posterior análise por espectroscopia atômica [Métodos de Digestão Régia, Multiácida com ou sem prévia fusão alcalina para análises por AAS, ICP-OES, ICP-MS], contudo é sempre desejável o desenvolvimento de metodologias analíticas não destrutivas.

As modalidades da espectroscopia de Fluorescência de Raios-X (XRF) são conhecidas como métodos não destrutivos. Dentre elas, a Microfluorescência de Raios-X (μ XRF) auxiliada por Luz Síncroton é uma poderosa ferramenta adaptada para realizar mapeamento elementar e semiquantificar os elementos Silício e Tungstênio nestes materiais, uma vez que os elementos constituintes da matriz das Poli(imidas) (C, H, N, O) são transparentes aos raios-X incidentes. Microfluorescência de Raios-X vai possibilitar conhecer, mediante os mapeamentos bidimensionais, os padrões de distribuição elementar do Silício (presente como Silicatos) e do Tungstênio (presente como Fosfotungstatos) nas Poli(imidas) (determinação qualitativa), assim como determinar semiquantitativamente o conteúdo destes elementos, mediante o uso do Método de Parâmetros Fundamentais (FP).

Figura 6.1- Esquema da composição estrutural das Poliimidas contendo Ormosils e Fosfotungstatos.

Fonte: Adaptado de Pardo et al: **Effect of the sol-gel ormosil matrix on the photochromic properties of naphthopyrans**. Comptes Rendus Chimie,v.13, p.212-226.2010.

Figura 6.2-Esquema dos métodos de análise empregados nas Poliimidas contendo Ormosils e Fosfotungstatos.

Fonte: Autoria Própria

6.2. Materiais e Métodos

6.2.1 Materiais

As amostras usadas nas análises foram preparadas pelo Doutor Fábio A. De Souza Ferreira, seguindo a metodologia descrita em sua Tese [7].

Os reagentes usados no preparo das amostras são detalhados na seguinte tabela:

Tabela 6.1- Reagentes químicos utilizados

Composto	Simbologia	Fornecedor
Dianidrido-4,4'-oxidiftálico(97%)	ODPA	SIGMA-ALDRICH
4,4'-Oxidianilina(98%)	ODA	SIGMA-ALDRICH
Tetraetilortosilicato(98%)	TEOS	SIGMA-ALDRICH
(3-aminopropil)triethoxisilano(99%)	APTES	SIGMA-ALDRICH
Ácido Fosfotúngstico hidratado	HPW	SIGMA-ALDRICH
N,N-Dimetilacetamida(99%)	DMAc	VETEC

Fonte: Autoria Própria

A seguir mostram-se os códigos das amostras analisadas com suas respectivas massas dos reagentes descritos na tabela anterior:

Tabela 6.2- Quantidade de reagentes usados no preparo das amostras

Código da amostra	Massa ODPA(g)	Massa ODA(g)	Massa TEOS(g)	Massa APTES(g)	Massa HPW(g)
PATH-1	0,479	0,309	0,079	0,020	0,009
PATH-2	0,479	0,309	0,315	0,079	0,009
PATH-3	0,479	0,309	0,473	0,118	0,009

Fonte: Fabio Augusto de Souza Ferreira. Desenvolvimento de Materiais híbridos baseados em poliimida.

Tabela 6.3- Código das amostras PI-ORM-HPW analisadas

Código da amostra	Concentração Nominal de Silício [Si] (%m/m)	Concentração Nominal de Tungstênio [W] (%m/m)
PATH-1	1,5%	8,2%
PATH-2	4,6%	7,0%
PATH-3	6,8%	6,3%

Estas concentrações foram calculadas sem considerar a presença do solvente

Fonte: Autoria Própria

Foram utilizadas para o preparo das amostras uma balança Mettler Toledo Excellence modelo XS205 Dual Range e as micropipetas monocanaís Eppendorf de volume 100 μL e 1000 μL .

Figura 6.3- Membranas de Poli(imidas) contendo Ormosils e Fosfotungstatos: lado brilhante (esquerda), lado fosco (direita)

Fonte: Autoria Própria

Forma de Apresentação das Amostras

As amostras a analisar estão na forma de membranas de dimensões 2,5cm x 1,5cm e com uma massa aproximada de 0,05g.

6.2.2 Métodos

1) Fluorescência de Raios-X assistida por Luz Síncrotron

Medidas feitas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS)-Campinas-Brasil, linha D09BXR^{[8], [9]}, cujo arranjo experimental detalha-se a seguir:

Para as medidas por Microfluorescência de Raios-X (μXRF)

- Fonte de Raios-X:** Anel de Armazenamento de elétrons com energia de 1,4GeV;
- Fluxo de Fótons da fonte:** no intervalo de $3,9 \times 10^{10}$ a $2,3 \times 10^{11}$ fótons/s;
- Feixe policromático de Raios-X com energia máxima de 10,5 KeV;
- Microfeixe de Raios-X com forma elíptica de dimensões 18 μm x 9 μm ;
- Um detector semiconductor de Si(Li) operando em geometria de transmissão de energia dispersiva, marca Canberra, modelo SL30165 com resolução de 165eV

numa energia de 5,9keV^[8]. A análise dos espectros foi realizada utilizando o programa PyMca 4.4, baseado em Parâmetros Fundamentais^[64].

Para as medidas por Fluorescência de Raios-X em ângulo de incidência rasante (GIXRF)

- Feixe monocromático de Raios-X com energia fixada em 11,0 keV para determinar o Tungstênio;
- Dimensões do feixe de Raios-X: 5,0 mm (horizontal) x 0,1mm (vertical);
- Um detector de transmissão de energia dispersiva de HPG^[8].

2) Difração de Raios-X

As análises foram feitas no Difractômetro Miniflex 600 da Rigaku, do Laboratório de Fluorescência e Difração de Raios-X da Empresa Rigaku-São Paulo - Brasil. Os detalhes do equipamento estão detalhados a seguir:

- Fonte Tubo de Raios-X de Cobre (Cu) com potência 600 W, voltagem 40kV, corrente 15mA.
- Filtro de Alumínio, linha K-β (Al-Kβ), Monocromador de Grafite.
- Goniômetro vertical de raio de 150 mm, intervalo de varredura (2θ): [-3°-145°], velocidade de varredura (0,01°-100°/min), precisão: ± 0,02°
- Detector de Centeio: NaI.

As medidas foram feitas pelo Sr. Manuel Sánchez.

3) Espectroscopia de Absorção de Raios-X (XANES-EXAFS)

Medidas feitas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS)-Campinas-Brasil, linha D08BXAFS2, cujo arranjo experimental detalha-se a seguir:

- Fonte de Raios-X: Anel de Armazenamento de elétrons com energia de 1,4GeV;
- Fluxo de Fótons da fonte: no intervalo de $3,9 \times 10^{10}$ a $2,3 \times 10^{11}$ fótons/s;
- Faixa de Energia: 4 keV – 17 keV;
- Tamanho do Feixe: 450 μm (Horizontal) x 250 μm (Vertical);
- Duas câmeras de Ionização;
- Monocromador de duplo cristal Si (111);
- Detector de Germânio Ge-15 SSD (15 janelas de espessura 0,6 μm cuja composição foi Germânio dopado com SiO₂);
- Resolução do detector (ΔE/E): $1,71 \times 10^{-4}$ em uma energia de 7 keV.

As análises EXAFS foram feitas para a primeira esfera de coordenação correspondente à borda de absorção L_{III} do Tungstênio (W- L_{III}), fazendo uma varredura em energia desde 10100 eV até 11000 eV com passos de 2 eV. As análises XANES correspondentes à borda de absorção L_{III} do Tungstênio (W- L_{III}) foram feitas fazendo uma varredura em energia desde 10130 eV até 10300 eV, com passos de 0,3 eV. Os espectros foram coletados no modo por transmissão. Para o tratamento dos dados EXAFS foi usado o programa CHEROKEE versão 2.5.

4) Fluorescência de Raios-X de Laboratório-Espectrômetro de bancada na modalidade de Energia Dispersiva (EDXRF)

Medidas feitas no espectrômetro de Fluorescência de Raios-X na modalidade de energia dispersiva (EDXRF) Minipal 4 da Panalytical, modelo PW4025, tubo de Ródio (Rh), potência 9W, na Central Analítica do Instituto de Química de São Carlos (CAQUI- IQSC-USP). Método de Análise Semiquantitativa por Parâmetros Fundamentais, usando o programa Omniam. Tempo de análise por amostra de 500 segundos, em atmosfera de Hélio.

5) Espectroscopia Óptica de Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES)

Análises feitas no espectrômetro Perkin Elmer Optima 3000 DV ICP-OES do Instituto de Química de São Carlos, da Universidade de São Paulo CAQUI- IQSC-USP. As linhas de emissão selecionadas para o Silício e Tungstênio foram 288,158 nm e 224,876 nm respectivamente, sendo a configuração da tocha axial. As medidas foram feitas em colaboração com o Sr. Carlos Bento.

6.3. Determinação Qualitativa

6.3.1 Mapeamentos das Intensidades por Microfluorescência de Raios-X (μ XRF) assistida por Radiação Síncrotron

Foram realizados os mapeamentos das intensidades do Silício e do Tungstênio na modalidade de varredura em zig-zag, coletando um número de 400 pontos de amostragem, com um tempo da análise de 5 segundos por ponto e com um tamanho de pixel de 26 μm . Os pontos medidos (espectros) estão no formato *.mca*, logo convertidos pelo programa readcnfmca ao formato *.prn* para serem tratados pelo programa PyMCA versão 4.4 ^[64], desenvolvido no European Synchrotron Radiation Facility⁴⁶.

6.3.1.1 Mapeamentos μ XRF de Silício (Si)

Das Figuras 6.4 a 6.6 são ilustrados os mapeamentos μ XRF das intensidades do Silício (Si) nas amostras PATH-1, PATH-2, PATH-3:

Figura 6.4- Mapeamentos μ XRF do Silício para a amostra PATH-1 lado brilhante (esquerda), lado fosco (direita)

Fonte: Autoria própria

Figura 6.5- Mapeamentos μ XRF do Silício para a amostra PATH-2 lado brilhante (esquerda), lado fosco (direita)

Fonte: Autoria própria

⁴⁶ <http://pymca.sourceforge.net/documentation.html>

Figura 6.6- Mapeamentos μ XRF do Silício para a amostra PATH-3 lado brilhante (esquerda), lado fosco (direita)

Fonte: Autoria própria

6.3.1.2 Mapeamentos μ XRF de Tungstênio(W)

Das Figuras 6.7 a 6.9 são mostrados os mapeamentos μ XRF das intensidades do Tungstênio(W) nas amostras PATH-1, PATH-2, PATH-3:

Figura 6.7- Mapeamentos μ XRF do Tungstênio para a amostra PATH-1 lado brilhante (esquerda), lado fosco (direita).

Fonte: Autoria própria

Figura 6.8- Mapeamentos μ XRF do Tungstênio para a amostra PATH-2 lado brilhante (esquerda), lado fosco (direita).

Fonte: Autoria própria

Figura 6.9- Mapeamentos μ XRF do Tungstênio para a amostra PATH-3 lado brilhante (esquerda), lado fosco (direita).

Fonte: Autoria própria

Dos mapeamentos ilustrados nas Figuras 6.4 à 6.9, observa-se que os padrões de distribuição elementar do Silício (Si) e do Tungstênio (W) são dependentes da face analisada por μ XRF. Ao observar os gradientes de intensidade (barra vertical que indica o número de contas, localizada à direita de cada mapeamento) nos mapeamentos μ XRF do Silício e do Tungstênio, são os lado foscos os que possuem os maiores valores das intensidades quando comparados aos correspondentes aos lados brilhantes. Destes mapeamentos, observa-se uma maior heterogeneidade nos perfis das intensidades (diferença entre o valor superior e inferior das contas) no lado fosco, na maioria das amostras. Portanto, pode-se inferir que existem gradientes de concentração de Silício e Tungstênio ao longo da profundidade do material. Os Silicatos ou Sesquisiloxanos (que contêm Silício) e os Fosfotungstatos (que contêm Tungstênio) tendem a se concentrar na face fosca do material híbrido que está em contato com o molde de poli(tetrafluoretileno).

A seguir são ilustrados os mapeamentos μ XRF laterais (da seção transversal) destes materiais e os mapeamentos μ XRF superficiais de Silício e Tungstênio, correspondentes aos lados fosco e brilhante:

Figura 6.10 - Mapeamentos μ XRF laterais do Silício para as amostras PI-ORM-HPW: PATH-1, PATH-2, PATH-3.

Fonte: Autoria própria

Figura 6.11- Mapeamentos μ XRF do Silício para as amostras PI-ORM-HPW: PATH-1, PATH-2, PATH-3 do lado brilhante.

Fonte: Autoria própria

Figura 6.12- Mapeamentos μ XRF do Silício para as amostras PI-ORM-HPW: PATH-1, PATH-2, PATH-3 do lado fosco.

Fonte: Autoria própria

Figura 6.13 - Mapeamentos μ XRF do Tungstênio laterais, para as amostras PI-ORM-HPW: PATH-1, PATH-2, PATH-3

Fonte: Autoria própria

Figura 6.14- Mapeamentos μ XRF do Tungstênio para as amostras PI-ORM-HPW: PATH-1, PATH-2, PATH-3- lado brilhante.

Fonte: Autoria própria

Figura 6.15- Mapeamentos μ XRF do Tungstênio para as amostras PI-ORM-HPW: PATH-1, PATH-2, PATH-3- lado fosco.

Fonte: Autoria própria

Dos mapeamentos μ XRF laterais do Silício (ilustrados na Figura 6.10) é a amostra PATH-3 a que apresenta menor heterogeneidade (menos regiões pretas), e

sendo esta a que apresenta a maior concentração nominal de Silício (6,8%, ver Tabela 6.3), pode-se inferir que este elemento se concentra na espessura destes materiais, na medida em que aumenta seu teor durante o preparo das amostras. O caso oposto se vê para o Tungstênio, em que a amostra PATH-1 que apresenta a maior concentração nominal deste elemento (8,2%, ver Tabela 6.3) é a que apresenta maior heterogeneidade (mais regiões pretas).

Apresenta-se a continuação os mapeamentos μ XRF da correlação espacial de Silício (linha Si-K α) e Tungstênio (linha W-L α), tratados com o programa PyMCA 4.4 para as amostras de Poli(imidas) dopadas com Ormosil e Fosfotungstatos (PI-ORM-HPW) nas duas faces das membranas (lado brilhante e lado fosco), com um tamanho de pixel de 26 μ m:

Figura 6.16-Legenda dos mapeamentos μ XRF da correlação espacial Silício-Tungstênio, nas amostras PI-ORM-HPW.

Fonte: Autoria Própria

Mostram-se nas Figuras 6.17-6.19 os mapeamentos μ XRF da correlação espacial das intensidades Si-K α e W-L α das amostras PATH-1, PATH-2, PATH-3:

Figura 6.17- Mapeamento μ XRF da correlação espacial das intensidades do Silício ($\text{Si-K}\alpha$) e do Tungstênio ($\text{W-L}\alpha$) na amostra PI-ORM-HPW PATH-1: lado brilhante (esquerda), lado fosco (direita).

Fonte: Autoria Própria

Figura 6.18 - Mapeamento μ XRF da correlação espacial das intensidades do Silício ($\text{Si-K}\alpha$) e do Tungstênio ($\text{W-L}\alpha$) na amostra PI-ORM-HPW PATH-2: lado brilhante (esquerda), lado fosco (direita).

Fonte: Autoria própria

Figura 6.19- Mapeamento μ XRF da correlação espacial das intensidades do Silício ($\text{Si-K}\alpha$) e do Tungstênio ($\text{W-L}\alpha$) na amostra PI-ORM-HPW PATH-3: lado brilhante (esquerda), lado fosco (direita).

Fonte: Autoria própria

Os mapeamentos μ XRF das Figuras 6.17 a 6.19 permitem visualizar como estão correlacionadas as distribuições dos elementos Silício (presentes nos Silicatos) e Tungstênio (presentes nos Fosfotungstatos) dentro da matriz dos materiais híbridos compostos pelas Poli(imidas). Estas figuras revelam diferentes padrões de distribuição de Silício (Si) e Tungstênio (W) nestes materiais, dependendo da face analisada.

6.3.1.2 Fluorescência de Raios-X em Ângulo Rasante (GIXRF) assistida por Radiação Síncrotron

Fez-se um teste preliminar baseado em Fluorescência de Raios-X em Ângulo rasante (GIXRF) nos ângulos $0,05^\circ$, $0,1^\circ$, $0,15^\circ$, $0,2^\circ$ e $0,5^\circ$ ⁴⁷, para uma amostra de Poli(imidas) contendo Ormosil e Fosfotungstatos (PI-ORM-HPW), do qual se obteve o gráfico a seguir:

Figura 6.20- Intensidade GIXRF Normalizada de Tungstênio vs. Ângulo de Incidência-Amostra PATH-3.

Fonte: Autoria própria

Na Figura 6.20, não se observam mudanças significativas na Intensidade normalizada do W, na faixa correspondente aos ângulos incidentes em condição de “Reflexão Total” ($0,05^\circ$ - $0,1^\circ$), em que a profundidade da análise pode atingir até algumas dezenas de nanômetros^[17]. Em ângulos incidentes em condição rasante ($0,2^\circ$ - $0,5^\circ$), a profundidade da análise pode atingir até $2\mu\text{m}$ ^[17]. Assim, podemos inferir que não existe uma importante segregação superficial de W nas amostras de PI-ORM-HPW. Entre os ângulos $0,1^\circ$ e $0,2^\circ$ se observa um leve aumento na intensidade, logo se poderia inferir que nessa faixa angular se encontraria o ângulo crítico (α_c) deste material, o qual

⁴⁷ No teste por GIXRF as Intensidades do Tungstênio (W) foram normalizadas pelo pico de espalhamento Rayleigh.

representa o valor limite da condição de reflexão total, e que se pode estimar mediante a seguinte equação ^[17]:

$$\alpha_c = \frac{1,65}{E} \sqrt{\frac{Z \cdot \rho}{A}}$$

Em que:

α_c : Ângulo crítico (°)

E: Energia do feixe de Raios X (keV)

ρ : Densidade (g/cm³)

Z: Número Atômico

A: Massa Atômica

Esta equação aplica-se para o caso de elementos puros. Para o caso de compostos, deve se considerar sua composição elementar para calcular um valor ponderado das variáveis Z e A. Para nosso caso E=10,5keV, $\rho= 1,33\text{g/cm}^3$, Z=11,3 e A=24,8 (ver Apêndice 4); dando como resultado $\alpha_c = 0,12^\circ$, o qual está na faixa angular em que se observou um leve aumento da intensidade XRF de W [0,1°-0,2°].

O requerimento principal para que exista a condição de reflexão total é de que a superfície apresente uma rugosidade baixa, na faixa de subnanômetros ^[17]. Quando a superfície apresenta rugosidade, esta condição diminui notavelmente. Na sequência se apresenta a imagem obtida por Microscopia de Força Atômica (AFM) para a amostra PATH2 ^[7].

Figura 6.21- Imagem AFM da amostra PATH-2

Fonte: Fabio Augusto de Souza Ferreira. Desenvolvimento de Materiais híbridos baseados em poliimida [7].

Segundo Ferreira (2014^[7]), a amostra PATH-2 apresentou uma rugosidade média (R_a) de 0,593nm, que pode ser considerada baixa. Como foi mencionada na condição de reflexão total, a profundidade da análise pode atingir até

dezenas de nanômetros, que representam valores superiores à rugosidade média calculada (0,593nm). Neste caso se pode deduzir que a superfície destas amostras ainda apresenta condição de reflexão; o que indica a presença do Tungstênio(W) nas primeiras dezenas de nanômetros na superfície.

Estudos de mapeamento via Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), com fonte de emissão de campo da seção transversal dos filmes, auxiliou na determinação do tamanho e distribuição dos aglomerados de Sesquisiloxanos e Fosfotungstatos na superfície e ao longo do perfil do material. A seguir estão ilustrados os mapeamentos realizados através de MEV de duas amostras de Poli(imidas) ^[7].

