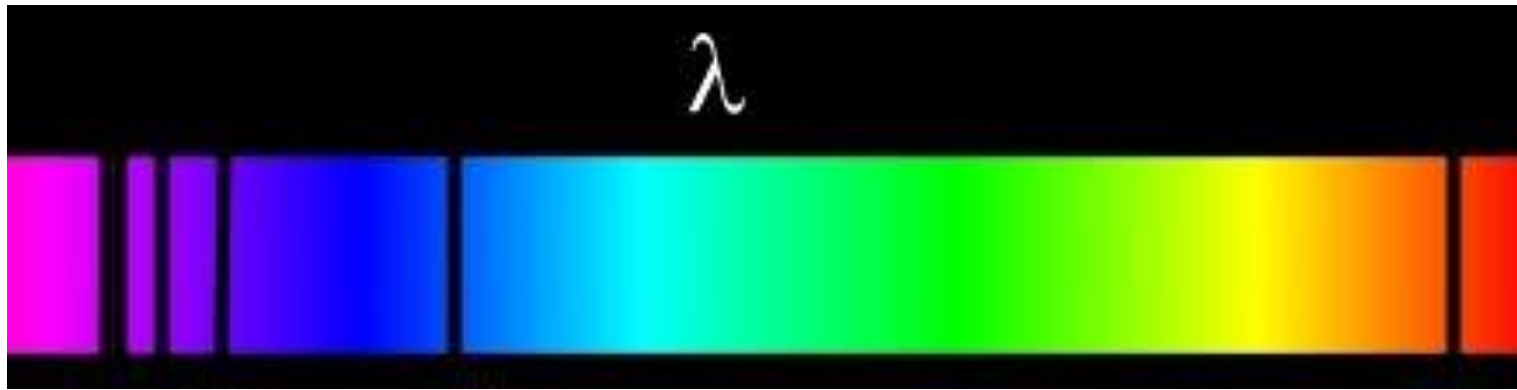


# Espectroscopia



## Fundamentos de Espectroscopia

# Fluorescência de Raios-X

Luiza de Marilac – 2011

DQ-UFMG

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA

**Caracterização de Superfícies e Interfaces**  
**EMT901**

***ESPECTROSCOPIA POR  
FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X***

Luiza de Marilac Pereira Dolabella

Maio /2011

# ESPECTROSCOPIA POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X

1

Produção de raios X e Notação

2

Propriedades

3

Instrumentação

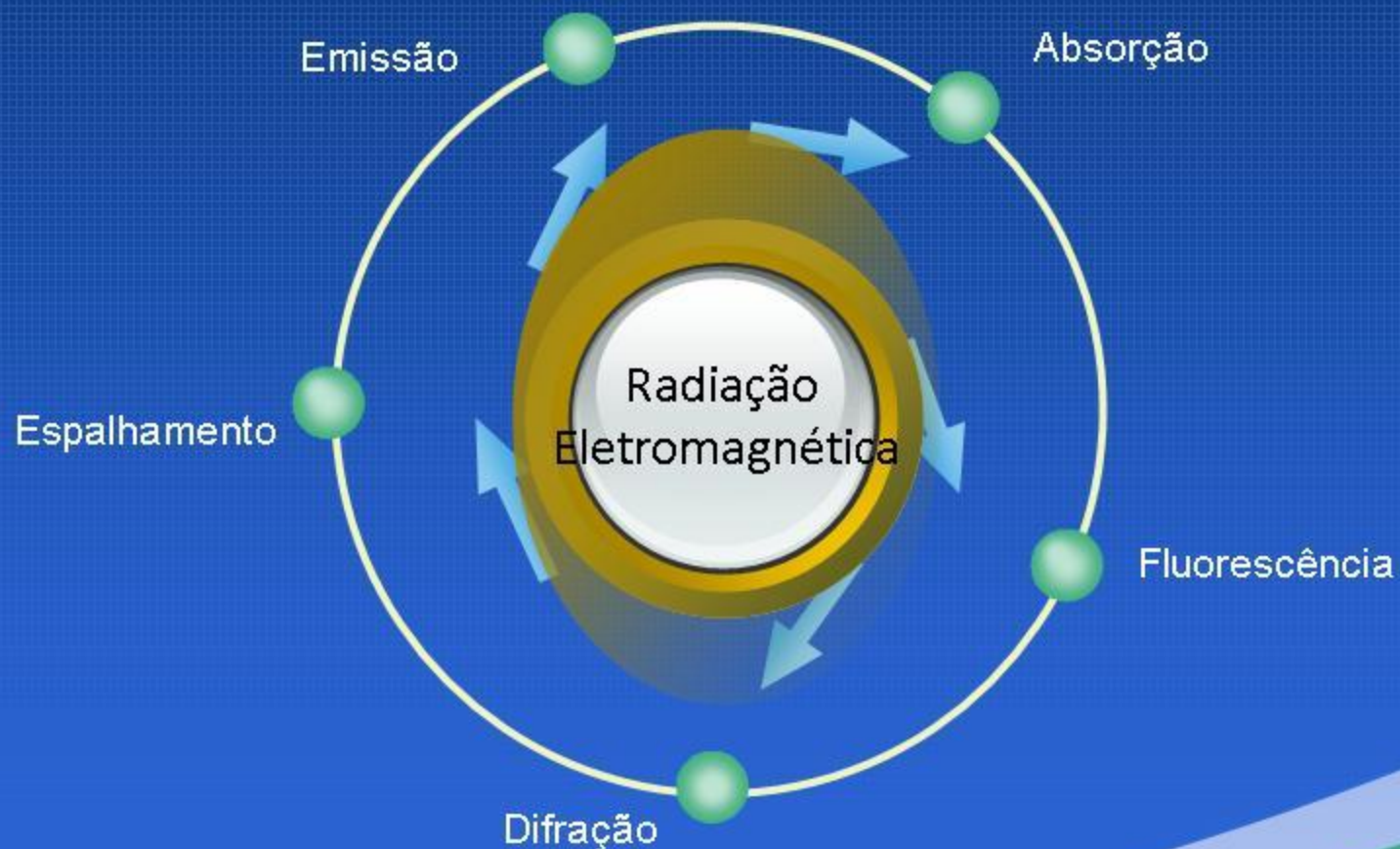
4

Preparo de Amostras

5

Aplicações da EFRX em outras Técnicas

# ESPECTROSCOPIA POR RAIOS X



# ***O que você deve saber sobre a análise por Fluorescência de Raios X***

- Análise elementar
- Análise da amostra é não-destrutiva (?)
- Amostras sólidas e líquidas podem ser analisadas diretamente
- Raios X característicos são independentes da ligação química (?)
- Pouca ou nenhuma preparação da amostra é necessária (depende do objetivo)
- Os espectros de raios X são menos complexos do que os espectros ópticos