Figura 6.22- Imagens MEV de Poliimida pura (esquerda) e a amostra PATH-3(direita).

Fonte: Fabio Augusto de Souza Ferreira. Desenvolvimento de Materiais híbridos baseados em poliimida.

A Figura 6.22 (direita) revela que as amostras de Poli(imidas) contendo Ormosils apresentam pontos brancos distribuídos aleatoriamente, e, também, apresentam uma distribuição irregular de tamanhos. Fazendo uma estimativa do tamanho destes pontos em função da escala do mapeamento (1µm) da amostra PATH-3, obtém-se um valor de 750 ± 274 nm. Revisando na literatura sobre Poli(imidas) contendo compósitos, foi encontrada a seguinte relação do tamanho de nanopartículas de SiO₂ em função do teor de TEOS (ver Tabela 6.1), a qual é apresentada a seguir ^[115]:

Tabela 6.4- Tamanho das Partículas de SiO₂ em função do teor de TEOS contido nas Poli(imidas) segundo o trabalho de Masor Bin Ahmad ^[115]

Teor de TEOS (%)	Tamanho médio das partículas de SiO ₂ (nm)
10%	264 ±48
30%	374 ±42
50%	580 ±65

Fonte: Mansor Bin Ahmad. **Preparation, Characterization and Thermal Degradation of Polyimide (4-APS/BTDA)/SiO₂ Composite Films.** *Int. J. Mol. Sci.* **2012**, *13*, 4860-4872; doi:10.3390/ijms13044860. [115]

São mostrados os teores de TEOS, APTES e HPW utilizados no preparo das amostras PI-ORM-HPW, feito pelo Doutor Fábio A. De Souza Ferreira [7].

Tabela 6.5- Teores de TEOS, APTES, HPW nas amostras PI-ORM-HPW.

Código de Amostra	Teor de TEOS (%)	Teor de APTES (%)	Teor de HPW (%)
PATH-1	10%	2,5%	12,5
PATH-2	40%	10%	12,5
PATH-3	60%	15%	12,5

Os teores foram calculados em função as massas dos precursores da Poli(imida): (ODPA +ODA)

Fonte: Fabio Augusto de Souza Ferreira. Desenvolvimento de Materiais híbridos baseados em poliimida.

Comparando os teores de TEOS das Tabelas 6.4 e 6.5, para um teor de 60%, o tamanho das partículas de SiO₂, deveria ser superior a 580 ±65 nm. O valor médio estimado para os pontos brancos na Figura 6.22, correspondentes à amostra PATH-3, foi de 750 ±274 nm. Isso demonstra que além de ser um valor consistente, este fornece indícios de que os pontos brancos observados nessa figura seriam correspondentes às nanopartículas de SiO₂. Na sequência, são mostradas imagens do topo e da fratura das amostras PATH-1, PATH-2 e PATH-3 ^[7]:

Figura 6.23- Imagens MEV para as amostras PI-ORM-HPW PATH-1, PATH-2, PATH-3 para o topo (a, b, c) e para a fratura (d, e, f).

Fonte: Adaptado de Fabio Augusto de Souza Ferreira. Desenvolvimento de Materiais híbridos baseados em poliimida.

Da Figura 6.23, são observadas poucas partículas soltas na fratura (d, e, f), as quais aumentam o número de protuberâncias na superfície (a, b, c), na medida em que aumenta o teor de Silício nas amostras ^[7]. Fazendo a estimativa do tamanho das partículas em função da escala do mapeamento desta figura, obtiveram-se os resultados apresentados na Tabela 6.6.

Tabela 6.6 -Tamanho das Partículas (segundo as imagens do Topo e da Fratura ilustradas na Figura 6.23) em função do teor de TEOS contido nas amostras PI-ORM-HPW

Código de Amostra	Teor de TEOS (%)	Tamanho médio das partículas (nm)	Tamanho médio das partículas (nm)
		No Topo	Na Fratura
PATH-1	10%	267 ±52	2179 ±1200
PATH-2	40%	436 ±206	2550 ±1275
PATH-3	60%	900 ±300	2840 ±2533

Os teores de TEOS foram calculados em função as massas dos precursores da Poli(imida): (ODPA +ODA)

Fonte: Adaptado de Fabio Augusto de Souza Ferreira. Desenvolvimento de Materiais híbridos baseados em poliimida.

Da comparação dos valores do tamanho médio das partículas no topo das amostras PATH-1, PATH-2 e PATH-3, mostrados na Tabela 6.6, com os valores do trabalho de Masor Bin Ahmad ^[115], mostrados na Tabela 6.4, encontra-se concordância entre eles, pois se confirma a presença de nanopartículas de SiO₂ na superfície das amostras PI-ORM-HPW. Mas, observando os tamanhos das partículas correspondentes à fratura dessas amostras, estes são discordantes dos valores mencionados anteriormente, pelo que corresponderiam com outros tipos de aglomerados.

6.3.1.3. Difração de Raios-X (DRX)

São mostrados os difratogramas das amostras PATH-1, PATH-2, PATH-3 e PAT, sendo esta última a única do conjunto analisado que não contém Fosfotungstos em sua preparação.

Figura 6.24 - Difratogramas das amostras PATH-1 PATH-2, PATH-3 e PAT.

Fonte: Autoria própria

Na Figura 6.24, observa-se uma grande diferença nas intensidades correspondentes à região entre $[20^{\circ}\text{-}30^{\circ}]$ para as amostras PATH-1, PATH-2, PATH-3, quando comparadas à amostra PAT. Os picos das amostras contendo Fosfotungstatos estão superpostos, mas como estes não apresentam uma forma Gaussiana (halo amorfo) se pode inferir uma natureza semicristalina ou amorfa; diferenciando-se da amostra PAT, a qual apresenta uma maior intensidade ($22,8^{\circ}$) e uma menor largura à meia altura. Desta forma, a amostra PAT apresenta um maior grau de cristalinidade do que as outras amostras. A comparação de picos entre as amostras fornece indícios da interação dos Fosfotungstatos com os grupos que compõem estes materiais, que tendem a diminuir o grau de cristalinidade.

Referenciando-se ao trabalho de Masor Bin Ahmad ^[115], mostra-se a seguir os padrões de difração das Poli(imidas) contendo diferentes teores de TEOS.

Figura 6.25 - Difratomogramas das amostras de Poli(imidas) contendo diferentes teores de TEOS (em % massa) segundo o trabalho de Masor Bin Ahmad ^[115].

Fonte: Adaptado de Mansor Bin Ahmad. **Preparation, Characterization and Thermal Degradation of Polyimide (4-APS/BTDA)/SiO₂ Composite Films.** *Int. J. Mol. Sci.* **2012**, *13*, 4860-4872; doi:10.3390/ijms13044860.

A Figura 6.25 revela que na medida em que aumenta o teor de TEOS (em % massa) aumenta a intensidade do espectro, assim se pode deduzir que com o aumento do TEOS aumenta a quantidade de nanopartículas de SiO₂ formadas, e portanto,

também o grau de cristalinidade ^[115]. Isto concorda com o deduzido das Figuras 6.22 e 6.23, como também da estimativa do tamanho das partículas observadas nestas. Na sequência é mostrado o difratograma para as partículas de SiO₂ ^[115].

Figura 6.26 - Difratogramas das partículas de SiO₂ ^[115].

Fonte: Adaptado de Mansor Bin Ahmad. **Preparation, Characterization and Thermal Degradation of Polyimide (4-APS/BTDA)/SiO₂ Composite Films.** *Int. J. Mol. Sci.* **2012**, *13*, 4860-4872; doi:10.3390/ijms13044860.

A Figura 6.26 revela em um ângulo $2\theta=22,8^\circ$, um pico característico para as partículas de SiO₂. Na Figura 6.23, vê-se que a amostra PAT é a única do conjunto analisado que exibe um pico claramente localizado em um ângulo $2\theta=24^\circ$ e se pode inferir que esta amostra apresenta uma quantidade significativa de partículas de SiO₂.

Se for observada a região dos difratogramas próxima de $5,6^\circ$ na Figura 6.24, correspondentes às amostras PATH-1, PATH-2, PATH-3, é a última destas a que possui a maior intensidade, logo as amostras PATH-2 e PATH-1. Desta observação se pode inferir que nessa região, a amostra que possui o maior conteúdo de TEOS é a que possui maior grau de cristalinidade, possivelmente pela formação de nanopartículas de SiO₂, o qual foi estimado a partir das Figuras 6.22 e 6.23 e que pode ser também observado na Figura 6.26. O comportamento destas amostras por Difração de Raios-X foi similar ao observado nas medidas por Difractometria de Raios-X de Alto Ângulo WAXS (do inglês: *Wide Angle X-Ray Scattering*) ^[7].

Figura 6.27 – Intensidades WAXS das amostras PATH-1 PATH-2, PATH-3.

Fonte: Fabio Augusto de Souza Ferreira. Desenvolvimento de Materiais híbridos baseados em poliimida.

Na Figura 6.27, os picos situados a 19,5° e 31,5° são quase coincidentes com aqueles obtidos por Difração de Raios-X (DRX); já o pico localizado em 7,5° apresenta um deslocamento quando comparado ao obtido por DRX (5,6°). Segundo Ferreira (2014): “os picos correspondentes nos ângulos 7,5°, 19,5° e 31,5° correspondem a espaçamentos da ordem de 11', 4,5' e 2,9' respectivamente.” Segundo Perrin (2011,^[7]) os picos observados nessa região “corresponderiam à estruturas POOSs” (do inglês *Polyhedral Oligomeric Sesquisiloxanes*). Os valores de 11Å, 4,5Å e 2,9Å corresponderiam “à distancia entre as estruturas POOSs, plano diagonal e entre as faces (Si_4O_4) respectivamente”, segundo Perrin (2011,^[7]). A coincidência entre a maioria dos resultados por DRX e WAXS para as amostras reforçam a hipótese da formação das estruturas POOSs.

6.3.1.4 Espectroscopia de Absorção de Raios-X (XANES-EXAFS)

6.3.1.4.1 XANES

Na figura a seguir, ilustram-se os espectros XANES da amostra PATH-2 e do HPW, utilizado como composto de referência ^[7]:

Figura 6.28- Espectro XANES da amostra PATH-2 e do HPW.

Fonte: Fabio Augusto de Souza Ferreira. Desenvolvimento de Materiais híbridos baseados em poliimida.

Do espectro XANES, pode-se inferir que não existem mudanças na estrutura dos Fosfotungstatos contidos na amostra PATH-2, quando comparados com o HPW hidratado cristalino, pois a estrutura de ambas as bordas de absorção são similares, apenas com uma redução na amplitude do sinal e um leve deslocamento desta, como se pode observar na região da pré-borda.

6.3.1.4.2 EXAFS

A seguir, os resultados de Absorção de Raios-X-EXAFS obtidos para a amostra de Ormosils de Poli(imidas) e Silicato dopada com Fosfotungstato (PATH-3) e do Ácido Fosfotúngstico ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$) hidratado cristalino estão ilustrados.

Figura 6.29- Região EXAFS (esquerda) e Transformada de Fourier-FT (direita) correspondente à primeira esfera de coordenação para a borda de absorção L_{III} do Tungstênio (W- L_{III}) para o Ácido Fosfotúngstico (HPW).

Fonte: Autoria própria

Figura 6.30- Região EXAFS (esquerda) e Transformada de Fourier-FT (direita) correspondente à primeira esfera de coordenação para a borda de absorção L_{III} do Tungstênio (W- L_{III}), para a amostra de Poli(imida) dopada com Fosfotungstatos (PATH-3).

Fonte: Autoria própria

Revisando as figuras 6.29 e 6.30, vê-se que tanto na região de EXAFS, como na Transformada de Fourier, são diferentes para o Tungstênio (W) contido no ácido Fosfotúngstico (HPW), do que para o Tungstênio contido na amostra de Poli(imida) dopada com Fosfotungstatos (PATH-3). Como a estrutura dos Fosfotungstatos ($[PW_{12}O_{40}]^{3-}$) não se altera, ou se quebra, após o tratamento térmico destes materiais ^[7]; pode-se inferir que nas proximidades da primeira esfera de coordenação de Tungstênio, presente como Fosfotungstatos, na amostra PATH-3 pudera existir interação com átomos diferentes (provavelmente C, Si, N dos grupos $\equiv SiOH_2^+$, $\equiv Si(CH_2)_3NH_3^+$, $\equiv NH_3^+$ ^[7] ou de outros grupos) aos presentes no HPW (átomos de Fósforo e Oxigênio). Para melhor fundamentar estes resultados, referenciam-se as distâncias obtidas por EXAFS na amostra PATH-3 e no HPW com aquelas obtidas por Difração de Raios X (DRX) para os Fosfotungstatos [99].

Tabela 6.7- Distâncias obtidas no Fosfotungstato e na amostra PATH3 obtidas por EXAFS

Distancia HPW FT- EXAFS	Distancia PATH3 FT- EXAFS	Valor Tabelado HPW (DRX)	Ligação Proposta
0,24Å	-----	-----	Ruído
-----	0,35 Å	-----	Ruído
-----	0,69 Å	-----	Ruído
1,01Å	1,10Å	-----	Ruído
-----	1,26Å	-----	Nova Possível
1,67Å	1,67Å	1,7041Å	W-O(4)
1,92Å	1,90Å	1,9094Å, 1,9029Å	W-O(3), W-O(2)
-----	2,10Å	-----	Nova Possível
2,32Å	-----	2,4349 Å	W-O(1)

Fonte: Autoria própria, dados tomados de [99].

Desta tabela, podem-se considerar os picos com os sinais localizados em distâncias $\leq 1,1$ Å na Transformada de Fourier dos espectros, que correspondem na região de EXAFS a $k=15-16$ Å⁻¹ no espaço recíproco, como devidos ao ruído instrumental gerado durante as medidas. Para a amostra PATH3, obtiveram-se picos localizados em 1,26 Å e 2,10 Å que não apareceram no HPW, o que nos indica a presença de outros átomos (provavelmente C, Si, N) diferentes dos presentes na estrutura $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ como o Fósforo (P) e o Oxigênio (O), gerando um retro-espalhamento distinto na primeira esfera de coordenação de W. A Difração de Raios-X (DRX) constitui uma análise de longo alcance diferenciando-se de EXAFS, que constitui uma análise de curto alcance, pelo que alguns dos picos apresentados na análise EXAFS podem não ser aqueles mostrados por DRX.

As análises RMN (³¹P) de Fósforo não mostraram alterações no Fosfotungstato [71]; mas se tem que levar em consideração que nos cálculos de EXAFS correspondentes à primeira esfera de coordenação do Tungstênio(W), estão envolvidos aqueles átomos que têm uma proximidade com ele até uma distância de 2,43 Å, no máximo. Segundo os dados de DRX [Ref.4], o Fósforo (P) não está ligado diretamente ao Tungstênio (W), pois eles interagem através da ligação P-O(1)-W, cuja distância total é de 3,96 Å, a qual está fora do alcance da primeira esfera de coordenação do Tungstênio. As condições experimentais no LNLS podem fornecer informações principalmente sobre a primeira esfera de coordenação.

As condições experimentais no LNLS podem fornecer informações principalmente sobre a primeira esfera de coordenação. Segundo Kozhevnikov [98], “Em um cristal de heteropoliânion os ânions na estrutura Keggin são completamente móveis. Não somente as moléculas da água, senão variedades de moléculas orgânicas

polares podem entrar e sair da estrutura dos poliânions”. Os heteropoliânions como os Fosfotungstatos têm altas solubilidades em solventes polares como água, alcoóis, cetonas, éteres, ésteres de cadeia curta, mas são insolúveis em solventes apolares como hidrocarbonetos ^[98]. No caso dos resultados obtidos por EXAFS, estes não correspondem necessariamente às ligações químicas, como foi observado no espectro XANES (Figura 6.28), pois poderiam corresponder às interações de tempo muito curto, para que possam ser detectadas pelas análises de RMN e para que possam ser identificadas no espectro XANES. Pode ser o caso de grupos de hidrocarbonetos de cadeia curta que entram e saem da estrutura Keggin dos Fosfotungstatos e, como o W está localizado na parte externa desta, diferenciando-se do P, que está no interior, o Tungstênio é, portanto mais sensível às interações com espécies que entram e saem desta estrutura “gaiola” que o Fósforo.

Para confirmar este efeito, fez-se a estimativa da Região de EXAFS da segunda esfera de coordenação para a borda de absorção L_{III} do Tungstênio (W- L_{III}).

Figura 6.31- Região EXAFS correspondente à segunda esfera de coordenação para a borda de absorção L_{III} do Tungstênio (W- L_{III}) para o Ácido Fosfotúngstico (HPW)-(esquerda) e para a amostra de Poli(imida) dopada com Fosfotungstatos (PATH-3)-(direita)

Fonte: Autoria própria

Figura 6.32-Transformada de Fourier (FT) correspondente à segunda esfera de coordenação para a borda de absorção L_{III} do Tungstênio (W- L_{III}) para o Ácido Fosfotúngstico (HPW)-(esquerda) e para a amostra de Poliimida dopada com Fosfotungstatos (PATH-3)-(direita).

Fonte: Autoria própria

Tabela 6.8- Distâncias obtidas no Fosfotungstato e na amostra PATH3 obtidas para a segunda esfera de coordenação da borda de absorção L_{III} do Tungstênio (W- L_{III}) por EXAFS.

Distancia HPW	Distancia PATH3	Ligação Proposta
2,45Å	2,35Å	Coincidente
-----	2,79Å	Nova Possível
3,37Å	3,42Å	Coincidente
4,16Å	4,13Å	Coincidente
4,37Å	4,45Å	Coincidente

Fonte: Autoria própria

Da Figura 6.31, observa-se diferentes perfis e amplitudes nas oscilações EXAFS da amostra PATH-3, quando comparada ao HPW. A Figura 6.32 e a Tabela 6.8 mostram que a amostra PATH-3 apresenta uma distância de 2,79Å, a qual não aparece no HPW e, além disso, apresenta uma diferente linha envolvente na Transformada de Fourier. Destas observações, pode-se inferir que na amostra PATH-3 é apresentado um ambiente químico levemente diferente do correspondente ao HPW na segunda esfera de coordenação do Tungstênio.

6.4. Determinação Semiquantitativa e Quantitativa

6.4.1 Mapeamentos das frações mássicas por Microfluorescência de Raios-X (μ XRF) assistida por Radiação Síncrotron

Mostra-se a seguir os mapeamentos μ XRF das frações mássicas do Silício (linha Si- $K\alpha$), e do Tungstênio (linha W- $L\alpha$), assim como os mapeamentos de correlação espacial Silício e Tungstênio, tratados com o programa PyMCA 4.4, para as amostras de Poli(imidas) dopadas com Ormosil (PI-ORM-HPW) das duas faces das membranas (lado brilhante e lado fosco). Das Figuras 6.33 a 6.35 são mostrados os mapeamentos μ XRF das frações mássicas do Silício (Si) nas amostras PATH-1, PATH-2, PATH-3:

Figura 6.33- Mapeamentos μ XRF das frações mássicas do Silício para a amostra PATH-1 lado brilhante (esquerda), lado fosco (direita).

Fonte: Autoria própria

Figura 6.34- Mapeamentos μ XRF das frações mássicas do Silício para a amostra PATH-2 lado brilhante (esquerda), lado fosco (direita).

Fonte: Autoria própria

Figura 6.35- Mapeamentos μ XRF das frações mássicas do Silício para a amostra PATH-3 lado brilhante (esquerda), lado fosco (direita).

Fonte: Autoria própria

Das Figuras 6.36 a 6.38 são mostrados os mapeamentos μ XRF das frações mássicas do Tungstênio(W) nas amostras PATH-1, PATH-2, PATH-3:

Figura 6.36- Mapeamentos μ XRF das frações mássicas do Tungstênio para a amostra PATH-1 lado brilhante (esquerda), lado fosco (direita).

Fonte: Autoria própria

Figura 6.37- Mapeamentos μ XRF das frações mássicas do Tungstênio para a amostra PATH-2 lado brilhante (esquerda), lado fosco (direita).

Fonte: Autoria própria

Figura 6.38- Mapeamentos μ XRF das frações mássicas do Tungstênio para a amostra PATH-3 lado brilhante (esquerda), lado fosco (direita).