# Como produzir Raios X?

RAIOS X CARACTERÍSTICOS PRIMÁRIOS + ESPECTRO CONTÍNUO

**RADIONUCLÍDEO**

Isótopos  
radioativos

**TUBO  
DE RX**

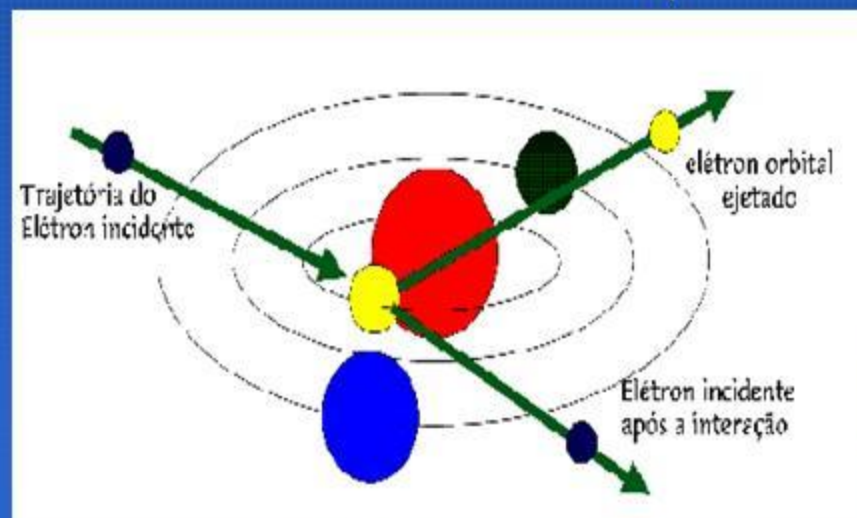
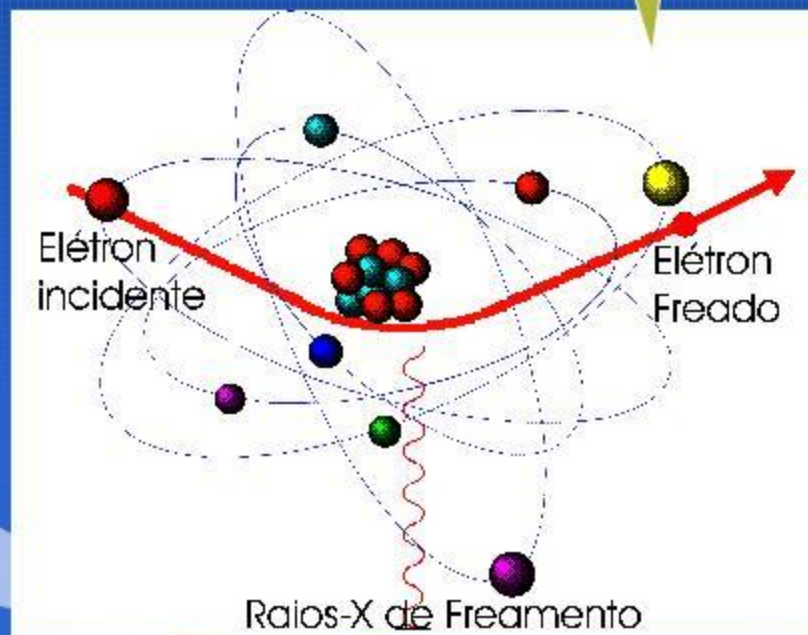
Ionização dos  
átomos de um  
alvo metálico por  
elétrons ou íons

# Como produzir Raios X?

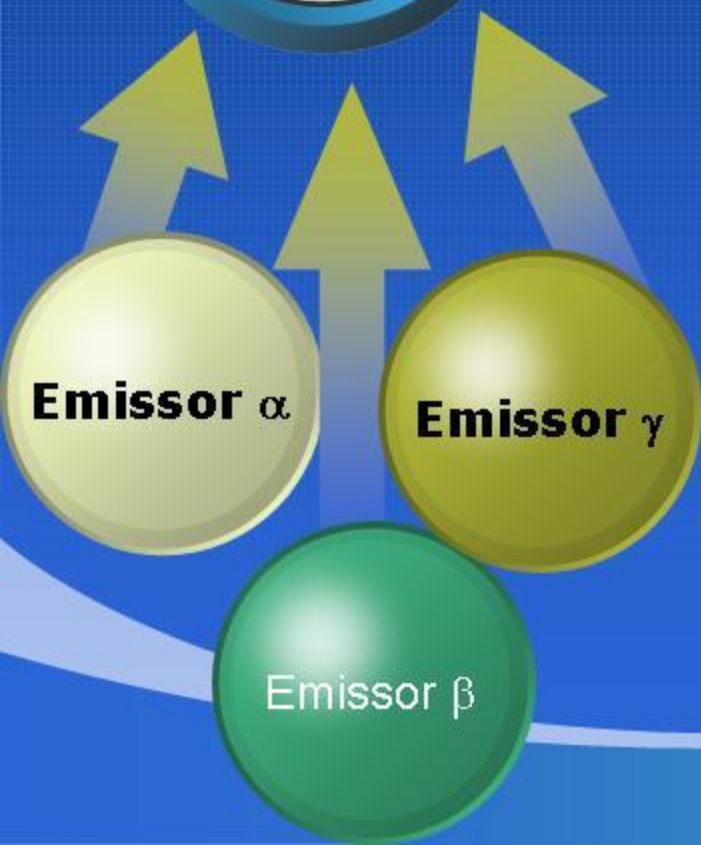
Origem do termo bremsstrahlung – German bremsen, to brake Strahlung, radiation

GERAÇÃO DO ESPECTRO CONTÍNUO

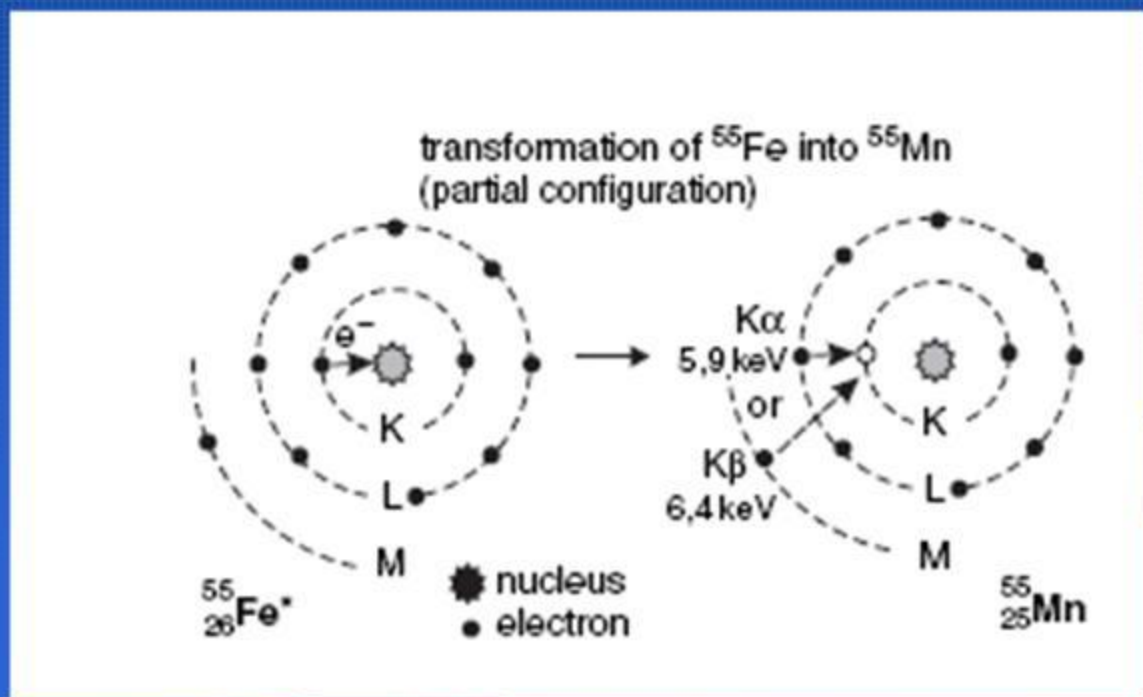
GERAÇÃO DO ESPECTRO CARACTERÍSTICO



# Como produzir Raios X



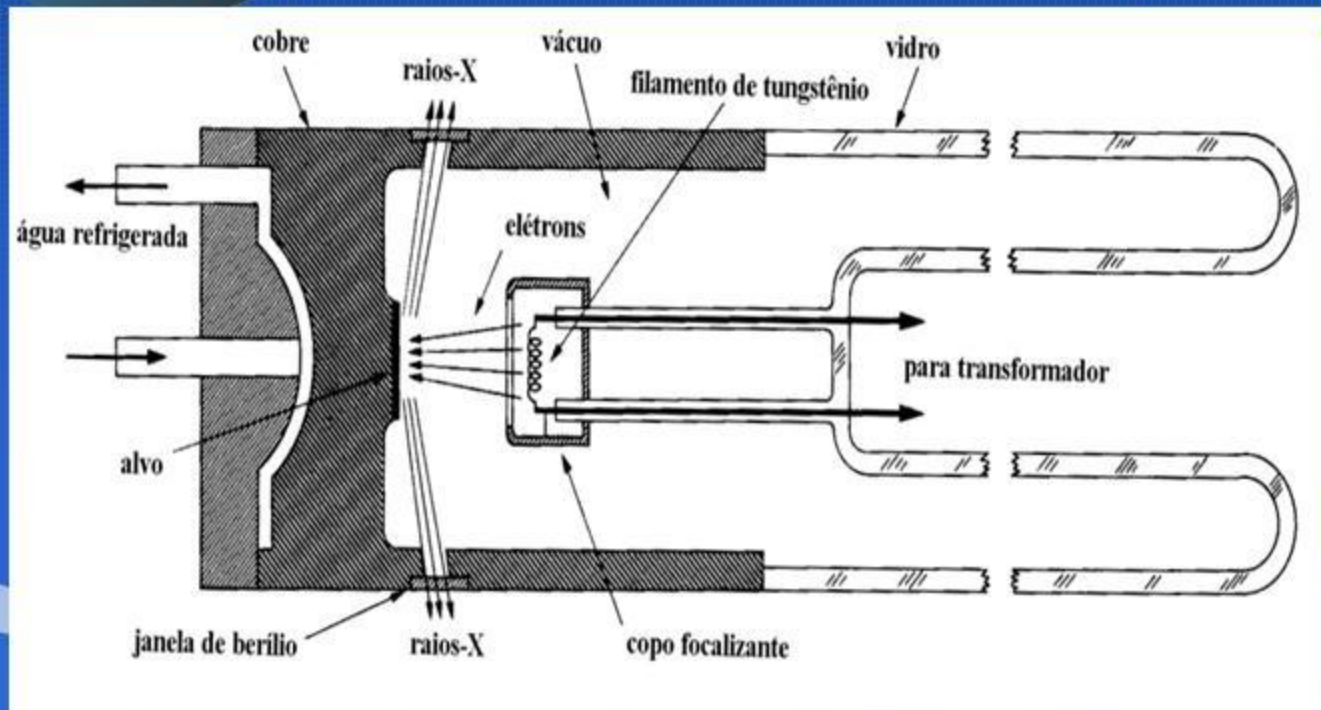