Fonte: Autoria própria

Das Figuras 6.39 a 6.41 são mostrados os mapeamentos μ XRF das frações mássicas do Silício (Si) e do Tungstênio(W) nas amostras PATH-1, PATH-2, PATH-3:

Figura 6.39 - Mapeamentos μ XRF da correlação espacial das frações mássicas de Silício (Si-K α) e Tungstênio (W-L α) na amostra PI-ORM-HPW PATH-1: lado brilhante (esquerda), lado fosco (direita).

Fonte: Autoria própria

Figura 6.40 - Mapeamentos μ XRF da correlação espacial das frações mássicas de Silício (Si-K α) e Tungstênio (W-L α) na amostra PI-ORM-HPW PATH-2: lado brilhante (esquerda), lado fosco (direita).

Fonte: Autoria própria

Figura 6.41 - Mapeamento μ XRF da correlação espacial das frações mássicas de Silício (Si-K α) e Tungstênio (W-L α) na amostra PI-ORM-HPW PATH-3: lado brilhante (esquerda), lado fosco (direita).

Fonte: Autoria própria

Dos mapeamentos μ XRF das frações mássicas, ilustrados nas Figuras 6.33 a 6.38 revelam a mesma tendência que os mapeamentos μ XRF das intensidades: que o Silício (Si) apresenta um maior grau de heterogeneidade que o Tungstênio(W). Os mapeamentos da correlação espacial, ilustrados nas Figuras 6.39, 6.40 e 6.41 revelam diferenças entre as distribuições do Silício e do Tungstênio dependendo da face analisada (brilhante ou fosca), além disso, revelam poucas regiões em comum (cor amarelo) entre estes elementos, dando indícios que estes ocupam preferencialmente zonas diferentes nestes materiais.

6.4.2 Análise Semiquantitativa por Parâmetros Fundamentais (FP)

Mostram-se a seguir os resultados obtidos para as amostras de PI-ORM-HPW, utilizando o programa PyMCA 4.4 baseado em Parâmetros Fundamentais (FP), considerando os fatores geométricos e instrumentais correspondentes à linha D09B-XRF do LNLS-Campinas-Brasil ^{[8], [9]}. O número de espectros avaliados por amostra para o cálculo das concentrações foi de 400.

Tabela 6.9- Resultados para Silício e Tungstênio usando o programa PyMCA para as amostras PI-ORM-HPW

Amostra	[Si] (%m/m) μ XRF PyMcA	[W] (%m/m) μ XRF PyMcA
PATH-1	2,13 $\pm$ 0,43	8,37 $\pm$ 0,32
PATH-2	5,52 $\pm$ 1,59	7,52 $\pm$ 0,57
PATH-3	6,73 $\pm$ 1,44	6,79 $\pm$ 0,84

Fonte: Autoria própria

6.4.3 Fluorescência de Raios-X de laboratório - espectrômetro de bancada na modalidade de energia dispersiva (EDXRF)

Foram preparados em nosso laboratório materiais de referência a partir de Poli(imidas) dopadas com SiO₂ Aerosil-Evonik (área superficial 110 $\pm$ 20 m²/g). As amostras foram preparadas dopando a preparação das Poli(imidas) com distintos volumes de uma suspensão de SiO₂ Aerogel Evonik em DimetilAcetamida (DMac) com uma concentração de 20g.L⁻¹. Nestes materiais, as medidas XRF foram desenvolvidas em atmosfera de Hélio, porque em atmosfera de ar é inviável, devido ao fato de que este último absorve de forma significativa a emissão Fluorescente de Silício.

Tabela 6.10- Materiais de Referência de Silício

Código do Material de Referência	Volume de Solução de SiO₂ em DMac(10⁻⁶ L)	Concentração Nominal de Silício [Si] (%m/m)
Padrão-1	351	1,16%
Padrão-2	718	2,38%
Padrão-3	2105	7,00%
Padrão-4	2807	9,33%
Padrão-5	3508	11,65%

As concentrações foram calculadas sem considerar a presença do solvente

Fonte: Autoria própria

Ilustram-se na figura a seguir os materiais de referência para o elemento Silício preparados no nosso laboratório.

Figura 6.42 - Materiais de Referência de Silício preparados no nosso laboratório.

Fonte: Autoria própria

Na figura seguinte mostram-se os mapeamentos μ XRF (das frações mássicas) do Silício de dois materiais de referência preparados no nosso laboratório:

Figura 6.43 - Mapeamentos μ -XRF das frações mássicas do Silício para os materiais de referência preparados.

Fonte: Autoria própria

Da Figura 6.43, pode-se ver o alto grau de homogeneidade da distribuição elementar do Silício nessas amostras, pelo qual podem ser usados como materiais de referência.

Figura 6.44– Curva analítica para o Silício (Si) por EDXRF sob atmosfera de Hélio, usando o programa Omniam. (Número de repetições por material de referência=3)

Fonte: Autoria própria

Para o caso do Tungstênio, como a estrutura do Ácido Fosfotúngstico (HPW) não é alterada após do processamento ^[7], utilizou-se uma curva de calibração

analítica a partir do preparo de filmes de Ormosils, contendo diferentes concentrações HPW. As leituras foram realizadas em atmosfera de Hélio.

Tabela 6.11- Materiais de Referência de Tungstênio.

Código do Material de Referência	Concentração de HPW nos Ormosils (mol. L ⁻¹)	Concentração Nominal de Tungstênio [W] (%m/m)
Padrão-1	5,0. 10 ⁻³	1,1%
Padrão-2	7,0. 10 ⁻³	1,5%
Padrão-3	1,0. 10 ⁻²	2,2%
Padrão-4	3,0. 10 ⁻²	6,6%
Padrão-5	5,0. 10 ⁻²	11,0%
Padrão-6	7,0. 10 ⁻²	15,4%

As concentrações foram calculadas sem considerar a presença do solvente

Fonte: Autoria própria

Figura 6.45– Curva analítica para o Tungstênio (W) por EDXRF em atmosfera de Hélio, usando o programa Omniam. (Número de repetições por material de referência=3)

Fonte: Autoria própria

A seguir, estão ilustrados os espectros de Silício e Tungstênio obtidos:

Figura 6.46- Espectros de Silício (Si) para as amostras PI-ORM-HPW: PATH-1, PATH-2, PATH-3 por EDXRF.

Fonte: Autoria própria

Figura 6.47- Espectros de Tungstênio (W) para as amostras PI-ORM-HPW: PATH-1, PATH-2, PATH-3 por EDXRF.

Fonte: Autoria própria

Na sequência, estão apresentadas as concentrações de Tungstênio, obtidas pelo programa Omniam, baseado em Parâmetros Fundamentais (FP) Foram realizadas 10 leituras por amostra.

Tabela 6.12- Resultados para Silício e Tungstênio usando o espectrômetro EDXRF de bancada Minipal 4 da Panalytical, mediante o programa Omniam para as amostras. PI-ORM-HPW

Amostra	[Si] (% m/m) EDXRF Panalytical	[W] (% m/m) EDXRF Panalytical
PATH-1	2,3 ±0,2	8,3 ±0,3
PATH-2	6,0 ±0,4	7,1 ±0,2
PATH-3	6,7 ±0,5	6,6 ±0,3

Fonte: Autoria própria

6.4.3 Espectroscopia Óptica de Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES)

É apresentado um esquema do procedimento para a digestão multiácida das membranas **PI-ORM-HPW**.

Figura 6.48- Etapas para a digestão das amostras PI-ORM-HPW para as leituras por ICP-OES

Fonte: Autoria própria

A seguir mostram-se as concentrações de Silício e de Tungstênio obtidas por ICP-OES (três leituras por amostra):

Tabela 6.13- Resultados para Silício e Tungstênio por ICP-OES para as amostras PI-ORM-HPW

Amostra	[Si] (%m/m) ICP-OES CAQUI-IQSC	[W] (%m/m) ICP-OES CAQUI-IQSC
PATH-1	2,0 ±0,1	8,0 ±0,5
PATH-2	5,8 ±0,4	6,9 ±0,2
PATH-3	6,9 ±0,4	6,4 ±0,3

Fonte: Autoria própria

6.4.4. Espectrometria de Ativação por Nêutrons (INAA)

São mostradas as concentrações de Tungstênio, obtidas por INAA, das membranas **PI-ORM-HPW** (2 leituras por amostra):

Tabela 6.14- Concentrações de Tungstênio obtidas por INAA

Amostra	[W] (%)m/m INAA IPEN
PATH-2	6,5±0,3
PATH-3	6,5±0,3

Fonte: Autoria própria

6.5. Estudo Comparativo

6.5.1. Estudo Comparativo de Silício e Tungstênio por EDXRF, μ XRF, INAA e ICP-OES.

Para os elementos Silício (Si) e Tungstênio (W) os testes de exatidão e precisão foram referenciados aos valores obtidos por ICP-OES. São apresentados a seguir os resultados obtidos por EDXRF, μ XRF e ICP-OES para as amostras de Poli(imidas) contendo Ormosil e Fosfotungstatos (PI-ORM-HPW):

Tabela 6.15- Comparação de resultados para Silício obtidos por EDXRF, μ XRF e ICP-OES

Amostra	[Si] (%m/m) EDXRF Panalytical	[Si] (%m/m) μ XRF PyMcA LNLS	[Si] (%m/m) ICP-OES CAQUI- IQSC
PATH-1	2,3 $\pm$ 0,2	2,1 $\pm$ 0,4	2,0 $\pm$ 0,1
PATH-2	6,0 $\pm$ 0,4	5,5 $\pm$ 1,6	5,8 $\pm$ 0,4
PATH-3	6,7 $\pm$ 0,5	6,7 $\pm$ 1,4	6,9 $\pm$ 0,4

Fonte: Autoria própria

Tabela 6.16- Comparação de resultados de percentagem em massa de W obtidos por EDXRF, μ XRF e ICP-OES nas amostras de filmes auto-suportados de Compósitos de Poli(imida)

Amostra	[W] (%m/m) EDXRF Panalytical	[W] (%m/m) μ XRF PyMcA	[W] (%m/m) INAA IPEN	[W] (%m/m) ICP-OES CAQUI-IQSC
PATH-1	8,3 $\pm$ 0,3	8,4 $\pm$ 0,3	ND	8,0 $\pm$ 0,5
PATH-2	7,1 $\pm$ 0,2	7,5 $\pm$ 0,6	6,5 $\pm$ 0,3	6,9 $\pm$ 0,2
PATH-3	6,6 $\pm$ 0,3	6,8 $\pm$ 0,8	6,5 $\pm$ 0,3	6,4 $\pm$ 0,3

Fonte: Autoria própria. NQ: Não foi analisado

Para o teste de exatidão, cujos resultados são mostrados na Tabela 6.17, foi usado como resultado de referência os obtidos por ICP-OES:

Tabela 6.17- Teste de Exatidão Relativa para Silício para os métodos EDXRF, μ XRF nas amostras de filmes auto-suportados de Compósitos de Poli(imida)

Amostra	Exatidão Relativa (Er) EDXRF [Si] (%)	Exatidão Relativa (Er) μ XRF [Si] (%)
PATH-1	8,2	2,4
PATH-2	7,7	-1,1
PATH-3	-2,2	-1,0

Fonte: Autoria própria

Tabela 6.18- Repetibilidade Relativa para Silício por EDXRF, μ XRF e ICP-OES nas amostras de filmes auto-suportados de Compósitos de Poli(imida).

Amostra	CV -EDXRF [Si] (%)	CV - μ XRF [Si] (%)	CV-ICPOES [Si] (%)
PATH-1	11,1	20,2	4,3
PATH-2	6,0	28,8	3,4
PATH-3	7,0	21,4	4,4

Fonte: Autoria própria

Tabela 6.19- Teste de Repetibilidade Relativa para Silício por EDXRF, μ XRF e ICP-OES nas amostras de filmes auto-suportados de Compósitos de Poli(imida).

Amostra	RSDH (%)	CV - EDXRF/ RSDH	CV- μ XRF/ RSDH	CV-ICP-OES/ RSDH	Parâmetro Horrat esperado
PATH-1	3,8	2,9	5,3	1,1	2,0
PATH-2	3,4	1,8	8,5	1,0	2,0
PATH-3	3,2	2,2	6,7	1,4	2,0

Fonte: Autoria própria

Tabela 6.20- Teste de Exatidão Relativa para Tungstênio para os métodos EDXRF, μ XRF e INAA nas amostras de filmes auto-suportados de Compósitos de Poli(imida).

Amostra	Exatidão Relativa (Er) EDXRF [W] (%)	Exatidão Relativa (Er) μ XRF [W] (%)	Exatidão Relativa (Er) INAA[W] (%)
PATH-1	3,6	4,4	‘-----‘
PATH-2	0,7	6,7	-5,9
PATH-3	3,9	7,1	0,8

Fonte: Autoria própria

Tabela 6.21- Repetibilidade Relativa para Tungstênio por EDXRF, μ XRF, INAA e ICP-OES nas amostras de filmes auto-suportados de Compósitos de Poli(imida).

Amostra	CV -EDXRF [W] (%)	CV - μ XRF [W] (%)	CV-INAA [W] (%)	CV-ICPOES [W] (%)
PATH-1	3,1	3,8	‘-----‘	4,4
PATH-2	2,8	7,6	5,1	2,1
PATH-3	3,9	12,3	4,9	3,9

Fonte: Autoria própria

Tabela 6.22- Teste de Repetibilidade Relativa Relativa para Tungstênio por EDXRF, μ XRF, INAA e ICP-OES nas amostras de filmes auto-suportados de Compósitos de Poli(imida).

Amostra	RSDH (%)	CV - EDXRF/ RSDH	CV- μ XRF/ RSDH	CV-INAA/ RSDH (%)	CV-ICP- OES/ RSDH	Parâmetro Horrat esperado
PATH-1	3,1	1,0	1,2	‘-----‘	1,4	2,0
PATH-2	3,2	0,9	2,4	1,6	0,7	2,0
PATH-3	3,3	1,2	3,7	1,5	1,2	2,0

Fonte: Autoria própria

O teste de exatidão de Silício e Tungstênio revelou para os métodos EDXRF e μ XRF valores menores que 10%, sendo assim, podem ser considerados como métodos de quantificação adequados. O teste de repetibilidade relativa de Horrat para o Tungstênio mostrou que os métodos EDXRF e μ XRF apresentaram valores estimados de precisão aceitáveis. Para o caso de Silício, o teste de Horrat mostrou que o método EDXRF possui valores perto do valor esperado, mas para o método μ XRF apresenta valores estimativos da precisão inaceitáveis. Isto se pode justificar na heterogeneidade da distribuição do Silício ao nível micrométrico nestes materiais, como foi ilustrado nos mapeamentos μ XRF. A seguir são comparadas graficamente as concentrações nominais de Silício e Tungstênio com as experimentais obtidas pelos métodos ICP-OES, EDXRF e μ XRF para estes materiais:

Figura 6.49- Concentração mássica de Silício Teórica e Experimental para as amostras compósitas PI-ORM-HPW.

Fonte: Autoria própria

Figura 6.50- Concentração mássica de Tungstênio Teórica e Experimental nas amostras PI-ORM-HPW.

Fonte: Autoria própria

As Figuras 6.49 e 6.50 ilustram a consistência entre os valores nominais e experimentais. Na sequência, foi avaliada a existência de diferenças significativas entre os métodos analíticos aplicados, segundo o seguinte procedimento:

Figura 6.51- Esquema dos testes estatísticos aplicados aos métodos de análise.

Fonte: Autoria própria

Mostra-se um resumo dos resultados de diferenças significativas entre os métodos de análise para as amostras PATH-1, PATH-2, PATH-3:

Amostra PATH-1	Si	Métodos	μXRF	EDXRF	ICPOES
	PATH-1	μXRF	".."	Sim	Sim
	PATH-1	EDXRF	Sim	".."	Não
	PATH-1	ICPOES	Sim	Não	".."
	W	Métodos	μXRF	EDXRF	ICPOES
	PATH-1	μXRF	".."	Não	Não
Amostra PATH-2	Si	Métodos	μXRF	EDXRF	ICPOES
	PATH-2	μXRF	".."	Sim	Sim
	PATH-2	EDXRF	Sim	".."	Não
	PATH-2	ICPOES	Sim	Não	".."
	W	Métodos	μXRF	EDXRF	ICPOES
	PATH-2	μXRF	".."	Não	Não
Amostra PATH-3	Si	Métodos	μXRF	EDXRF	ICPOES
	PATH-3	μXRF	".."	Sim	Sim
	PATH-3	EDXRF	Sim	".."	Não
	PATH-3	ICPOES	Sim	Não	".."
	W	Métodos	μXRF	EDXRF	ICPOES
	PATH-3	μXRF	".."	Não	Não

Fonte: Autoria própria

A partir dos valores correspondentes aos métodos de análise aplicados, que não apresentaram diferenças significativas, foi aplicado o teste de ANOVA e a seguir são mostradas as concentrações obtidas por ditos métodos:

Tabela 6.23- Resultados para as concentrações de Silício

Amostra	[Si] (%m/m)	Coefficiente de Variação (%)
PATH-1	2,16 ±0,17	7,7%
PATH-2	5,80 ±0,35	6,0%
PATH-3	6,70 ±0,37	5,5%

Fonte: Autoria própria

Tabela 6.24- Resultados para as concentrações de Tungstênio

Amostra	[W] (%m/m)	Coefficiente de Variação (%)
PATH-1	8,13 ±0,30	3,7%
PATH-2	7,20 ±0,38	5,3%
PATH-3	6,57 ±0,50	7,6%

Fonte: Autoria própria

6.6. Discussão de Resultados

1. Dos mapeamentos por Microfluorescência de Raios-X (μ XRF), pode-se deduzir a presença de gradientes de concentração de Silício e Tungstênio ao longo da profundidade do material, contudo apresentam comportamentos distintos. No caso do Silício a distribuição das intensidades na espessura apresenta um aumento com a profundidade, na medida em que sua concentração nominal aumenta (mostrado na Figura 6.10). No caso do Tungstênio a distribuição das intensidades na espessura apresenta uma queda com a profundidade, na medida em que sua concentração nominal aumenta (ilustrado na Figura 6.13). Uma explicação para estes diferentes comportamentos seria que na medida em que a concentração do Silício aumenta este elemento substitui o espaço ocupado pelo Tungstênio na espessura do material, movimentado este último elemento às faces. Isto fornece indícios que estes elementos ocupam preferencialmente regiões distintas nestes materiais, corroborando os mapeamentos da correlação espacial, ilustrados nas Figuras 6.17, 6.18, 6.19, 6.39, 6.40 e 6.41. Nas Figuras 6.52 e 6.53 são correlacionadas a concentrações nominais e experimentais do Silício e Tungstênio obtidas por EDXRF em ambas das faces:

Figura 6.52- Concentração de Silício Nominal e Experimental (lado fosco e brilhante).

Fonte: Autoria própria

Figura 6.53- Concentração de Tungstênio Nominal e Experimental (lado fosco e brilhante).

Fonte: Autoria própria

A Figura 6.52 revela que na medida em que aumenta a concentração nominal de Silício, aumenta a diferença entre as concentrações correspondentes aos lados fosco e brilhante, gerando-se um gradiente de concentração na profundidade destes materiais. A figura 6.53 revela que na medida em que aumenta a concentração nominal de Tungstênio, diminui a diferença entre as concentrações correspondentes aos lados fosco e brilhante, provavelmente porque os aglomerados dos Fosfotungstatos presentes na espessura são substituídos pelos aglomerados dos compostos de Silício, sendo os primeiros deslocados à

superfície. Isto se justificaria se houvera diferença na energia superficial entre os aglomerados de Silício e Tungstênio. Contudo, as intensidades destes elementos (Si, W) são superiores nas faces (foscas e brilhantes) em relação ao interior do material; mas há uma maior diferença de intensidades entre o interior e o lado fosco do que entre o interior e o lado brilhante. Uma representação gráfica destes gradientes de intensidades (portanto das concentrações) é mostrada na Figura 6.54.