Conversão interna



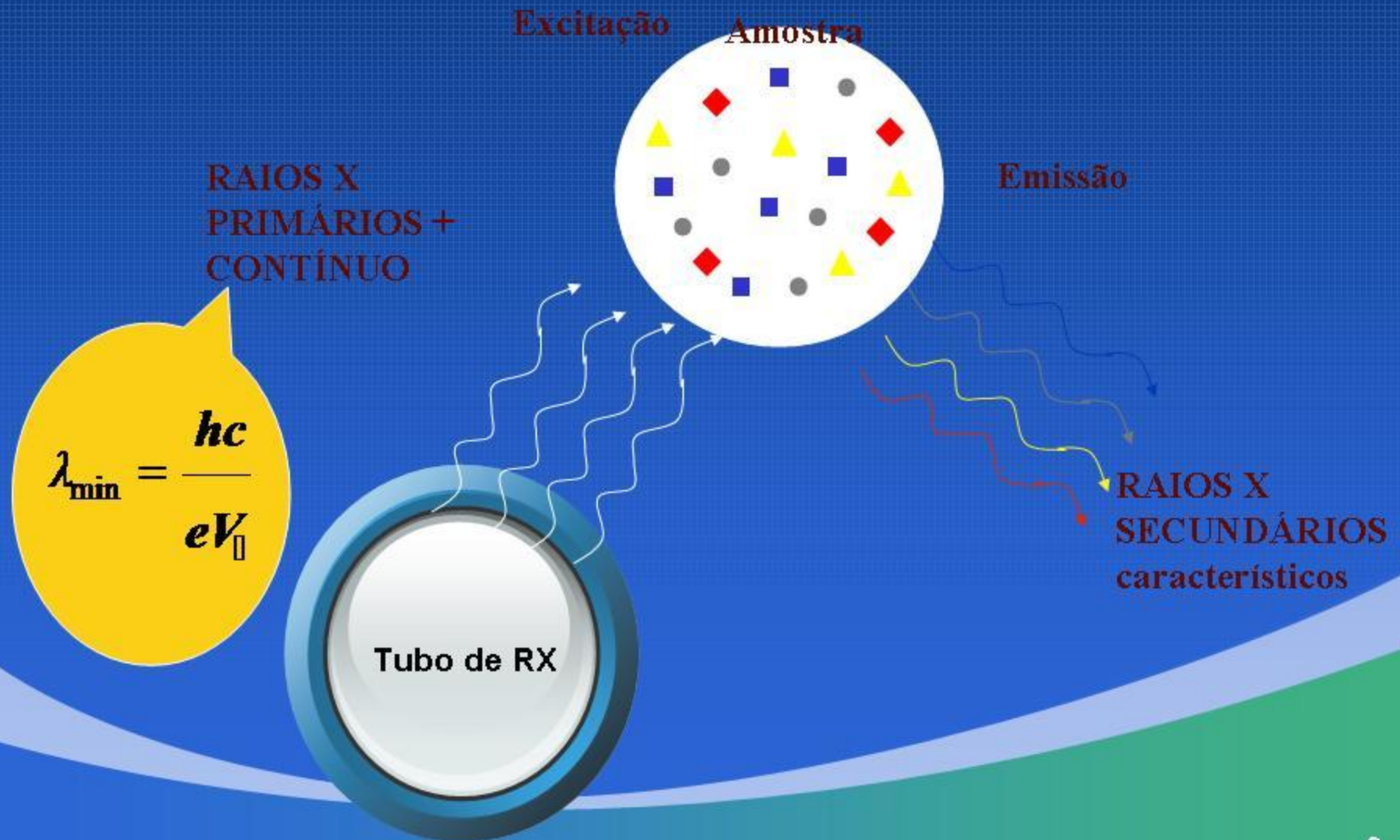
# Como produzir Raios X

Tubo de RX

RESULTA em  
1% RX  
Analítico +  
99% calor



# Como produzir Raios X secundários



# Propriedades dos Raios X

Propagação

- com a velocidade da luz.
- sem transferência de massa.
- em linhas retas.

PARTÍCULA

dispersão

difração pelos cristais

ONDA

ONDA

reflexão

PARTÍCULA

ionização de gases

Interação com a matéria

ONDA

polarização

PARTÍCULA

Produzem luminescência visível e ultra violeta em certos tipos de materiais

Induzem a fotólise

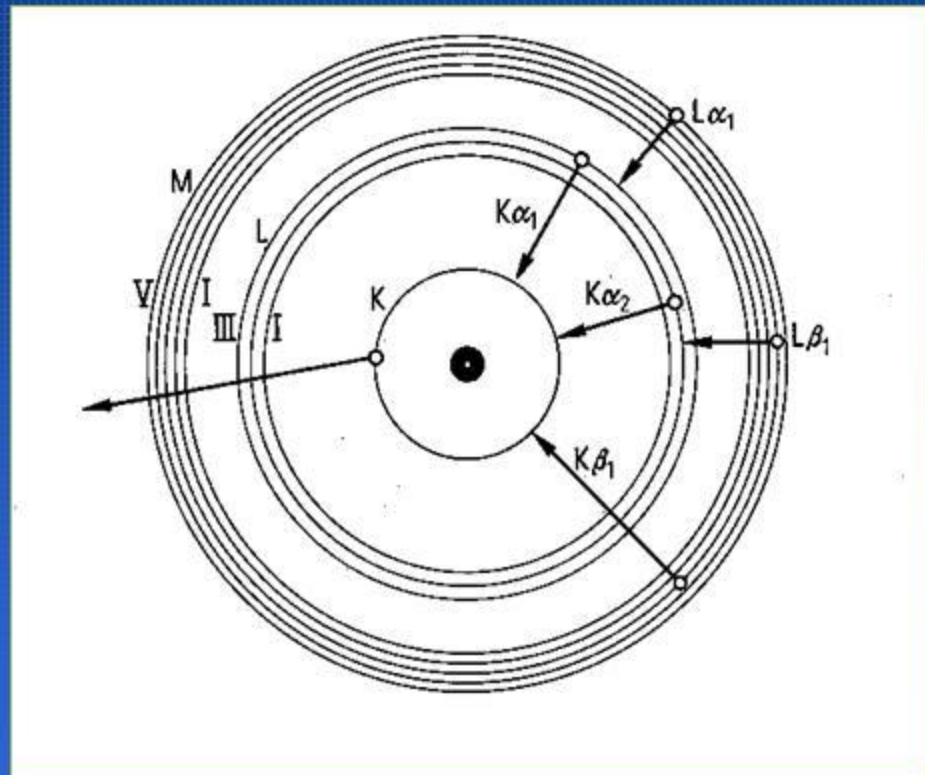
refração

ONDA

PARTÍCULA

XPS

# Nomenclatura dos Raios X Característicos



Quais as  
Transições  
são possíveis  
(permitidas)

Regras  
de  
Seleção

# Números Quânticos

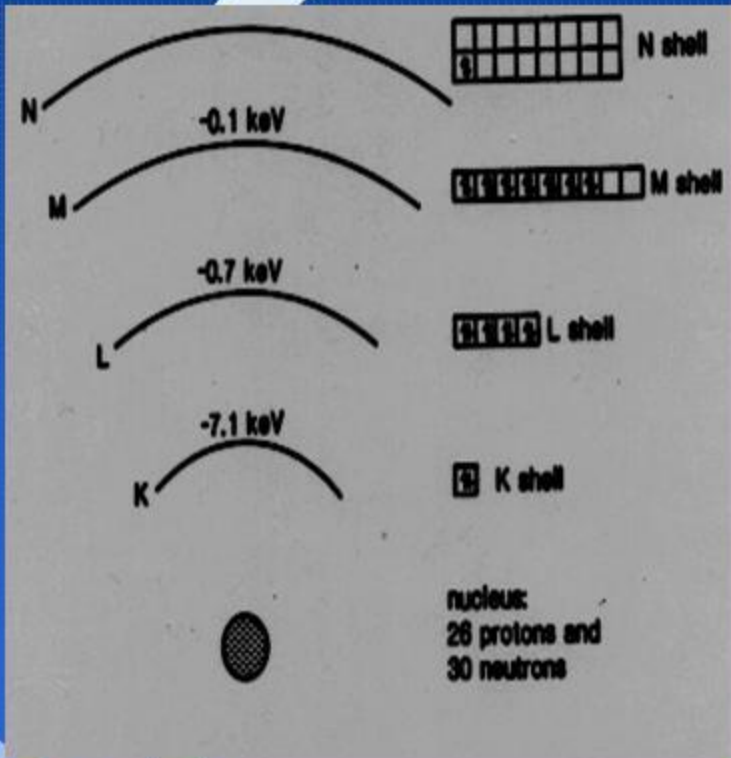
Table 6.1 Electron Structure and Quantum Numbers in *K*, *L* and *M* Shells