Figura 6.54- Modelo de gradientes de concentração para o Silício e o Tungstênio nas amostras PI-ORM-HPW

Fonte: Autoria própria

2. Dos mapeamentos μ XRF das intensidades e das frações mássicas, pode-se ver que o Tungstênio está mais homogeneamente distribuído que o Silício, o que pode ser explicado pela alta solubilidade dos Fosfotungstatos em meios orgânicos e inorgânicos ^[98]. Esta homogeneidade do Tungstênio foi evidenciada pela estimativa da precisão no Estudo Comparativo.
3. A análise por Fluorescência de Raios-X em Ângulo Rasante (GIXRF) mostrou que a segregação do Tungstênio na superfície do material não é significativa, entretanto, fornece indícios de uma segregação deste elemento ao longo da profundidade do material.

4. Os mapeamentos mediante Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)^[7], ilustrados nas Figuras 6.22 e 6.23, não mostram na fratura um número grande de partículas soltas. Estas últimas foram observadas na superfície das amostras analisadas, as quais aumentam com o conteúdo de Silício durante o preparo. Foram feitas estimativas dos tamanhos das partículas, e correlacionando com os valores encontrados na literatura, encontrou-se que estes correspondem às nanopartículas de SiO₂, as quais aumentam com o teor de TEOS, e portanto de Silício no preparo destes materiais. Destas observações, pode-se inferir que o Silício se concentra principalmente na superfície destes materiais. Referente às partículas visualizadas na fratura das amostras analisadas, fez-se uma estimativa do tamanho delas não encontrando concordância com os valores correspondentes às partículas de SiO₂, pelo que se trataria de outra classe de aglomerados.
5. Dos Difrátogramas ilustrados nas Figuras 6.24 ^[7] e 6.25 ^[115], observam-se os mesmos padrões de difração. Se for levado em consideração que a Figura 6.25 corresponde às amostras que não contêm Fosfotungstatos ([PW₁₂O₄₀]³⁻) em sua composição; pode-se deduzir que estes últimos não constituem espécies com um alto grau de cristalinidade nestes materiais. A comparação dos picos entre as amostras fornece indícios da interação dos Fosfotungstatos com os grupos que compõem estes materiais, os quais tendem a diminuir o grau de cristalinidade, possivelmente porque inibe parcialmente a formação de nanopartículas de SiO₂.
6. Da comparação dos resultados obtidos por DRX e WAXS, infere-se que nestes materiais se formam as estruturas correspondentes aos Sesquisiloxanos Oligoméricos Poliedrais (POOSs). Os difratogramas ilustrados na Figura 6.24 revelam que a amostra que não contém Fosfotungstatos em sua composição (PAT) é a que apresenta o maior grau de cristalinidade; isto devido à formação de nanopartículas de SiO₂. Esta amostra não apresenta os picos relacionados às estruturas POOSs, assim se infere que os Fosfotungstatos contribuem de forma direta ou indireta na formação destas estruturas.
7. Os resultados de EXAFS da primeira esfera (Figuras 6.29 e 6.30) e da segunda esfera (Figuras 6.31 e 6.32) de coordenação da borda de absorção L_{III} do Tungstênio (W-L_{III}) revelam um comportamento diferente dos Fosfotungstatos

($[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$) na amostra PATH-3, quando comparada ao Ácido Fosfotúngstico hidratado cristalino (HPW). Como a estrutura dos Fosfotungstatos não muda ou se quebra, após o tratamento térmico destes materiais ^[7]; pode-se propor que os átomos ao redor da primeira esfera de coordenação de Tungstênio (Fósforo, Oxigênio e outros átomos de W) na amostra PATH-3 interagem com átomos diferentes, provavelmente C, Si, N dos grupos $\equiv\text{SiOH}_2^+$, $\equiv\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3^+$ ^[7] ou de outros grupos presentes na composição da amostra. Se o espectro XANES não mostrou alterações na forma e nas intensidades das bordas, isso indica que não existem mudanças nas estruturas dos Fosfotungstatos, mostrando apenas um leve deslocamento e uma redução na largura do pico, esta última segundo Ferreira (2014) “*sendo relacionada à presença de nanocristais ou a estruturas paracristalinas*” ^[7]. Segundo Kozhevnikov ^[98], nas estruturas “gaiolas” dos Heteropoliânions, como os Fosfotungstatos, “*as moléculas polares e apolares entram e saem delas*”. Considerando a alta solubilidade dos Fosfotungstatos com moléculas orgânicas e inorgânicas de cadeia curta, seriam possíveis interações fracas entre estes grupos $\equiv\text{SiOH}_2^+$, $\equiv\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3^+$ e os Fosfotungstatos, o que explicaria os diferentes perfis das oscilações EXAFS nestes materiais. Análises por RMN (^{31}P) de Fósforo não forneceram alterações nas amostras ^[7], possivelmente porque este elemento não está ligado diretamente ao Tungstênio (W). Estes átomos (P,W) interagem através da ligação P-O(1)-W, cuja distância total é de 3,96 Å ^[99], a qual está fora do alcance da primeira esfera de coordenação do Tungstênio. Já dos resultados EXAFS para a segunda esfera de coordenação da borda de absorção L_{III} do Tungstênio (W- L_{III}) na amostra PATH-3, é possível observar também um comportamento diferente que nos Fosfotungstatos. Nesta segunda esfera existem distâncias na faixa da ligação P-O(1)-W, e se não foi possível de identificar por RMN de Fósforo pode ser porque a concentração molar do Fósforo foi baixa, ou porque estas interações estão mais relacionadas com o Tungstênio que está localizado na parte externa da estrutura dos Fosfotungstatos do que com o Fósforo que está localizado na parte interna desta estrutura. Estudos RMN de Tungstênio (^{183}W) ou de RMN (^{31}P) de Fósforo bidimensionais ajudariam a esclarecer este ponto.

8. Dos resultados obtidos por Difração de Raios-X (DRX), ilustrados na Figura 6.24, as amostras PATH-1, PATH-2, PATH-3 que contêm Fosfotungstatos em sua composição estrutural apresentam comportamentos similares, o qual foi também observado nos resultados por Difractometria de Raios X de alto ângulo (WAXS), na Figura 6.27 ^[7]. Além disso, houve coincidência de DRX e WAXS nos picos localizados a 19,5° e 31,5°, desta forma mostrando a convergência entre estas duas técnicas de caracterização. O ponto a destacar, nos resultados obtidos por DRX, é a grande diferença de intensidade e forma do pico entre a amostra que não contém Fosfotungstatos (PAT) e as que contêm Fosfotungstatos (PATH-1, PATH-2, PATH-3). Além disso, as amostras PATH-1, PATH-2, PATH-3 apresentam um halo amorfo de natureza semicristalina e, por outro lado, a amostra PAT apresenta um pico de maior intensidade e menor largura à meia altura, comparada as outras amostras, portanto, apresentando um maior grau de cristalinidade. Estas diferenças fornecem indícios de que existe interação entre os Fosfotungstatos e os grupos constituintes do material, que criam mudanças no comportamento cristalino. O que faltaria confirmar é se estas interações dos Fosfotungstatos, propostas a partir dos resultados por DRX, são as mesmas que as observadas nas análises por EXAFS no item 7.
9. As Tabelas 6.17 e 6.20 mostraram um valor apropriado de exatidão (<10%) nas concentrações de Silício e Tungstênio obtidas por EDXRF e por μ XRF para as amostras PATH-1, PATH-2 e PATH-3. Desta forma, demonstram a efetividade dos métodos de análise XRF em quantificar estes elementos nestes materiais.
10. O teste de Repetibilidade Relativa de Horrat (Tabelas 6.19 e 6.22) mostrou que EDXRF é um método de análise com aceitável precisão para o Tungstênio, mas necessita de aprimoramento para o Silício na amostra com menor conteúdo deste elemento (PATH-1). A amostra PATH-2, por sua vez, tem uma aceitável estimativa da precisão, e no caso da amostra PATH-3, está próxima ao valor esperado (2.0). Considerando que EDXRF é uma análise bulk da amostra, esta falta de precisão para o Silício pode-se explicar na segregação deste elemento na profundidade destes materiais, que está na faixa de 75-100 μ m ^[7]. Outra justificativa seria a heterogeneidade na distribuição de Silício, como foi ilustrado nos mapeamentos μ XRF.

- 11.** No caso de μ XRF, o teste de Horrat mostrou uma inaceitável estimativa de precisão na determinação de Silício e Tungstênio. Este fato pode ser justificado, pois, não se fez uma repetição de leituras sobre um mesmo ponto, e as concentrações obtidas são a média das leituras dos diferentes pontos de amostragem. Contudo, no caso do Tungstênio, os valores obtidos na maioria das amostras estiveram perto do valor esperado. Dos resultados obtidos para o Tungstênio pode-se inferir a homogeneidade na distribuição de Tungstênio nestes materiais, ratificando o exposto nos itens 1 e 2.
- 12.** Da comparação entre os métodos de análise utilizados, vê-se que para o Tungstênio não existe diferença significativa entre eles. Para o caso do Silício, existe diferença significativa para μ XRF em relação às amostras PATH-1 e PATH-3, principalmente no que diz respeito à estimativa da precisão, porque o teste de exatidão mostra a convergência destes três métodos de análise nestes dois elementos avaliados. Desta comparação, confirma-se que a homogeneidade na distribuição de Tungstênio possibilita a análise por métodos diferentes, e a necessidade de aumentar o número de repetições por ponto, na análise μ XRF, para aprimorar o valor estimado da precisão de Silício.
- 13.** Os resultados obtidos por Microscopia de Força Atômica (AFM) mostraram um valor de rugosidade média (R_a) para a amostra PATH-2 de 0,593nm, segundo Ferreira (2014) ^[7]. A partir desse valor, pode-se inferir que é possível desenvolver medidas XRF em Ângulo Rasante e ainda em condição de Reflexão Total (TXRF), como foi ilustrado na Figura 6.20, mostrando a presença do Tungstênio nas primeiras dezenas de nanômetros na superfície destes materiais.

6.7. Conclusões

1. Os mapeamentos obtidos por Microfluorescência de Raios-X assistida por Radiação Síncrotron (μ XRF), das amostras PI-ORM-HPW, mostraram que existem diferenças entre os padrões de distribuição de Silício (presente como Silicatos e Sesquisiloxanos) e de Tungstênio (presente como Fosfotungstatos) na superfície. Estes mapeamentos superficiais mostraram que o Tungstênio está mais homogeneamente distribuído que o Silício, o que pode ser explicado pela alta solubilidade dos Fosfotungstatos em meios orgânicos e inorgânicos. Os mapeamentos μ XRF também mostraram a presença de gradientes de concentração de Silício e Tungstênio dependentes da espessura do material. O Silício e o Tungstênio se concentram principalmente nas faces foscas do material. Os mapeamentos μ XRF laterais (ao longo da profundidade das amostras) evidenciaram que na medida em que aumenta o teor de Silício nestes materiais, este elemento vai a distribuir-se também na espessura diminuindo sua heterogeneidade a expensas de um aumento na heterogeneidade do Tungstênio, provavelmente pela substituição parcial do Tungstênio.
2. Os Fosfotungstatos ($[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$) contidos na amostra PATH-3 mostraram um comportamento diferente dos Fosfotungstatos no Ácido Fosfotúngstico ou HPW ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$), como foi mostrado nas análises por EXAFS da primeira esfera de coordenação da borda de absorção L_{III} do Tungstênio (W-L_{III}). Propor-se que os átomos no entorno da primeira esfera de coordenação de Tungstênio (Fósforo, Oxigênio e outros átomos de Tungstênio contidos nos Fosfotungstatos) nestes materiais, poderiam interagir fracamente com os átomos de Carbono(C), Silício (Si), Nitrogênio(N) e Oxigênio (O), pertencentes provavelmente aos grupos $\equiv\text{SiOH}_2^+$, $\equiv\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3^+$ ou de outros grupos presentes na composição da amostra. A existência dessas interações fracas pode justificar-se no fato de que estes grupos entram e saem rapidamente da estrutura “gaiola” dos Fosfotungstatos. Estas interações, que não correspondem às ligações químicas e que não puderam ser identificadas nas análises XANES nem por RMN (^{31}P) de Fósforo, explicariam a diferença entre os perfis das oscilações EXAFS nos Fosfotungstatos contidos nestes materiais, quando comparadas ao HPW. Os resultados EXAFS para a segunda esfera de coordenação da borda de absorção

L_{III} do Tungstênio (W- L_{III}), na amostra PATH-3, mostraram também um comportamento diferente do HPW, inclusive mais distinto que o observado na primeira esfera de coordenação. Estas interações propostas estão mais provavelmente relacionadas com o Tungstênio(W), o qual está localizado na parte externa da estrutura dos Fosfotungstatos do que com o Fósforo, que está localizado na parte interna destas estruturas.

3. As amostras que contém Fosfotungstatos (PATH-1 PATH-2, PATH-3) apresentaram natureza semicristalina ou amorfa, como foi revelado pelos resultados obtidos por Difração de Raios-X (DRX). Estes resultados são consistentes com os obtidos pela Difractometria de Raios-X de Alto Ângulo (WAXS). Entretanto, a amostra que não contém Fosfotungstatos (PAT) apresentou uma intensidade comparativamente maior e uma menor largura do pico à meia altura do que as amostras mencionadas anteriormente, apresentando um maior grau de cristalinidade. Essas diferenças no comportamento cristalino, entre as amostras que contém Fosfotungstatos e a amostra PAT, fornecem indícios de que existiria interação entre os Fosfotungstatos e os grupos constituintes do material, podendo ser ou não da mesma natureza que as interações propostas a partir dos resultados das análises por EXAFS. Esta interação geraria a diminuição da natureza cristalina, possivelmente porque inibe parcialmente a formação de nanopartículas de SiO_2 .
4. Nas amostras PATH-1 PATH-2 e PATH-3, os resultados obtidos por DRX e WAXS evidenciam que nestas se formam estruturas correspondentes aos Sesquisiloxanos Oligoméricos Poliedrais (POOSs). Já a amostra que não contém Fosfotungstatos (PAT), apresentou picos de difração que não correspondem com essas estruturas. Esta amostra apresentou um pico em concordância com as partículas de SiO_2 . Logo, pode-se concluir que os Fosfotungstatos contribuem à formação das estruturas POOSs nestes materiais. Os Fosfotungstatos inibiriam parcialmente a criação das nanopartículas de SiO_2 , diminuindo desta forma o grau de cristalinidade, o qual foi revelado nos difratogramas. Menciona-se inibição parcial na formação das nanopartículas de SiO_2 , porque os mapeamentos feitos por MEV revelaram que na medida em que aumenta o teor de TEOS nestes materiais, também aumenta a quantidade de

protuberâncias e o tamanho delas na superfície das amostras contendo os Fosfotungstatos.

5. Microfluorescência de Raios-X assistida por Radiação Síncrotron (μ XRF) e Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva com o espectrômetro de bancada (EDXRF) demonstraram serem métodos de análise quantitativa para o Silício e Tungstênio, nestes materiais, com apropriada exatidão. EDXRF demonstrou ser um método de análise com uma estimativa da precisão aceitável na determinação de Tungstênio, porém, para o Silício, apresentou uma estimativa inaceitável para a amostra com menor teor deste elemento, provavelmente pela heterogeneidade na distribuição deste na superfície dessas amostras, como foi ilustrado nos mapeamentos μ XRF. As análises por μ XRF mostraram uma inaceitável estimativa da precisão na determinação de Silício e Tungstênio, mas este fato pode justificar-se porque não foi feita uma repetição de leituras sobre um mesmo ponto, já que as concentrações obtidas são a média das leituras dos diferentes pontos da amostragem.
6. Os métodos de análise por XRF (μ XRF, EDXRF) não apresentaram diferenças significativas, quando comparados aos resultados por ICP-OES, na determinação de Tungstênio. Para o caso do Silício, existe diferença significativa para μ XRF nas amostras PATH-1 e PATH-3, principalmente no que tange à estimativa da precisão, porque o teste de exatidão mostrou convergência destes três métodos de análise nos elementos avaliados. Precisa-se aumentar o número de repetições por ponto, na análise μ XRF, para aumentar o valor da precisão de Silício, mas, pode-se concluir que o Tungstênio possui uma maior homogeneidade que o Silício nestes materiais, confirmando o ilustrado nos mapeamentos por μ XRF.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS

1. GONÇALVES, L. P. **Nanopartículas de titânio como aditivos em materiais híbridos orgânico inorgânico fotocrômicos baseados em fosfotungstato**. 2011.138f. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.
2. VALGAS DE SOUZA, L. **Filmes de ormosils contendo polioxometalatos e seu fotoreatividade frente a lipídeos e proteínas de adesão**. 2014.130f. Tese de Doutorado em Físico-Química- Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.
3. FERREIRA NETO, E. P. **Preparação, caracterização e comportamento fotocrômico de filmes híbridos de ormosil-fosfotungstato dopados com nanopartículas de ZnO**. Trabalho de Conclusão de Curso, Doutorado, Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo - IQSC-USP, 2011.
4. FERREIRA NETO, E. P.; ULLAH, S.; YSNAGA, O. A. E.; RODRIGUES FILHO, U. P.; Zn²⁺-doped ormosil-phosphotungstate hybrid films with enhanced photochromic response. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, Vol. 72, Number 2, 2014, p.290–300. DOI 10.1007/s10971-014-3404-7.
5. ROSSI, K. **Ormosils em matriz de hidroxiuretana-poli (dimetilsiloxano) obtida via fixação de CO₂: síntese, caracterizações e aplicações**. Tese em andamento - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.
6. ROSSI, K.; SANTOS, V; EBERLIN, M; RISCHKA, K; NOESKE, M; TREMILIOSI FILHO, G; RODRIGUEZ FILHO, U. Efficient green synthesis of bis (cyclic carbonate) poly (dimethylsiloxane) derivative using CO₂ addition: a novel precursor for synthesis of urethanes. **RSC Advances**, v. 4, p. 24334, 2014,
7. FERREIRA, F. **Desenvolvimento de materiais híbridos baseados em poliimida**. Tese de Doutorado - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, Brasil, 2014, 149 páginas.

8. PÉREZ, C.; RADTKE, M.; SÁNCHEZ, H.; TOLENTINO, H.;
NEUENSHWANDER, R.; BARG, W.; RUBIO, M.; SILVEIRA BUENO, M.;
RAIMUNDO, I.; ROHWEDDER. Journal of synchrotron radiation x-ray
fluorescence at the LNLS: Beamline Instrumentation and Experiments. **X-Ray
Spectrometry**, Vol.28, 1999, p. 320–326.
9. BRAZILIAN SYNCHROTRON LIGHT LABORATORY. **Facility report
activity 2011**. Chapter 3: Beam Lines, p. 106-114.
10. JANSSENS, K. H. A.; ADAMS, F. C. V.; RINDBLY, A. **Microscopic x-ray
fluorescence analysis**. Chichester: John Wiley, 2000. 420 p.
11. JANSSENS, K.; DE NOLF, W.; VAN DER SNICKT, G. Recent trends in
quantitative aspects of microscopic x-ray fluorescence analysis. **Trends in
Analytical Chemistry**, v.29, 6, p. 464-478, 2010.
12. JANSSEN, K.; ADAMS, F.; SNIGIREVB. A. Microscopic x-ray fluorescence
analysis and related methods with laboratory and synchrotron radiation
sources. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 13, 1998, p.319–
331.
13. JANSSENS, K. VINCZE, L; AERTS,A.; ADAMS, F.; JOHNES,W.;
KNÖCHEL, A. Synchrotron radiation induced x-ray microfluorescence
analysis. **Mikrochimica. Acta Supplementary**, 13, p. 87-115,1996.
14. JENKINS, R.; DE VRIES, B. **Worked examples in x-ray spectrometry**.
Netherlands: Philips Technical Library, 1970. 137p.
15. JENKINS, R.; GOULD, R.; GEDCKE, D. **Quantitative x-ray spectrometry**.
New York: Marcel Dekker, 1995. 208p.
16. JENKINS, R. **X-ray fluorescence spectrometry**. Chemical analysis v. 152.
New York: John Wiley, 1999.
17. KLOCKENKÄMPER, R. **Total reflection x-ray fluorescence analysis**.
Chemical analysis A series of monographs on analytical chemistry and its
applications, v. 140, New York: John Wiley, 1997. 246 p.
18. DZIUNIKOWSKI, B. **Energy dispersive x-ray fluorescence analysis**.
Comprehensive Analytical Chemistry v. xxiv. Warsaw: Elsevier,1989. 431p.
19. LIEBHAFSKY, H; PFEIFFER, H.; WINSLOW, E.; ZEMANY, P. **X-ray
absorption and emission in analytical chemistry**. New York: Editorial John
Wiley, 1960. 357p.

20. MÜLLER, R. **Spectrochemical analysis by x-ray fluorescence**. New York: Plenum Press, 1972. 327p.
21. COMPTON, A.; ALLISON, S. **X-rays in theory and experiment**. Chicago: D. Van Nostrand Company Inc, 1967, 828p.
22. BECKHOFF, B.; KANNGIEßER, B.; LANGHOFF, N.; WEDELL, R.; WOLFF, H. **Practical x-ray fluorescence analysis**. Berlin: Springer-Verlag, 2006, p. 433-533.
23. VAN GRIEKEN, R.; MARKOWICZ, A. **Handbook of X-Ray Spectrometry**. New York: Marcel Dekker, 2002. p. 1-38.
24. ALEXEIEV, V. **Semimicroanálisis químico cualitativo**. Traducción: Victoria Valdez. Moscú: Editorial Mir, 1959, p. 524.
25. KAWAI, J.; OHTA, M.; KONISHI, T. Chemical effects in high resolution nickel K_{α} x-ray fluorescence spectra. **Analytical sciences - The japan society for analytical chemistry**- v.21, p. 865-868, 2005.
26. MAEDA, K; KAWAI, J. Interfering Line in Trace Analysis by X -Ray Spectrometry: Radiative Auger Satellites. **Advances in X-Ray Analysis Japan**, vol.25, p. 25-38, 1993.
27. TSUJI, K. Micro-x-ray fluorescence, **Encyclopedia of analytical chemistry**, 2010 DOI: 10.1002/9780470027318. a9067.
28. GOLDIN, L; NÓVIKOVA, G. **Introducción a la física cuántica**. Traducción Antonio Molina. Moscú: Editorial Mir, 1988. 344p.
29. CURRIE, L. Limits for qualitative detection and quantitative determination. **Analytical Chemistry**, v.3, p. 586-593, 1968.
30. JURADO, M. **Aplicación de Microsoft Excel a la Química Analítica: validación de métodos analíticos**. 2008. Disponível em: < <http://personal.us.es/jmjurado/docs/AQAEXCEL.pdf> >, acesso em 20 Setembro 2014.
31. SHERMAN, J. The theoretical derivation of fluorescent x-ray intensities from mixtures. **Spectrochimica Acta**, v. 7, p. 283-306, 1955.
32. SHIRAIWA, T; FUJINO, N. Theoretical calculation of fluorescence intensities in fluorescent x-ray spectrochemical analysis. **Journal of Applied Physics**, v. 5, p. 886-899, 1966.
33. PÉREZ, C. **Análisis por microfluorescencia de rayos-x con radiación sincrotrón utilizando óptica capilar: Principios, desarrollos y aplicaciones**.

2004. 130p. Tesis (Doctorado en Física). Facultad de Matemática, Astronomía y Física. Universidad Nacional de Córdoba, Argentina.
34. BENNET, H.; OLIVER, G. **XRF analysis of ceramics, minerals and allied materials**. Chichester: John Wiley, 1992. p. 1-9.
  35. NUNES, L. C. **Estratégias quimiométricas para análise de plantas por espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por laser**. 2010.169f. Tese de Doutorado em Ciências, Área de Química Analítica. Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2010.
  36. BUZZI, A. **El descubrimiento de los Rayos X**. Capítulo de Historia y Humanidades. Sociedad Argentina de Radiología. Disponível em: < http://www.sar.org.ar/web/docs/dayrad/hisotria_radiologia.pdf >, acesso em 20 Setembro 2014.
  37. CHANG, W., **Analytical Micro X-ray Fluorescence Spectrometer**. Advances in X- ray Analysis, v.44. Newtown Square: ICDD, 2001. p. 32.
  38. MEIRER, F.; SINGH, A. ; PEPPONI, G.; STRELI, C.; HOMMA, T.; PIANETTA, P. Synchrotron radiation-induced total reflection X-ray fluorescence analysis. **Trends in Analytical Chemistry**. v. 29, 6, p.481-496, 2010.
  39. WOBRAUSCHEK, P; AIGINGER, H. Total-reflection x-ray fluorescence spectrometric determination of elements in nanogram amounts. **Analytical Chemistry**, v. 47, 6, p. 852-855, 1975.
  40. WOBRAUSCHEK, P.; SMOLEK, S.; STRELI, C.; ZOEGER, N.; Improved micro x-ray fluorescence spectrometer for light element analysis. **Review of Scientific Instruments** 81, 053707, p. 1-6, 2010.
  41. LADISICH, W.; RIEDER, R.; WOBRAUSCHEK, P.; AIGINGER, H. Total reflection x-ray fluorescence analysis with monoenergetic excitation and full spectrum excitation using rotating anode X-ray tubes. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment**, v. 330, 3, p. 501-506, 1993.
  42. CLAISSE, F; SAMSON, C. **Heterogeneity effects in x-ray analysis**. Advances in X-ray Analysis, v.5, New York, p. 335-354, 1962.
  43. DEODHAR, G. Some Investigations in Rontgen Spectra Part I. - X-ray spark lines. **Proceedings of the Royal Society A**, v.131, p. 633- 647,1931.

44. DEODHAR, G. Some Investigations in Rontgen Spectra PartII . - X-ray spectra and chemical combination- sulphur. **Proceedings of the Royal Society A**, v.131, p. 647-658, 1931.
45. FITTSCHEN, U.; FALKENBERG, G. Trends in environmental science using microscopic X-ray fluorescence. **Spectrochimica Acta Part B**, v.66, p. 567–580, 2011.
46. HOLMES, G. The limitations of accurate “thin-film” x-ray fluorescence analysis of natural particulate matter: problems and solutions. **Chemical Geology**, v.33, p. 333-353, 1981.
47. MEISEL, A.; LEONHARDT, G.; SZARGAN, R. **X-ray spectra and chemical binding**. Berlin: Springer-Verlag, 1989. p.501-525, 559-597, 631-667.
48. KHUDER, A. Determination of Uranium in Phosphoric Acid by XRF using lacunary polytungstophosphate salt ($K_{10}P_2W_{17}O_{61}$). **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 224, p. 49-51, 1997.
49. KOSIOR, E. **Combined phase and X-ray fluorescence imaging at the sub-cellular level**. Thèse docteur de l’université de Grenoble Spécialité: Thèse soutenue publiquement le 19/02/2013.
50. MOCHIZUKI, M.; YAMAMOTO, T; NAGASHIMA, S; UDA, M. Estimation of the $FK_{\alpha}K^1L$ satellite based on the MO scheme. **Nuclear Instruments in Physics Research B**. v.109, p.31-38, 1996.
51. RÖNTGEN, W. **On a new kind of rays**. Würzburg Physical and Medical Society, 1895.
52. SAMEK, L., INJUK, J; VAN ESPEN, P.; VAN GRIEKEN, R, . Performance of a new compact edxrf spectrometer for aerosol analysis. **X-ray Spectrometry**, v. 31, 1, p.84–86, 2002.
53. RIGAKU. Fully Automated RIX 3001 x-ray spectrometer. **The Rigaku Journal**, v. 13, 2, 1996.
54. NAKAI, I. **X-ray fluorescence**. Tokyo University of Science, Department of Applied Science.
<http://cheiron2008.spring8.or.jp/lec_text/Oct.5/2008_I.Nakai.pdf>, acesso em 20 Setembro 2014.

55. COX, G.; POLLARD, A. Computer programmes for the correction of matrix effects in the XRF analysis of glass, ceramics and related silicate systems. *Journal of Archaeological Science*, v. 8, 2, p. 121–131, 1981.
56. KARANATSIOS, J.; FREIBURG, C.; REICHERT, W. BARNERT-WIEMER, H. Quantitative multi-element analysis of denitration ceramics by X-ray fluorescence spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 7, 3, p. 979-983, 1988.
57. POTTS, P.; WEBB P.; WATSON, J. Industrial and environmental applications of x-ray fluorescence spectrometry. Exploiting energy dispersive x-ray fluorescence spectrometry for the determination of trace elements in geological samples. **Analytical Proceedings**, v. 27, p. 67, 1990.
58. CLOETE, HCC. A Comparison of Software Packages for X-Ray Fluorescence Analysis of Silicates on Fusion Disks. JCPDS-International Centre for Diffraction Data, p. 743-752, 1999
59. WOLFF, T.; MALZER, W.; MANTOUVALOU, I.; HAHN, O.; KANNGIEBER, B. A new fundamental parameter based calibration procedure for micro x-ray fluorescence spectrometers. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 66, 2011, p. 170-178.
60. TERNOV, I. **Synchrotron Radiation And Its Applications**. Translated from Russian by S.J. Amoretty. New York: Harwood Academic Publishers, 1985. 379p.
61. X-Ray Data Booklet Section 2.2 History of Synchrotron Radiation.
<http://xdb.lbl.gov/Section2_Sec_2-2.html>, acesso em 31 de Março de 2015.
62. HETTEL, R.; DECKER, G; CARWARDINE, J. History of Synchrotron Radiation Sources. The Stanford Synchrotron Radiation Lightsource (SSRL), 2003. <http://www.aps.anl.gov/asd/diagnostics/uspas03/SR_history.pdf>.
63. EUROPEAN SYNCHROTRON RADIATION FACILITY (ESFR).
<<http://www.esrf.eu/about/synchrotron-science>>, acesso em: 03 Abril de 2015.
64. SOLÉ, V. A.; PAPILLON, E.; COTTE, M.; WALTER, P.; SUSINI, J. A multiplatform code for the analysis of energy-dispersive X-ray fluorescence spectra. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 62, 1, p. 63-68.
65. LABORATÓRIO NACIONAL DE LUZ SÍNCROTRON (LNLS)
<<http://lnls.cnpem.br/beamlines/>>, acesso em: 03 Abril de 2015.

66. ASHLEY, D.; ANDREWS, K. Analysis of aluminosilicate materials by x-ray fluorescence spectrometry. **The Analyst**, v. 97, 1160, p.841-847 1972.
67. BORG, J.; QUIRICO, E.; SIMIONOVICI, A.; RAYANAL, P.; CHEVALLIER, P.; LANGEVIN, Y.; Synchrotron radiation as a tool for in situ investigation of extraterrestrial grains in low-density collectors: application to the analyses of the PIE polyimide foams targets. **Planetary and Space Science**, v.50, p. 1055 – 1065, 2002.
68. SANCHEZ, H; VALENTINUZZI, M.; LEANI, J. Theoretical calculations of the influence of resonant Raman scattering on the quantification of xrf spectrochemical analysis. **Journal of Analytic Atomic Spectrometry**, v. 27, p. 232-238, 2012.
69. SPARKS, C. Inelastic resonance emission of x-rays: anomalous scattering associated with anomalous dispersion. **Physical Review Letters**. v. 33, 5, p. 262-265, 1974.
70. YIGAL, B.; FREUND, I. Resonant x-ray Raman scattering. **Physical Review Letters**, v. 34, 6, p. 372-376, 1975.
71. SCHÜLKE, W. Electron dynamics studied by inelastic X-ray scattering. Oxford University Press, 2007, 606p.
72. BERGMANN, U; GLATZEL, P.; CRAMER, S. Bulk-sensitive XAS characterization of light elements: from X-ray Raman scattering to X-ray Raman spectroscopy. **Microchemical Journal**, v.71 p.221–230, 2002
73. NATIONAL PHYSICAL LABORATORY. Tables of Physical & Chemical Constants, Section 4: **Absorption of Photons/X-Ray Absorption Edges, Characteristic X-Ray Lines And Fluorescence Yields.**
<http://www.kayelaby.npl.co.uk/atomic_and_nuclear_physics/4_2/4_2_1.html>, acesso em: 19 Março de 2015.
74. NIST PHYSICAL MEASUREMENT LABORATORY. X-Ray Mass Attenuation Coefficients.
<<http://physics.nist.gov/PhysRefData/XrayMassCoef/tab4.html>>, acesso em: 19 Março de 2015.
75. BROWN, F. X-ray fluorescence analysis. A review. **The Analyst**, 1959, 84, 344-355.

76. LUKE, C. Determination of trace elements in inorganic and organic materials by x-ray fluorescence spectroscopy. *Analytica Chimica Acta*, v.41, p. 237–250, 1968.
77. DE SOETE, D. **Neutron activation analysis**. Chemical Analysis, v.34. London: John Wiley, 1972. 856p.
78. NEUTRON ACTIVATION ANALYSIS. NAA-ONLINE.NET
<<http://www.naa-online.net/theory/history/>>, acesso em: 03 Abril de 2015.
79. BROWN, H., GOLDBERG, E. The neutron pile as a tool in quantitative analysis; the gallium and palladium content of iron meteorites. **Science**, v. 109, p. 347–353, 1949.
80. KOHMAN T. P. Measurement techniques of applied radiochemistry. **Analytical Chemistry**, v. 21, p.352–364, 1949.
81. BERLIZOV, A. **Presentation on neutron activation analysis**. Institute for Nuclear Research, Kyiv, Ukraine.
<<http://www.nucleonica.net/TC/TC0906/Presentations/Presentation.pdf>>, acesso em: 31 Março 2015.
82. BYRNE A. R. Review of neutron activation analysis in the standardization and study of reference materials, including its application to radionuclide reference materials. **Fresenius Journal of Analytical Chemistry**, v. 345, p. 144–148, 1993.
83. GAMOW, G, TELLER, E. Selection Rules for the β -Disintegration. **Physical Review**, v. 49, p. 895–899, 1936.
84. MIT EDU COURSES <<http://ocw.mit.edu/courses/earth-atmospheric-and-planetary-sciences/12-091-trace-element-analysis-of-geological-biological-environmental-materials-by-neutron-activation-analysis-an-exposure-january-iap-2005/lecture-notes/session1b.pdf>>, Acesso em 31 de Março de 2015.
85. BOUMANS, P. **Inductively coupled emission spectrometry**. Chemical Analysis: A Series of Monographs on Analytical Chemistry and Its Applications v.90. New York, John Wiley, 1987. 608p.
86. BOSS, C.; FREDEEN, K. **Concepts, instrumentation and techniques in inductively coupled plasma optical emission spectrometry**. USA: Perkin Elmer 1997.

87. POLITO, W. Material Didático. Disciplina de pós-graduação: Métodos de absorção e emissão, Instituto de Química de São Carlos (IQSC), 2011.
88. METCALFE, E. **Atomic absorption and emission spectroscopy**. Analytical Chemistry by Open Learning. London: John Wiley, 1987, p.209.
89. LAJUNEN, L.; PERAMAKI, P. **Spectrochemical analysis by atomic absorption and emission**. Cambridge: The Royal Society of Chemistry RSC 2004, 350p.
90. MILANTIEV, V.; TEMKÓ, S. **Física del plasma**. Física al alcance de Todos. Traducción Antonio Ballesteros, Moscú: Mir, 1987. 162p.
91. CALVO-DÍAZ, F. **Destrucción y Disolución de la Materia Orgánica**. Costa Rica: Editorial EUNED, 1984. p. 55-58.
92. GREENFIELD, S.; JONES, I. BERRY, C. High pressure plasma as spectroscopic emission source. **Analyst**, v. 89, p. 713-720, 1964.
93. DICKINSON, G.; FASSEL, V. Emission-spectrometric detection of the elements at the nanogram per milliliter level using induction-coupled plasma excitation. **Analytical Chemistry**, v. 41, 8, p. 1021–1024, 1969.
94. HOUK, R.; FASSEL V.; FLESCH G.; SVEC, H.; GRAY, A.; TAYLOR, C. Inductively coupled argon plasma as an ion source for mass spectrometric determination of trace elements. **Analytical Chemistry**, v. 52, 14, p. 2283–2289, 1980.
95. REED, T. Induction-coupled plasma torch. **Journal of Applied Physics**, v. 32, p. 821, 1961.
96. REED, T; RODDY, J. Optical pyrometer measurement of rf power. Review of Scientific Instruments, v. 36, 5, p. 620, 1965.
97. BOUMANS, P; DE BOER, F. Studies of flame and plasma torch emission for simultaneous multi-element analysis—I: Preliminary investigations. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, v.27,9, p. 391–414, 1972.
98. KOZHEVNIKOV, I. Catalysis by heteropoly acids and multicomponent polyoxometalates in liquid-phase reactions. **Chemical Reviews**, v. 98, p.171-198, 1998,
99. BROWN, G.; NOE-SPIRLET, M.; BUSING, W.; LEVY, H.; Dodecatungstophosphoric acid hexahydrate, $(\text{H}_5\text{O}_2^+)_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-})$. The true structure of Keggin's 'pentahydrate' from single-crystal x-ray and neutron diffraction data. Acta Crystallographica Section B, v.33, p. 1038-1046, 1977.

100. PARDO, R; ZAYAT, M; LEVY, D. Thin film photochromic materials: Effect of the sol-gel ormosil matrix on the photochromic properties of naphthopyrans. **Comptes Rendus Chimie**, v. 13, p. 212-226, 2010.
101. LAHMANI, M. **Les nanosciences: Nanotechnologies et Nanophysique**. 1^a ed. Paris: Editorial Belin, 2004. 801p.
102. VOYUTSKY, S. **Colloid Chemistry**, Translated from the Russian by Nicholas Bobrov. Moscow: Mir Publishers, 1978. 560p.
103. HUANG, D .WANG, Y; YANG, L; LUO, G. Direct synthesis of mesoporous TiO₂ modified with phosphotungstic acid under template-free condition. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 96, 1-3, p. 300-306, 2006.
104. SALAGER, J. **Teorías Relativas a Estabilización de coloides Liofóbicos**. Universidad de los Andes, Facultad de Ingeniería, Escuela de Ingeniería Química. Mérida Venezuela: 2007.
105. LEV, O.; TSIONSKY, M.; RABINOVICH, L.; GLEZER, V.; SAMPATH, S.; PANKRATOV, I.; GUN, J.; Organically modified sol-gel sensors. **Analytical Chemistry**, v. 67, p.22A-30A, 1995.
106. COLLINSON, M. Analytical application of organically modified silicates. **Mikrochimica Acta**, v. 129, p. 149-165, 1998.
107. HENCH, J. K. The sol-gel process. **Chemical Reviews**, v. 90, p. 33-72, 1990.
108. WANG, L.F.; JI, Q.; GLASS, T. E.; WARD, T. C.; MCGRATH, J. E.; MUGGLI, M.; BURNS, G.; SORATHIA, U.; Synthesis and characterization of organosiloxane modified segmented polyether polyurethanes. **Polymer**, 41, p. 5083-5093, 2000.
109. PATTERSON, B. Elemental and molecular characterization of aged polydimethylsiloxane foams. **Applied Spectroscopy**, v. 60, 10, 2006.
110. PATTERSON, B. Confocal micro x-ray fluorescence a new paradigm in 3D elemental imaging for materials characterization. **Microscopy And Microanalysis 14 Supplement 2**, p. 1088-1089, 2008.
111. PERGAL, M.; DZUNUZOVIC, J.; POREBA, R.; MICIC, D.; STEFANO, P.; PEZO, L.; SPIRKOVA, M. Surface and thermomechanical characterization of polyurethane networks based on poly(dimethylsiloxane) and hyperbranched polyester. **Express Polymer Letters**, v. 7, 10, p. 806-820, 2013.

- 112.DOU, Q; WANG, C; CHENG, C; HAN, W; THUNE, P; MING, W. PDMS-modified polyurethane films with low water contact angle hysteresis. **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 207, p.2170–2179, 2006.
- 113.GEORGIEV, A.; DIMOV, D.; SPASSOVA, E.; ASSA, J.; DINEFF, P.; DANEV, G. **Chemical and physical properties of polyimides biomedical and engineering applications**. Capítulo 4. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.5772/53918>>, acesso em 18 de Março de 2015.
- 114.CROMPTON, T. **Engineering plastics.**, Shropshire: Smithers, 2014, p.80.
- 115.MANSOR, B. Preparation, Characterization and Thermal Degradation of Polyimide (4-APS/BTDA)/SiO₂ Composite Films. **International Journal of Molecular Sciences**, v.13, 4860-4872, 2012.
- 116.SILVA DE CARVALHO, FLAVIO. L. **Efeito da Matriz no Comportamento Fotocrômico de Ormosils de Fosfotungstato**. 2008.104f. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Ciências (Físico-Química)) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008.

Material Suplementar: Apêndices

7.1 Apêndice N°1: EDXRF

Foi feito um estudo temporal no Espectrômetro EDXRF Minipal4 da Panalytical (tubo de Ródio (Rh), potência: 9W) modelo PW4025, para poder conhecer as condições ótimas referentes aos tempos de leituras nas amostras dos Ormosils. E estas foram desenvolvidas em atmosfera de ar.

Figura 7.1.1 - Espectrômetro de bancada Minipal4 (PW4025) da Panalytical.

Fonte: Adaptado de <http://www.panalytical.com/>

Procedimento

- 1) Analisaram-se soluções padrão para absorção atômica em duas diferentes concentrações: 100 mg.Kg^{-1} (100ppm) e 10 mg.Kg^{-1} (10ppm), em um intervalo de tempo compreendido entre 200 e 5000 segundos.
- 2) Tendo os valores das Intensidades (contas por segundo) em função do tempo, fez-se a primeira derivada numérica.
- 3) Como em uma função podem aparecer vários mínimos ou máximos (valores positivos ou negativos da primeira derivada perto do valor zero), escolhe-se aquele de menor valor absoluto. Na sequência, ao redor deste valor foi feita a segunda derivada numérica.
- 4) Quando os resultados da segunda derivada numérica não mostram uma variação importante entre eles, pode-se deduzir que na faixa de tempos de medida correspondentes a esses valores, é obtida uma condição de estabilidade no valor da intensidade alcançada, o que se pode denominar: **Tempo estável de medida.**

Mostram-se a seguir os resultados obtidos do tempo estável de medida em função do Número Atômico (Z), para as duas concentrações empregadas: 100 mg.Kg^{-1} (100ppm) e 10 mg.Kg^{-1} (10ppm).

Figura 7.1.2 - Relação entre o Tempo estável de medida e o Número Atômico (para soluções padrão de concentrações 100ppm, 10ppm), realizadas no espectrômetro EDXRF Minipal4 da Panalytical.

Fonte: Autoria própria

Lembrando que esta relação foi obtida para padrões em solução, em que os efeitos de matriz são minimizados, diferenciando-se do caso de nossas amostras (filmes sólidos). Foi considerado um fator de 2 para ser multiplicado ao valor da média obtida destas duas curvas, de forma a não usar tempos de medida muito longos para os elementos pesados, os quais têm um bom rendimento de Fluorescência (como por exemplo, o Tungstênio nosso caso), mas sim, usar tempos elevados para acrescentar a relação (sinal/ruído), em especial para os elementos leves e minoritários (Silício e Fósforo, nosso caso); cuidando na medida do possível que não seja incrementado o tempo morto (“dead time”). Mostram-se a seguir, os tempos utilizados nas medidas no espectrômetro Minipal4:

Tabela 7.1 - Tempos de medida referenciais, a serem usados nas medidas EDXRF, no Espectrômetro Minipal4 para os elementos constituintes nas amostras dos ormosils.

Elemento	Número Atômico(Z)	Tempo de Medida (Segundos)
Si	14	10600
P	15	10200
Ti	22	6500
Ni	28	6000
Zn	30	5400
W	74	2700

Fonte: Autoria própria

O valor estimado do tempo de leitura para o Silício está na faixa de valores (10000 segundos) utilizada, usando o espectrômetro Minipal4, segundo o artigo procurado na literatura (X-Ray Spectrometry 2002; v.31:84-86^[29]).

^[29] Samek, L. et al. Performance of a new compact EDXRF spectrometer for aerosol analysis. X-ray Spectrometry 2002, v.31, p.84–86.

7.2 Apêndice N°2: Capítulo 3

1. Cálculo das concentrações nominais de Titânio e Tungstênio nos Ormosils contendo Fosfotungstatos dopadas com nanopartículas de TiO₂.

Tabela 7.2.1- Detalhes dos reagentes químicos usados

Nome do Reagente	Fórmula Química	Abreviatura	Fornecedor
Tetraetilortossilicato 98%	Si (OC ₂ H ₅) ₄	TEOS	SIGMA ALDRICH
4-(Trietoxisilil)-butironitrila 98%	C ₁₀ H ₂₁ NO ₃ Si	BUTS	SIGMA ALDRICH
3-Glicidóxi propiltrimetóxisilano 98%	C ₉ H ₂₀ O ₅ Si	GLYMO	SIGMA ALDRICH
Ácido Fosfotúngstico hidratado (grau reagente)	H ₃ PW ₁₂ O ₄₀	HPW	SIGMA ALDRICH

Fonte: Lidiane P. Gonçalves, Referência [1]

Tabela 7.2.2- Quantidade dos reagentes usados no preparo das amostras de Ormosils contendo Ti^[1]

Código Amostra Ormosil	Moles TEOS 10 ⁻³ mol	Moles BUTS 10 ⁻³ mol	Moles GLYMO 10 ⁻³ mol	Moles Ácido Fosfotúngstico HPW(10 ⁻³ mol)	Volume Nanopartículas TiO ₂ (0.1%)m:v 10 ⁻⁶ L(μL)	Volume Acetona 10 ⁻³ L(mL)	Volume Etanol 10 ⁻³ L(mL)	Moles Água 10 ⁻³ mol
SNP	9	1,5	13,5	7,5.10 ⁻¹	‘-----‘	5	45	45
A2	9	1,5	13,5	7,5.10 ⁻¹	20	5	45	45
A6	9	1,5	13,5	7,5.10 ⁻¹	200	5	45	45
A7	9	1,5	13,5	7,5.10 ⁻¹	1000	5	45	45
A8	9	1,5	13,5	7,5.10 ⁻¹	2000	5	45	45
A9	9	1,5	13,5	7,5.10 ⁻¹	20000	5	45	45

Fonte: Lidiane P. Gonçalves, Referência [1]

Levando em consideração as reações que acontecem no processo Sol-Gel para os reagentes TEOS, BUTS e GLYMO:

A) Reações de Hidrólise

TEOS

BUTS

GLYMO

B) Reações de Condensação

C) Determinação do conteúdo da água mediante Titulação por Karl Fisher

São mostrados os resultados do teor de água contido na amostra A8, na forma de apresentação de Disco. A massa inicial da amostra foi de 0,2030g:

Tabela 7.2.3-Teor de H₂O calculado mediante Titulação por Karl Fisher

Nº de análise	Teor de H ₂ O (%m/m)
1	3,30
2	3,31
3	3,24

Fonte: Autoria própria

Obtendo como resultado 3,28±0,04% como teor de H₂O. A partir dos produtos das reações de condensação do processo Sol-Gel e subtraindo o teor de H₂O (3,28±0,04%), obtiveram-se as concentrações nominais apresentadas a seguir:

Tabela 7.2.4- Composição Elementar dos Ormosils contendo Fosfotungstos dopados com nanopartículas de TiO₂

Código da amostra	C (%m/m)	H (%m/m)	N (%m/m)	O (%m/m)	Si (%m/m)	P (%m/m)	W (%m/m)	Ti (%m/m)
SNP	14,70	0,54	0,61	23,51	11,84	0,68	48,13	“-----“
A2	14,70	0,54	0,61	23,51	11,83	0,68	48,12	0,02
A6	14,67	0,54	0,61	23,57	11,82	0,67	48,05	0,17
A7	14,50	0,53	0,60	23,70	11,68	0,67	47,49	0,83
A8	14,24	0,51	0,59	24,28	11,47	0,65	46,63	1,63
A9	11,57	0,35	0,48	26,62	9,32	0,53	37,89	13,24

Fonte: Autoria Própria

Também se fez a Análise Gravimétrica (TGA) de duas amostras dos Ormosils em pó, realizadas na Central Analítica da Unicamp, cujos resultados mostram-se a seguir:

Figura 7.2.1- Análise Termogravimétrica da amostra-1 dos Ormosils.

Fonte: Autoria Própria

Figura 7.2.2- Análise Termogravimétrica da amostra-2 dos Ormosils.

Fonte: Autoria Própria

Segundo as Figuras 7.2.1 e 7.2.2, os valores da massa perdida em temperaturas menores a 100°C alcançam 3,35% e 3,92% respectivamente, obtendo como valor médio $3,64 \pm 0,40\%$ o qual é consistente com o valor obtido por Karl-Fisher.

2. Cálculo da faixa de concentrações nos filmes dos Ormosils por LIBS

Prepararam-se materiais de referência (para os elementos Titânio e Tungstênio), os que foram utilizados na semiquantificação dos filmes dos Ormosils, nosso laboratório, usando um volume 400 vezes menor do que empregado no preparo das amostras. Nas Tabelas 7.2.5 e 7.2.6 a seguir, são apresentadas as concentrações nominais destes materiais de referência, como também as áreas de seus picos nos espectros LIBS, ilustrados na Figura 3.59 e obtidos pelo programa Origin versão 6.0. Os limites de integração (em unidades de comprimento de onda) para os picos de Titânio foram 323 nm e 324 nm, e para os picos de Tungstênio (W) 239,62 nm e 239,80 nm:

Tabela 7.2.5-Materiais de referência para o Titânio

Material de Referência Titânio	Concentração Nominal (% m/m)	Área-pico LIBS (u.a)
1	0,36	1136,6
2	0,07	289,0

Fonte: Autoria Própria

Tabela 7.2.6- Materiais de referência para o Tungstênio

Material de Referência Tungstênio	Concentração Nominal (% m/m)	Área-pico LIBS (u.a)
1	39,10	1471,1
2	38,10	1071,0

Fonte: Autoria Própria

A partir das áreas obtidas e das concentrações dos materiais de referência de Titânio (Ti) e Tungstênio (W), foram calculadas as faixas de concentrações de Ti e W nos filmes dos Ormosils, mediante a equação:

$$Concentração_{amostra} = Concentração_{Material\ de\ Referência} * \frac{Área_{amostra}}{Área_{Material\ de\ Referência}}$$

3. Determinação Quantitativa do Titânio por GIXRF

Foram preparados materiais de referência no nosso laboratório, para a determinação quantitativa do Titânio nos filmes dos Ormosils mediante Fluorescência de Raios-X na modalidade de Ângulo Rasante (GIXRF) assistida por Radiação Síncrotron. O tratamento dos dados foi realizado usando o programa Winspec 2.0⁴⁸.

Figura 7.2.3-Etapas no tratamento de dados GIXRF para análise quantitativa (esquerda) e etapas do fitting usando o programa WinSpec(direita).

Fonte: Autoria Própria

Tabela 7.2.7-Materiais de referência para a determinação quantitativa do Titânio por GIXRF dos filmes dos Ormosils e as áreas obtidas pelo programa WinSpec.

Nº Material de Referência	Concentração de Titânio [Ti] (mg/Kg ⁻¹)	Área-pico-Ti (u.a)	Área-pico-Espalhamento (u.a)	Área-pico-Ti/Área-pico-Espalhamento
1	2444	550,468	428,494	1,285
2	1265	394,194	467,732	0,843
3	676	349,779	955,399	0,366
4	440	109,456	494,914	0,221
5	204	157,922	939,353	0,168
6	169	44,109	865,858	0,051

Fonte: Autoria Própria

As áreas correspondentes dos picos do Titânio (linha XRF Ti-K α) foram normalizadas pelas áreas correspondentes dos picos de espalhamento Rayleigh. A curva analítica obtida é apresentada a seguir:

⁴⁸ Gentilmente cedido pelo professor Jean-Jacques Pireaux da Facultes Universitaires Notre Dame de la Paix em Namur, Bélgica.

Figura 7.2.4- Curva analítica para a determinação quantitativa do Titânio pelo método GIXRF.

Fonte: Autoria Própria

A partir desta curva analítica foram obtidas as concentrações para as amostras A2, A6, A7, A8 (três leituras por amostra exceto a amostra A2):

Tabela 7.2.8- Áreas obtidas pelo programa WinSpec para as amostras A2, A6, A7, A8 e suas concentrações do Titânio correspondentes determinadas por GIXRF.

Código da amostra	Área-pico-Ti (u.a)	Área-pico-Espalhamento (u.a)	Área-pico-Ti/Área-pico-Espalhamento	Concentração de Titânio [Ti] (mg/Kg ⁻¹)
Amostra A2	13,168	1292,990	0,010	18
Amostra A2	22,416	878,632	0,026	46
Amostra A6	130,389	1394,05	0,094	169
Amostra A6	155,428	1394,98	0,111	201
Amostra A6	185,224	1374,54	0,135	243
Amostra A7	199,792	625,894	0,320	576
Amostra A7	157,341	590,342	0,267	481
Amostra A7	131,057	496,781	0,268	476
Amostra A8	320,406	940,002	0,341	615
Amostra A8	180,525	567,604	0,318	574
Amostra A8	194,612	657,724	0,296	534

Fonte: Autoria Própria

Resumindo os resultados:

Tabela 7.2.9- Concentrações de Titânio obtidas pelo Programa WinSpec2.0 (três análises por amostra)

Amostra em filme	[Ti] (mg.Kg ⁻¹)
A2	32 ±20
A6	204 ±37
A7	511 ±56
A8	575 ±41

Fonte: Autoria própria

4. Determinação Semiquantitativa do Tungstênio por EDXRF

Foi feita a determinação semiquantitativa do Tungstênio (W) por Fluorescência de Raios-X no espectrômetro na modalidade de energia dispersiva (EDXRF) Minipal 4 da Panalytical, dos filmes dos Ormosils depositados sobre substratos de vidro (20 vezes por amostra).

Figura 7.2.5- Intensidades do Tungstênio obtidas por EDXRF nos filmes A2, A6, A7, A8 e A9.

Fonte: Autoria Própria

A Figura 7.2.5 revela um incremento importante na intensidade do Tungstênio na amostra A8, o que evidencia o efeito das nanopartículas de TiO_2 no acréscimo da concentração deste elemento. Já para a amostra A9 observa-se uma diminuição da intensidade de W, pelo que se pode inferir que nesta amostra se manifestam os efeitos de precipitação do TiO_2 , o que coadjuva na queda na concentração do W nos filmes dos Ormosils.

7.3 Apêndice N°3: Capítulo 4

1. Cálculo das concentrações nominais de Zinco e Tungstênio nos Ormosils contendo Fosfotungstatos dopadas com Oxido de Zinco (ZnO).

Tabela 7.3.1- Detalhes dos reagentes químicos usados

Nome do Reagente	Fórmula Química	Abreviatura	Fornecedor
Tetraetilortossilicato 98%	Si (OC ₂ H ₅) ₄	TEOS	SIGMA ALDRICH
4-(Trietoxisilil)-butironitrila 98%	C ₁₀ H ₂₁ NO ₃ Si	BUTS	SIGMA ALDRICH
3-Glicidóxi propil trimetóxi silano 98%	C ₉ H ₂₀ O ₅ Si	GLYMO	SIGMA ALDRICH
Ácido Fosfotúngstico hidratado (grau reagente)	H ₃ PW ₁₂ O ₄₀	HPW	SIGMA ALDRICH

Fonte: Lidiane P. Gonçalves, Referência [1]

Tabela 7.3.2- Quantidade dos reagentes usados no preparo das amostras de ormosils contendo ZnO e Fosfotungstatos ^[1]

Código Amostra Ormosil	Moles TEOS 10 ⁻³ mol	Moles BUTS 10 ⁻³ mol	Moles GLYMO 10 ⁻³ mol	Moles Ácido Fosfotúngstico HPW(10 ⁻³ mol)	Volume de suspensão (mL) de ZnO de concentração 0,1mol.L ⁻¹	Volume Etanol 10 ⁻³ L(mL)	Moles Água 10 ⁻³ mol
36E	9	1,5	13,5	7,5.10 ⁻¹	---	50	45
Z0.25	9	1,5	13,5	7,5.10 ⁻¹	0,5	50	45
Z0.5	9	1,5	13,5	7,5.10 ⁻¹	1,0	50	45
Z1.0	9	1,5	13,5	7,5.10 ⁻¹	2,0	50	45

Fonte: Adaptado da Referência [1]

São mostradas as reações que acontecem no processo Sol-Gel para os reagentes TEOS, BUTS e GLYMO:

A) Reações de Hidrólise

TEOS

BUTS

GLYMO

B) Reações de Condensação

A partir dos produtos das reações de condensação, e subtraindo o teor de H_2O ($3,28 \pm 0,038\%$), mostrado no Apêndice 7.2, obtiveram-se as concentrações nominais apresentadas a seguir:

Tabela 7.3.3- Composição Elementar dos Ormosils contendo Fosfotungstato com Óxido de Zinco (ZnO).

Código da amostra	C (%m/m)	H (%m/m)	N (%m/m)	O (%m/m)	Si (%m/m)	P (%m/m)	W (%m/m)	Zn (%m/m)
36E	14,70	0,54	0,61	23,51	11,84	0,68	48,13	“-----”
Z0.25	14,68	0,54	0,61	23,49	11,83	0,68	48,09	0,09
Z0.5	14,67	0,54	0,61	23,46	11,81	0,67	48,04	0,19
Z1.0	14,64	0,54	0,61	23,41	11,79	0,67	47,95	0,38

Fonte: Autoria própria

7.4 Apêndice N°4: Capítulo 5

Determinação Quantitativa do Bromo

1. Análises feitas por Volumetria

Foram feitas análises por volumetria para determinar o teor do Bromo, na Central Analítica da USP São Paulo (CAQ-USP), segundo o método descrito a seguir:

São pesados em torno de 15mg de amostra, a qual é queimada em um frasco de Schoniger (hermeticamente fechado) contendo solução de $\text{Na}(\text{OH})$ 0,1N. O frasco é mantido fechado durante um período mínimo de 3 horas, para garantir que todo o Br^{-1} formado seja absorvido pela solução. A solução resultante é acidificada com HNO_3 0,1N (na presença de azul de bromofenol) e titulada com uma solução padronizada de $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 0,01N utilizando difenilcarbazona como indicador. A proporção molar da reação de precipitação de HgBr_2 é utilizada para calcular a porcentagem de Br na amostra.

Cálculo:

$$\% \text{Br} = \frac{\text{ml}[\text{Hg}(\text{NO}_3)_2]}{\text{Massa da amostra (g)}} \times 0,0007991 \times \text{fator sol.} \times 100$$

Massa da amostra (g)

Os resultados obtidos por este método são mostrados na seguinte tabela:

Tabela 7.4.1- Concentrações de Bromo obtidas pelo Método Volumétrico para as amostras PDMSUr-HPW.

Amostra	[HPW] (%) na preparação*	[Br]± Desvio Padrão (%m/m)
PUK-32	25,0	1,91 ±0,04
PUK-67	35,0	1,74 ±0,04
PUK-42	50,0	1,33 ±0,17

Fonte: Autoria Própria

2. Análise Elementar

Apresentam-se a seguir, os resultados das concentrações de C, H, N obtidas para as amostras PUK-32 e PUK-42. Foi utilizado o **Analizador elementar-Perkin Elmer 2400 Series II**, da Central Analítica da USP São Paulo (CAQ-USP).

Tabela 7.4.2- Concentrações de C, H,N obtidas por Análise Elementar para as amostras PUK-32 e PUK-42

Amostra	[C]± Desvio Padrão (%m/m)	[H]± Desvio Padrão (%m/m)	[N]± Desvio Padrão (%m/m)
PUK-32	30,10 ±0,27	6,32 ±0,13	1,67 ±0,04
PUK-42	21,29 ±0,07	4,36 ±0,02	1,46 ±0,15

Fonte: Autoria Própria

7.5 Apêndice N°5: Capítulo 6

Tabela 7.5.1- Reagentes químicos utilizados no preparo das amostras

Composto	Fórmula	Simbologia
Dianidrido-4,4'-oxidiftálico(97%)	C ₁₆ H ₆ O ₇	ODPA
4,4'-Oxidianilina(98%)	C ₁₂ H ₁₂ N ₂ O	ODA
Tetraetilortosilicato(98%)	Si(OC ₂ H ₅) ₄	TEOS
(3-Aminopropil)triethoxisilano(99%)	C ₉ H ₂₃ NSiO ₃	APTES
Ácido Fosfotúngstico hidratado	H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ .21H ₂ O	HPW
N,N-Dimetilacetamida(99%)	CH ₃ CON(CH ₃) ₂	DMAc

Fonte: Autoria Própria

Tabela 7.5.2- Quantidade de reagentes usados no preparo das amostras

Código da amostra	Massa ODPA(g)	Massa ODA(g)	Massa TEOS(g)	Massa APTES(g)	Massa HPW(g)
PATH-1	0,479	0,309	0,079	0,020	0,009
PATH-2	0,479	0,309	0,315	0,079	0,009
PATH-3	0,479	0,309	0,473	0,118	0,009

Fonte: Fabio Augusto de Souza Ferreira. Desenvolvimento de Materiais híbridos baseados em poliimida.

São mostradas as reações que acontecem no processo Sol-Gel para os reagentes TEOS e APTES:

A) Reações de Hidrólise

TEOS

APTES

B) Reações de Condensação

A partir dos produtos das reações de condensação, e usando a estrutura mais estável do Ácido Fósforotúngstico após do tratamento térmico (H₃PW₁₂O₄₀.6H₂O, Referência [7]), obtiveram-se os moles e as concentrações nominais (%m/m) apresentadas a seguir:

Tabela 7.5.3- Moles dos elementos constituintes das amostras PI-ORM-HPW analisadas

Código da amostra	C 10 ⁻³ Moles	H 10 ⁻³ Moles	O 10 ⁻³ Moles	N 10 ⁻³ Moles	Si 10 ⁻³ Moles	P 10 ⁻³ Moles	W 10 ⁻³ Moles
PATH-1	44,95	25,56	11,91	0,09	0,47	0,033	0,40
PATH-2	46,56	34,64	17,69	0,36	1,51	0,033	0,40
PATH-3	47,60	40,64	21,25	0,53	2,80	0,033	0,40

Fonte: Autoria Própria

Tabela 7.5.4- Concentrações nominais (%m/m) dos elementos constituintes das amostras PI-ORM-HPW analisadas

Código da amostra	C (%m/m)	H (%m/m)	O (%m/m)	N (%m/m)	Si (%m/m)	P (%m/m)	W (%m/m)
PATH-1	60,53	2,87	21,56	5,30	1,47	0,11	8,16
PATH-2	52,98	3,35	27,01	4,94	4,59	0,10	7,03
PATH-3	49,29	3,59	29,46	4,61	6,77	0,09	6,27

Fonte: Autoria Própria

Se for levado em consideração as estruturas do Ácido Poliâmico ((C₂₈H₁₈O₈N₂)_n) e da Poli(imida) ((C₂₈H₁₄O₆N₂)_n), que servem como matriz hospedeira dos Ormosils, as quais são ilustradas a seguir:

Figura 7.5.1- Estrutura do Ácido Poliâmico (estrutura superior) e da Poli(imida)-(estrutura inferior).

Fonte: Adaptado de <http://www.google.com/patents/US7877866> : Flexible circuit electrode array and method of manufacturing the same US 7877866 B1

A partir dos moles de C, H, N (Tabela 7.5.3), o valor de n correspondente a estas estruturas é aproximadamente 630.

Tabela 7.5.5- Composição da amostra PATH-3

PATH-3	%(m/m)	Número Atômico (Z)	Número Atômico ponderado <Z>	Massa Atômica (A)	Massa Atômica ponderada <A>
C	49,29	6	295,74	12	591,48
H	3,59	1	3,59	1	3,59
O	29,46	8	235,68	16	471,36
N	4,61	7	32,27	14	64,54
Si	6,77	14	94,78	28	189,56
P	0,09	15	1,35	30,9	2,78
W	6,27	74	463,98	183,85	1152,74

Fonte: Autoria Própria

A partir destes dados obtemos um valor de $\langle Z_{\text{médio}} \rangle = 11,27$ e $\langle A_{\text{média}} \rangle = 24,76$. Com os valores de Energia ($E=10,5\text{keV}$) e densidade ($\rho= 1,33\text{g/cm}^3$), pode-se aplicar a seguinte equação para obter o ângulo crítico (α_c) deste material [Referência 17]:

$$\alpha_c = \frac{1,65}{E} \sqrt{\frac{Z \cdot \rho}{A}}$$

Em que:

α_c : Ângulo crítico ($^\circ$)

E: Energia do feixe de Raios-X (keV)

ρ : Densidade (g/cm^3)

Z: Número Atômico

A: Massa Atômica

Esta equação aplica-se para o caso de elementos puros. Para o caso de compostos, deve-se considerar sua composição elementar para calcular um valor ponderado das variáveis Z e A. Nosso caso dá como resultado $\alpha_c = 0,12^\circ$, o qual está na faixa angular ($[0,1^\circ-0,2^\circ]$) em que se observou um leve aumento da intensidade XRF de Tungstênio (W).

Material Suplementar: Anexos

8.1 Anexo N°1- Capítulo 3

Para determinar se existe interação entre as nanopartículas de TiO_2 e os Fosfotungstatos ($[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$), mostram-se os espectros de absorção na região de infravermelho para os filmes dos Ormosils SNP, A2, A7 e A8:

Figura 8.1.1- Espectros de absorção na região do infravermelho dos filmes SNP e A2 (esquerda) e A7e A8 (direita)

Fonte: Adaptado de Gonçalves, L, **Nanopartículas de Titânio como aditivos em Materiais Híbridos Orgânico-Inorgânico Fotocrômicos baseados em Fosfotungstatos**, Referência [1].

Comparando o espectro da esquerda, correspondente à amostra SNP (linha preta) sem nanopartículas de TiO_2 , com os espectros da direita, correspondente às amostras A7 e A8 contendo nanopartículas de TiO_2 , observa-se um leve deslocamento dos picos das amostras A7, A8 (812, 898, 975 cm^{-1}) quando comparados aos picos da amostra SNP (819, 892, 980 cm^{-1}). Este leve deslocamento é um sinal da interação fraca entre os Fosfotungstatos e os Ormosils contendo nanopartículas de TiO_2 ; e segundo Gonçalves (2011): *"possivelmente devido a forças intermoleculares ou de ligação iônica entre as nanopartículas de TiO_2 e o Fosfotungstatos^[1]"*.

Figura 8.1.2-Análise da espessura a partir das micrografias das amostras SNP, A2, A7, A8^[1]

Fonte: Adaptado de Gonçalves, L, **Nanopartículas de Titânio como aditivos em Materiais Híbridos Orgânico-Inorgânico Fotocrômicos baseados em Fosfonestatos**.

Figura 8.1.3-Micrografia eletrônica de transmissão da nanopartícula de TiO_2

Fonte: Adaptado de Gonçalves, L, **Nanopartículas de Titânio como aditivos em Materiais Híbridos Orgânico-Inorgânico Fotocrômicos baseados em Fosfonestatos**.

Figura 8.1.4-Mapeamentos por μ XRF (esquerda) e por EDX (direita) do Tungstênio (linha W-M) da amostra A7.

Fonte: Figura esquerda autoria própria. Fonte: Figura direita adaptada de Gonçalves, L, *Nanopartículas de Titânio como aditivos em Materiais Híbridos Orgânico-Inorgânico Fotocrômicos baseados em Fosfotungstatos*.

Figura 8.1.5-Mapeamentos por μ XRF (esquerda) e por EDX (direita) do Tungstênio (linha W-M) da amostra A8.

Fonte: Figura esquerda autoria própria. Fonte: Figura direita adaptada de Gonçalves, L, *Nanopartículas de Titânio como aditivos em Materiais Híbridos Orgânico-Inorgânico Fotocrômicos baseados em Fosfotungstatos*.

Considerando que os mapeamentos por EDX podem atingir uma profundidade máxima de $1\mu\text{m}$, e que os mapeamentos por μ XRF podem atingir uma profundidade de $100\mu\text{m}$; pode-se inferir das Figuras 8.1.4 e 8.1.5, que estes materiais apresentam o importante grau de homogeneidade do Tungstênio no nível micrométrico.

8.2 Anexo N°2- Capítulo 4

A figura a seguir ilustra as imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão no modo de varredura (STEM) em campo escuro das amostras 36E e Z1.0:

Figura 8.2.1- Imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão no modo de varredura (STEM) em campo escuro das amostras 36E e Z1.0: (a) amostra 36, (b) amostra Z1.0 (escala 1 μm), (c) amostra Z1.0 (escala 100nm), (d) amostra Z1.0 (escala 50nm)

Fonte: Adaptado de FERREIRA NETO, E. P.; ULLAH, S.; YSNAGA, O. A. E.; RODRIGUES FILHO, U. P.; Zn^{2+} -doped ormosil-phosphotungstate hybrid films with enhanced photochromic response. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, Vol. 72, Number 2, 2014, p.290–300.

A Figura 8.2.1 revela a formação de agregados (que contém Zinco) nos Ormosils. A partir das escalas mostradas, obteve-se um tamanho estimado entre 200-500nm para estes agregados. Na seguinte figura é mostrado o espectro EDX do agregado mostrado na Figura 8.2.1c:

Figura 8.2.2- Espectro EDX do agregado mostrado na Figura 8.2.1c.

Fonte: FERREIRA NETO, E. P.; ULLAH, S.; YSNAGA, O. A. E.; RODRIGUES FILHO, U. P.; Zn²⁺-doped ormosil-phosphotungstate hybrid films with enhanced photochromic response. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, Vol. 72, Number 2, 2014, p.290–300.

A Figura 8.2.2 revela que os agregados possuem Zn e W em sua composição elementar. Como o Zn está presente como íons Zn²⁺ e o W como Fosfotungstatos ([PW₁₂O₄₀]³⁻), segundo Ferreira Neto (2014): “*pode-se inferir a presença de um composto iônico (Zn²⁺)_x([PW₁₂O₄₀]³⁻)_y*” [4].

A figura a seguir, ilustra a absorbância dos diferentes filmes dos Ormosils contendo Fosfotungstatos dopados (Z1.0, Z0.5, Z0.25) e não dopados (36E) com ZnO, sendo o tempo de irradiação de 10 minutos.

Figura 8.2.3- Espectros eletrônicos das amostras 36E, Z1.0, Z0.5 e Z0.25.

Fonte: Adaptado de FERREIRA NETO, E. P.; ULLAH, S.; YSNAGA, O. A. E.; RODRIGUES FILHO, U. P.; Zn²⁺-doped ormosil-phosphotungstate hybrid films with enhanced photochromic response. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, Vol. 72, Number 2, 2014, p.290–300.

A Figura 8.2.3 mostra que, na medida em que aumenta o teor de Zn (presente como Zn²⁺) aumenta absorbância nos filmes dos Ormosils, revelando o potencial destes materiais para serem aplicados como dispositivos ópticos⁴⁹.

⁴⁹ FERREIRA NETO, E. P.; ULLAH, S.; YSNAGA, O. A. E.; RODRIGUES FILHO, U. P.; Zn²⁺-doped ormosil-phosphotungstate hybrid films with enhanced photochromic response. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, Vol. 72, Number 2, 2014, p.290–300.

8.3 Anexo N°3- Capítulo 6

Na seguinte figura é mostrado o mapeamento EDX da amostra PAT:

Figura 8.3- a) Micrografia obtida por MEV para a amostra PAT, b) Mapeamento EDX de Carbono (linha C-K α), c) Mapeamento EDX de Oxigênio (linha O-K α) d) Mapeamento EDX de Silício (linha Si-K α).

Fonte: Adaptado de Fabio Augusto de Souza Ferreira. Desenvolvimento de Materiais híbridos baseados em poliimida.

A Figura 8.3 revela o alto grau de homogeneidade na distribuição do Silício na amostra PAT. Se for levado em consideração que os mapeamentos por EDX podem atingir uma profundidade máxima de 1µm, pode-se inferir que na superfície dessa amostra tem uma importante presença do Silício.

8.4 Anexo N°4: Análises XRF por Parâmetros Fundamentais (FP)

Estes métodos estão baseados na interação dos Raios-X com a matéria, considerando os fenômenos que afetam a intensidade do feixe incidente é da radiação característica (I_{ip}^x Fluorescência primaria), tais como as diferenças nas probabilidades de ionização entre os elementos, autoabsorção da radiação característica na amostra e os efeitos de reforçamentos (“enhancement” ou Fluorescência secundaria I_{is}^x). Para fazer estas correções, precisa-se de uma série de constantes atômicas dos elementos envolvidos: coeficientes de absorção mássicos, seções de choque, rendimentos de Fluorescência, probabilidades de transição. O modelo matemático que correlaciona à

intensidade de Fluorescência da linha de emissão “x” do elemento “i” com sua concentração na amostra deve-se fazer algumas simplificações como que a radiação incidente é paralela à amostra e que esta última possui uma área superficial plana, infinita e livre de rugosidades⁵⁰.

Figura 8.4.1- Esquema da excitação e detecção da radiação sem considerar efeitos de reforçamento

Fonte: Pérez, Carlos. ANÁLISIS POR MICROFLUORESCENCIA DE RAYOS-X CON RADIACIÓN SINCROTRÓN UTILIZANDO ÓPTICA CAPILAR: PRINCIPIOS, DESARROLLOS Y APLICACIONES.2004.130p. Tese (Doctorado en Física).

Uma relação para obter a intensidade Fluorescente sem considerar os efeitos de reforçamento (em inglês *enhancement*), também denominada Fluorescência primaria I_{ip}^x para a linha de emissão x do elemento “i” contido na amostra, considerando o caso de excitação policromática é a seguinte:

$$I_{ip}^x = \frac{G_i}{\sin(\psi_1)} * \int_{E_{borda}}^{E_{max}} Q_i^x M_i^x(E, E_i^x) I_0(E) dE .....(1)$$

$$\mu_m(E) = \sum_i C_i \mu_i(E) .....(2)$$

$$G_i = \frac{\Delta\Omega_f \Delta\Omega_d \varepsilon(E_i^x)}{4\pi} .....(3)$$

$$Q_i^x(E) = C_i \omega_i^x \rho_i^x \tau_i^x(E) .....(4)$$

⁵⁰ PÉREZ, CARLOS. Análisis por Microfluorescencia de Rayos-X con radiación Sincrotrón utilizando óptica capilar: principios, desarrollos y aplicaciones. 2004.130p. Tese (doctorado en Física).

$$M_i^x(E, E_i^x) = \frac{\left(1 - \exp \left\{ \left[\frac{\mu_m(E)}{\sin(\psi_1)} + \frac{\mu_m(E_i^x)}{\sin(\psi_2)} \right] \rho d \right\} \right)}{\left[\frac{\mu_m(E)}{\sin(\psi_1)} + \frac{\mu_m(E_i^x)}{\sin(\psi_2)} \right]} \dots\dots\dots (5)$$

Em que o fator G_i está relacionado com a geometria e a eficiência na detecção da linha “x” do elemento “i”, $Q_i^x(E)$ considera a probabilidade de emissão da linha Fluorescente primária “x” do elemento “i” e $M_i^x(E, E_i^x)$ considera os efeitos de matriz (autoabsorção) na amostra. A seguir, a notação utilizada nas equações:

Notação usada nas equações (1)-(9)

E_{borda} : Energia da borda de absorção para a linha “x” do elemento “i”

E_{max} : Energia máxima do espectro da fonte de radiação

$I_o(E)dE$: Distribuição espectral da fonte de radiação no intervalo de energia dE

$\Delta\Omega_f$: Ângulo sólido subtendido pela fonte sobre a amostra

$\Delta\Omega_d$: Ângulo sólido subtendido pelo detector

$\varepsilon(E_i^x)$: Eficiência do detector para a linha de emissão “x” do elemento “i”

ω_i^x : Produção de Fluorescência da linha de emissão “x” do elemento “i”

C_i : Concentração do elemento “i” na amostra

p_i^x : Probabilidade de transição da linha “x” do elemento “i”

$\tau_i^x(E)$: Coeficiente de absorção mássico da linha “x” do elemento “i” na energia “E”

$\mu_m(E)$: Coeficiente de atenuação mássico total da amostra na energia “E”

$\mu_m(E_i^x)$: Coeficiente de atenuação mássico total da amostra na energia de emissão da linha “x” do elemento “i”

ρ : Densidade da amostra

d : Espessura da amostra

ψ_1 : Ângulo de incidência médio medido desde a superfície da amostra

ψ_2 : Ângulo de detecção médio medido desde a superfície da amostra

Fluorescência Secundária

Este efeito acontece quando os átomos contidos na amostra são ionizados por radiação diferente da correspondente ao feixe incidente, são ionizados pela radiação Fluorescente dos outros elementos contidos na amostra, porque têm energias de emissão maiores do que a borda de absorção “x” do elemento “i”.

Figura 8.4.2- Esquema da excitação e detecção da radiação sem considerar efeitos de reforçamento (fluorescência primária) e com reforçamento (fluorescência secundária)

Fonte: Pérez, Carlos. ANÁLISIS POR MICROFLUORESCENCIA DE RAYOS-X CON RADIACIÓN SINCROTRÓN UTILIZANDO ÓPTICA CAPILAR: PRINCIPIOS, DESARROLLOS Y APLICACIONES.2004.130p. Tese (Doctorado en Física).

O modelo matemático que descreve a intensidade Fluorescente adicional ou secundária (I_{is}^x) da linha de emissão “x” do elemento “i”, devido à presença da linha de emissão “x’” do elemento “j”, considerando o caso de excitação policromática e que a espessura da amostra é infinita está dado por:

$$I_{is}^x = \frac{G_i}{2\sin(\psi_1)} \sum_{j,x'} \int_{E_j^{borda}}^{E_{max}} Q_i^x(E_j^{x'}) Q_j^{x'}(E) (\chi_i^x(E, E_i^x))^{-1} [H(E, E_i^x, E_j^x)] I_0(E) dE \dots (6)$$

$$H(E, E_i^x, E_j^x) = \frac{\sin(\psi_1)}{\mu_m(E)} \ln \left(1 + \frac{\mu_m(E)}{\mu_m(E_j^x) \sin(\psi_1)} \right) + \frac{\sin(\psi_2)}{\mu_m(E_i^x)} \ln \left(1 + \frac{\mu_m(E_i^x)}{\mu_m(E_j^x) \sin(\psi_2)} \right) \dots (7)$$

$$\chi_i^x(E, E_i^x) = \frac{\mu_m(E)}{\sin(\psi_1)} + \frac{\mu_m(E_i^x)}{\sin(\psi_2)} \dots (8)$$

Portanto, a intensidade fluorescente total da linha de emissão “x” do elemento “i” (I_{it}^x) será descrita pela equação:

$$I_{it}^x = I_{is}^x + I_{ip}^x \dots (9)$$

Para resolver esta equação precisa-se de métodos iterativos. (Referência Shiraiwa,T; Fujino,N. *Jpn. J. Appl. Phys.*, v.5, p.886-899,1966)⁵¹.

8.5 Anexo N°5: Limites Mínimos de Detecção nas medidas GIXRF assistidas por Radiação Síncrotron no LNLS

Mostram-se nas Figuras 8.5.1 e 8.5.2, os limites de detecção mínimos obtidos no LNLS a partir das medições feitas em soluções padrão (Aldrich Chemical, N° 41399-2, em 5% HNO₃), evaporadas sobre substratos de quartzo. As condições do feixe foram: policromático (curvas A, C, D) e monocromático (curva B) com energia fixada em 9keV em alto vácuo^[8]:

Figura 8.5.1-Concentrações dos elementos nas diferentes soluções padrão (A, B, C, D)-(esquerda);Limites de detecção mínimos em função do Número Atômico(Z) obtidos no LNLS nas soluções padrão (A, B, C, D)-(direita)^[8]

Fonte: Adaptado de ^[8]Synchrotron Radiation X-Ray Fluorescence at the LNLS: Beamline Instrumentation and Experiments X-RAY SPECTROMETRY,X-Ray Spectrom. 28, 320–326 (1999)

Figura 8.5.2- Limites de detecção mínimos em função do Número Atômico(Z) obtidos no LNLS na solução padrão B em três condições diferentes: A) Feixe monocromático em atmosfera de ar, B) Feixe monocromático em vácuo, C) Feixe policromático^[8].

Fonte: Adaptado de ^[8]Synchrotron Radiation X-Ray Fluorescence at the LNLS: Beamline Instrumentation and Experiments.X-RAY SPECTROMETRY,X-Ray Spectrom. 28, 320–326 (1999)

Considerando que nossas medidas por GIXRF para o elemento Titânio (Z=22) foram feitas com feixe monocromático, com energia fixada em 7keV e em atmosfera de Ar, o

⁵¹ Shiraiwa,T; Fujino,N. **Theoretical calculation of Fluorescence Intensities** in **Fluorescent X-Ray Spectrochemical Analysis**. Japanese Journal of Applied Physics, v.5, p.886-899, 1966

valor do limite mínimo de detecção é aproximadamente 0,8ppm(curva superior da Figura 8.5.2).

O limite mínimo de detecção (MDL) pode-se expressar mediante a seguinte equação ^[8]:

$$MDL = 3 * \frac{m * \sqrt{(2N_{back})}}{N_{net}}$$

Em que:

N_{back} : a intensidade do ruído de fundo espectral

N_{net} : a intensidade líquida do analito, relacionada à quantidade em massa analisada.

m : a sensibilidade da curva de calibração

8.6 Anexo N°6: Reações Químicas durante as digestões para ICP-OES

Primeira Etapa (HNO_3+HClO_4) para destruição da matéria orgânica

Para a matéria orgânica a sequência de oxidação é:

(alcanos/alquenos) + [O]... (alcoois primários/secundários/terciários) + [O]...

(aldeídos/cetonas) + [O]... (ácidos carboxílicos) + [O]... (peroxo-ácidos).

Os peroxo-ácidos (grupo $COOOH$) são instáveis e descompõem-se rapidamente:

A reação de decomposição do $HClO_4$ é:

Poderia ser uma digestão somente com $HClO_4$, mas este ácido com os alcoois formam **percloratos que são explosivos**; por esta razão, usa-se uma mistura de **HNO_3+HClO_4** . O HNO_3 é capaz de oxidar uma parte da matéria orgânica, mas sua ação destrutiva deixa uma parte sem oxidar, após que este ácido tenha sido evaporado da mistura da reação. A mistura HNO_3+HClO_4 é moderada, e acontece em forma gradual, evitando o risco de gerar explosões [91].

Segunda Etapa (HF) para dissolução do Sílice

A reação correspondente é:

Neste caso o SiF_4 é um gás^[9].

Reação dos íons WO_4^{2-}

Quando as soluções dos íons tungstatos (WO_4^{2-}) são tratadas com HCl, forma-se um precipitado branco de ácido túngstico:

Quando ferve o $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ se transforma em $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (precipitado amarelo), o qual é insolúvel em ácidos concentrados^[24].

8.7 Anexo N°7: Ativação com Nêutrons (NAA)

Revisão Histórica

No ano de 1911, Ernest Rutherford fez a descoberta do núcleo do Hidrogênio, ao qual denominou de próton. Ele e outros colaboradores acreditavam que os prótons não eram as únicas partículas no núcleo. Quando estudavam o decaimento radioativo, eles viram que a massa atômica era maior que a calculada a partir de um número dado de prótons. Surgiram diferentes hipóteses, como que existia um número par de elétrons no núcleo, os quais poderiam interferir com a carga positiva do núcleo. Rutherford também sugeriu a existência de uma partícula com carga neutra, a qual imaginou como um par elétron-próton. Porém, não conseguiram comprovar nenhuma dessas hipóteses [78].

No ano 1932, James Chadwick, no Laboratório de Física Nuclear da Universidade de Cambridge, repetiu os experimentos feitos por Frederick e Irene Joliot-Curie. Estes experimentos consistiam em registrar a radiação das partículas, enfocando seu interesse naquela partícula com massa parecida à do próton. Mediante o bombardeamento do núcleo de Berílio (Be) com partículas alfa, ele descobriu um fluxo de partículas desconhecidas, demonstrando a existência dos nêutrons e medindo sua massa, que resultou 1% superior do que a massa do próton⁵². No ano 1935, ele recebeu o Prêmio Nobel de Física. Werner Heisenberg mostrou que o nêutron era uma partícula fundamental, não apenas um par elétron-próton. Esta ideia mudou de forma significativa a concepção dos átomos e aceleraram a evolução da física nuclear^[78].

Os físicos perceberam que o nêutron era uma partícula ideal para bombardear outros núcleos. Enrico Fermi tentou aproveitar este descobrimento para produzir novos núcleos radioativos artificiais. Foi posteriormente ao descobrimento da radioatividade artificial por Frederick e Irene Joliot-Curie, em 1933, quando Fermi bombardeou o Alumínio com partículas alfa, percebendo que os nêutrons, como partículas com carga neutra, não superavam a barreira do potencial de Coulomb. Ele e seu assistente Emilio Segrè bombardearam mais de 60 elementos e caracterizaram sua atividade como induzida. Enrico Fermi recebeu o Prêmio Nobel de Física em 1938⁵³ [78].

---

⁵² CHADWICK, J. **Possible existence of a neutron**. Nature 129, p. 312-312, 1932.

⁵³ <http://www.naa-online.net/theory/history/>.

Durante a mencionada pesquisa de Fermi, George Hevesy também colaborou na obtenção de amostras de terras raras, as quais ele mesmo tinha que ativar. Hevesy solicitou a duas pessoas para que lhe ajudassem: Carl Auer Von Welsbach e Hilde Levy. Auer pulverizou o Berílio em um almofariz de Ágata e fez uma mistura com um sal de Radônio (^{222}Rn), colocando esta mistura em uma ampola de vidro. Hilde Levi ensablou o arranjo experimental para desenvolver as medidas por ativação. Ela fez a exposição de suas amostras de Disprósio (Dy) muitas vezes aos nêutrons, mas o contador Geiger não indicou atividade nenhuma. Decepcionada, colocou a amostra separada da porta-amostra e após de um tempo lavou esta última e mediu sua atividade, a qual foi detectada desta vez pelo contador Geiger. Surgiu então a interrogante se existia a possibilidade de um aumento na radioatividade com o tempo. Posteriormente foi percebido que a amostra estava tão quente que tinha saturado o detector; pelo que se tentou fazer irradiações de pequenas quantidades de Disprósio, conseguindo medir suas atividades. Este fato foi comunicado a Hevesy, quem utilizou diferentes tempos de meias vidas e magnitudes de atividades induzidas, para identificar e quantificar elementos no nível de traços ^[78].

Os elevados tempos mortos dos registradores mecânicos daquela época, que levaram a Robert Evans a inventar os contadores da taxa de contagem, inspiraram a Hevesy a inventar o método analítico denominado “Ativação com Nêutrons” ^[78].

Ainda que este novo método fosse proposto por Hevesy e Levy em 1936, no ano 1938⁵⁴ Seaborg e seus colaboradores fizeram experimentos de ativação com partículas com carga ^[78].

Em 1949 Brown e Goldberg⁵⁵ demonstraram que mediante o uso dos reatores nucleares se podem obter atividades específicas de grande magnitude ^[78].

No ano de 1949, Kohman reportou sobre os erros nas medidas da radioatividade, identificando problemas como a autoabsorção e o efeito da geometria da amostra ^{56 [78]}.

---

⁵⁴ HEVESY, G., LEVI, H.: **The Action of Neutrons on the Rare Earth Elements**. Det. Kgl. Danske Videnskabernes Selskab, Matematisk-fysiske Meddelelser XIV, 5, p. 3–34, 1936.

⁵⁵BROWN, H., GOLDBERG, E. **The Neutron Pile as a Tool in Quantitative Analysis; The Gallium and Palladium Content of Iron Meteorites**. Science 109, p. 347–353, 1949.

Figura 8.7.1-Pioneiros da Ativação com Nêutrons.

Fonte: Adaptado de Berlizov, A. **Presentation on Neutron Activation Analysis**. Institute for Nuclear Research, Kyiv, Ukraine. <http://www.nucleonica.net/TC/TC0906/Presentations/Presentation.pdf>.

Figura 8.7.2-Etapas do processo de Ativação com Nêutrons.

Fonte: Adaptado de Berlizov, A. **Presentation on. Neutron Activation Analysis**. Institute for Nuclear Research, Kyiv, Ukraine. <http://www.nucleonica.net/TC/TC0906/Presentations/Presentation.pdf>.

Figura 8.7.3-Elementos que podem ser detectados (cor verde) usando Ativação com Nêutrons.

Elementos Detectados por NAA																	
H																	He
Li	Be																
Na	Mg																
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	*	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg							
*	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
*	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		

Fonte: Adaptado de <http://www.naa-online.net/theory/introduction/>

Reator Nuclear IEA-R1 no IPEN/CNEN-SP

O reator nuclear IEA-R1 do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN/CNEN-SP) é do tipo piscina. Tem como combustível nuclear Urânio enriquecido ao 20% no isótopo ^{235}U e como moderador/refrigerador água leve, operando em potência de até 4,5MW.

⁵⁶ KOHMAN T. P. **Measurement Techniques of Applied Radiochemistry**. Analytical Chemistry 21, p.352–364, 1949.

Figura 8.7.4- Reator Nuclear IEA-R1 no IPEN/CNEN-SP

Fonte: Adaptado da imagem fornecida pela Dra. Cibele Zamboni-IPEN

Análises por Ativação com Nêutrons-Método instrumental (INAA)

Este método consiste em apenas irradiar as amostras e utilizar a espectrometria de raios-gamma para detectar a atividade dos radionuclídeos formados, sem nenhum tratamento químico. É a mais simples forma de realizar análises por Ativação com Nêutrons (NAA) para muitas matrizes. A Ativação com Nêutrons-Método Instrumental (INAA) pode ser aplicado com sucesso, se a ativação da matriz não interfere com a ativação do elemento de interesse. Se este requisito não é cumprido, no caso de determinação de elementos no nível de traços, a atividade da matriz deve ser eliminada. Isto se consegue mediante a aplicação de processos químicos (separação radioquímica, ou separação química antes da irradiação), por métodos físicos (ativação seletiva, métodos de contagem seletiva), ou pela combinação de ambos⁵⁷.

A equação geral que fornece a atividade induzida para um fluxo de nêutrons está expressa pela seguinte equação:

$$A = \frac{N_A \cdot \sigma \cdot \phi \cdot m \cdot f \cdot F}{M} (1 - e^{-\lambda \cdot T_i})$$

⁵⁷ KUČERA J. Radiochemické separace v neutronové aktivační analýze biologických materiálů. FJFI, ČVUT v Praze, 2002.

Em que:

N_A : Número de Avogadro

σ : Seção transversal

ϕ : Fluxo de Nêutrons

m : Massa da amostra

f : Fração do isótopo que irá sofrer ativação

F : Fração do elemento ativado

M : Massa Atômica do elemento

λ : Constante de Desintegração

T_i : Tempo de Irradiação

A razão das atividades correspondentes à amostra e ao material de referência está representada por:

$$\frac{A_{\text{Amostra}}}{A_{\text{Material de Referência}}} = \frac{m_{\text{Amostra}}}{m_{\text{Material de Referência}}}$$

Em que:

A_{Amostra} : Atividade da Amostra

$A_{\text{Material de Referência}}$: Atividade do Material de Referência

m_{Amostra} : massa da amostra

$m_{\text{Material de Referência}}$: massa do Material de Referência

A partir da atividade da amostra calculada, pode-se calcular sua concentração mediante a equação:

$$C_{\text{Amostra}} = C_{\text{Material de Referência}} \cdot \frac{A_{\text{Amostra}}}{A_{\text{Material de Referência}}} \cdot e^{\lambda t}$$

Em que:

C_{Amostra} : Concentração da Amostra

$C_{\text{Material de Referência}}$: Concentração do Material de Referência

t : intervalo de tempo entre o término da contagem do padrão e o início da contagem da amostra

8.8 Anexo N°8: ICP-OES

Histórico ICP-OES

Em 1752, Thomas Melville relatou sua observação da emissão de uma chama amarela ao queimar uma mistura de etanol e sal do mar. Também escreveu que o álcool sem o sal não emitia a chama colorida⁵⁸[86],[87].

Em 1776, Alessandro Volta fez um dos primeiros relatos do uso da centelha elétrica na análise química. Volta havia descoberto como produzir carga elétrica estática, com intensidade suficiente para produzir centelhas. Ele conseguiu identificar alguns gases mediante as cores que emitiam ao aplicar centelhas, através deles^{[86], [87]}. Havia-se descoberto o princípio da ionização^[87]⁵⁹.

No final do século XVIII e início do século XIX, Fraunhofer foi o primeiro cientista a utilizar grades de difração para dispersão da luz em suas componentes^[87].

Em 1826, W. H. Talbot relatou uma série de experimentos sobre a coloração de chama pelo efeito da queima de vários sais^{[86], [87]}.

Nos anos 1859 e 1860, foram publicados dois trabalhos, considerados os pioneiros do método de análise de emissão atômica. No ano 1859 Robert Bunsen⁶⁰ e no ano de 1860 junto com Gustav Kirchhoff⁶¹ relataram as determinações qualitativas empregando um fio de Platina (Pt) e a inserção da amostra sólida umedecida. Com os trabalhos destes autores foi possível entender a natureza dos espectros de linhas finas, os que eram produzidos por átomos e não por moléculas. Eles desenvolveram o Bico de BUNSEN, ferramenta que permitiu produzir chamas transparentes e não luminescentes. Este bico possibilitou desenvolver métodos baseados em espectroscopia de emissão, levando à descoberta dos elementos Césio (Cs), Rubídio (Rb), Tálcio (Tl) e Índio (In) entre os anos 1860 e 1864^{[86], [87]}.

---

⁵⁸[86] BOSS, C.; FREDEEN, K. **Concepts, Instrumentation and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry**. Perkin Elmer 1997.

⁵⁹ [87] POLITO, W. Material Didático.

⁶⁰ BUNSEN, R. **Löthroverseuche**. Ann. Chem. Pharm, 111, p. 257, 1859,

⁶¹ KIRCHHOFF, G und BUNSEN, R. **Chemische Analyse durch Spectralbeobachtungen**. Annalen der Physik Chem, 110, p. 111, 1860.

No ano de 1900, foram feitas as primeiras etapas da teoria da Espectrografia⁶² [87].

Nos primeiros anos do Século XX, as linhas atômicas foram usadas para definir os níveis discretos de energia que existem nos átomos, constituindo as maiores evidências das teorias desenvolvidas com mecânica quântica. Essas linhas também foram utilizadas em determinações qualitativas^[86].

Entre os anos 1910 e 1950, o uso da Espectrografia aumentou rapidamente, tendo aplicação na análise dos mais diversos tipos de amostras, como por exemplo, metais, ligas metálicas, rochas, minerais, minérios, fertilizantes, águas naturais e tecidos biológicos^[87].

No ano 1923, os físicos estadunidenses I. Langmuir e L. Tonks chamaram de “Plasma” a um estado singular do gás ionizado⁶³ [90].

No ano 1928, Lundergårdh estabeleceu as bases para a atomização em chama⁶⁴ [87]. O dispositivo que ele desenvolveu consistia em um nebulizador pneumático e a mistura de gases acetileno e ar^[86].

Na década de 1950, a espectrometria com fontes de excitação de arco e centelha foi a melhor ferramenta analítica para a análise de traços de vários elementos. Neste período foram desenvolvidas as determinações quantitativas por arco e centelha de elementos no nível de traços em amostras condutoras e não condutoras; obtendo no melhor dos casos valores de precisão relativa (RSD) na faixa de 5-10%^{[86], [87]}.

No ano de 1964, Stanley Greenfield⁶⁵ relatou sobre a estabilidade da fonte de plasma e de sua capacidade de reversão da interferência, causada pela formação de compostos estáveis, como também que a fonte de plasma é capaz de excitar vários elementos, os quais não podem ser analisados empregando outras fontes (como por

---

⁶² KAYSER, H. **Handbuch der Spektroskopie I**. Leipzig, Hirzel, 1900.

⁶³ [90] MILANTIEV **Física del Plasma**. Física al alcance de Todos. Editorial Mir Moscú 1987.

⁶⁴ LUNDERGÅRDH. **Investigations on Quantitative Spectral Analysis I. Determination of Potassium, Magnesium and Copper in flame spectrum**. Ark. Kemi. Min. Geol. **10A**, Nº 1, 1928.

⁶⁵ ICP-AES – S. GREENFIELD, I. L. JONES and C.T. BERRY: **High Pressure Plasma as Spectroscopic Emission Source**. Analyst 89, p.713-720, 1964.

exemplo, a chama), obtendo melhor sensibilidade e melhores limites de detecção em relação aos outros métodos de análise (arco, centelha, chama) ^[86].

No ano de 1969, Velmer Fassel, também recebeu os créditos pelo desenvolvimento do método da Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Acoplado Induzido (ICP-OES).⁶⁶ Ele fez contribuições aos procedimentos de nebulização de soluções, que viabilizaram as aplicações mais recentes (ICP-OES). Ele atingiu limites de detecção na faixa de nanogramas por litro (ng/L) para os elementos Cério (Ce), Tântalo (Ta), Tório (Th), Urânio (U), Zircônio (Zr) e Háfio (Hf) ^{[87], [94]}.

No ano 1970 aparece o primeiro espectrômetro ICP-OES comercial⁶⁷ ^[89].

Para o ano 1973 as vantagens oferecidas por ICP-OES: baixos limites de detecção, mínimas interferências e ampla faixa linear analítica, fizeram a este método superior sobre os outros previamente utilizados em análises com espectrometria de emissão óptica ^[86].

Em 1980, Robert Houk *et al.* publicaram o uso do Plasma de Argônio Acoplado Indutivamente, como fonte de íons para a Espectrometria de Massas, na determinação de elementos no nível de traços.⁶⁸ Estes autores obtiveram limites de detecção de 20 picogramas por litro pg/L para os elementos Estrôncio (Sr) e Chumbo (Pb) ^{[87], [94]}.

No ano 1995 aparece o primeiro espectrômetro ICP-OES comercial, com a tocha na configuração axial ^[89].

---

⁶⁶ DICKINSON, G.; FASSEL, V. **Emission-spectrometric detection of the elements at the nanogram per milliliter level using induction-coupled plasma excitation**. Analytical Chemistry 41 (8), p.1021–1024, 1969.

⁶⁷ LAJUNEN, L.; PERAMAKI, P. **Spectrochemical Analysis by Atomic Absorption and Emission 2nd Edition** RSC 2004.

⁶⁸ HOUK, R.; FASSEL V.; FLESCH G.; SVEC, H.; GRAY, A.; TAYLOR, C. **Inductively coupled argon plasma as an ion source for mass spectrometric determination of trace elements**. Analytical Chemistry 52 (14), p.2283–2289, 1980.

Figura 8.8.1- Espectrômetro desenvolvido por Bunsen (Bico queimador) e Kirchhoff (Prisma).

Fonte: Adaptado da Annalen der Physik und der Chemie (Poggendorff), Vol. 110 (1860), pp. 161-189 (dated Heidelberg, 1860) GUSTAV KIRCHHOFF and ROBERT BUNSEN. Chemical Analysis by Observation of Spectra.

Figura 8.8.2- Atomizadores de LUNDERGÅRD – Queimadores e nebulizadores- (A) Modelos mais antigos e (B) – Evolução do Sistema.

Fonte: Adaptado da Referência [87] Prof. Wagner Polito, Material Didático.

Figura 8.8.3- Tocha do Plasma.

Fonte: Adaptado da <http://www.chemiasoft.com/chemd/node/52>

Figura 8.8.4- Regiões do Plasma (esquerda) e Perfil de Temperatura no Plasma(direita).

Fonte: Adaptado da Referência [87]. Prof. Wagner Polito, Material

Figura-8.8.5- Espectrômetro ICP-OES atual

Fonte: <http://cest.nd.edu/facilities-instrumentation/elemental-analysis/optima-8000-icp-oes/index.html>.