| Shell (Electrons) | <i>n</i> | <i>l</i> | <i>m</i>          | <i>s</i>          | Orbitals | <i>J</i>                   |
|-------------------|----------|----------|-------------------|-------------------|----------|----------------------------|
| <i>K</i> (2)      | 1        | 0        | 0                 | $\pm \frac{1}{2}$ | 1s       | $\frac{1}{2}$              |
| <i>L</i> (8)      | 2        | 0        | 0                 | $\pm \frac{1}{2}$ | 2s       | $\frac{1}{2}$              |
|                   | 2        | 1        | 1                 | $\pm \frac{1}{2}$ | 2p       | $\frac{1}{2}, \frac{3}{2}$ |
|                   | 2        | 1        | 0                 | $\pm \frac{1}{2}$ |          |                            |
|                   | 2        | 1        | -1                | $\pm \frac{1}{2}$ |          |                            |
| <i>M</i> (18)     | 3        | 0        | 0                 | $\pm \frac{1}{2}$ | 3s       | $\frac{1}{2}$              |
|                   | 3        | 1        | 1                 | $\pm \frac{1}{2}$ | 3p       | $\frac{1}{2}, \frac{3}{2}$ |
|                   | 3        | 1        | 1                 | $\pm \frac{1}{2}$ |          |                            |
|                   | 3        | 1        | -1                | $\pm \frac{1}{2}$ |          |                            |
|                   | 3        | 2        | 2                 | $\pm \frac{1}{2}$ |          |                            |
|                   | 3        | 2        | 1                 | $\pm \frac{1}{2}$ | 3d       | $\frac{3}{2}, \frac{5}{2}$ |
|                   | 3        | 2        | 0                 | $\pm \frac{1}{2}$ |          |                            |
|                   | 3        | 2        | -1                | $\pm \frac{1}{2}$ |          |                            |
| 3                 | 2        | -2       | $\pm \frac{1}{2}$ |                   |          |                            |

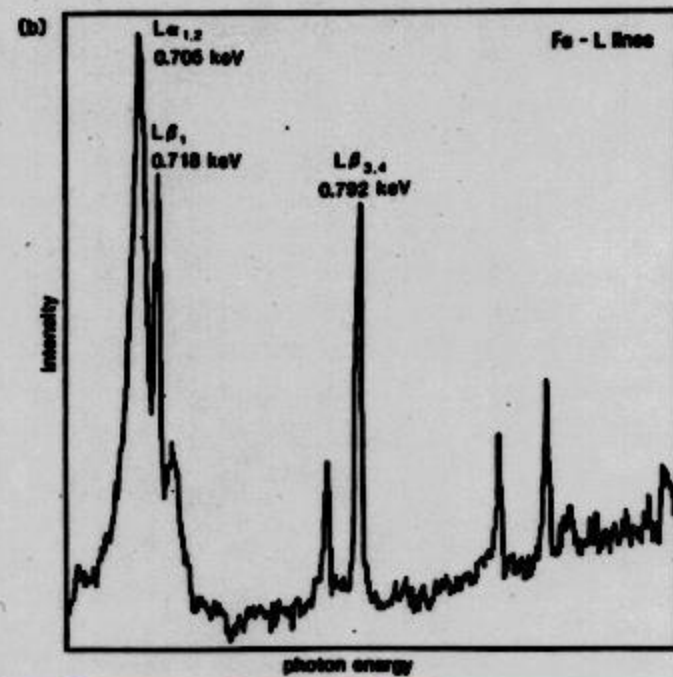
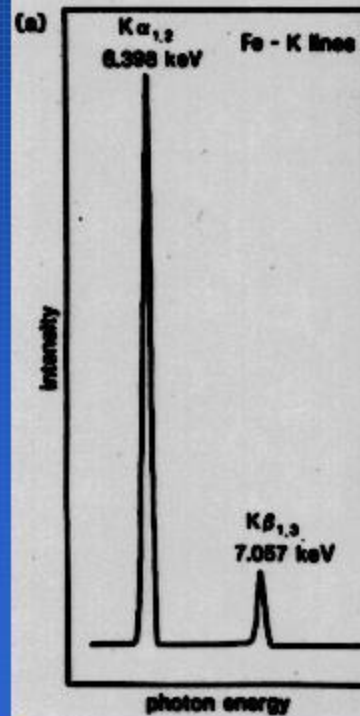
Regras de Seleção:  
Transições eletrônicas entre dois orbitais

1.  $\Delta n \geq 1$
2.  $\Delta l = \pm 1$
3.  $\Delta J = 0$  or  $1$  ( $\Delta J = \pm 1$ , or  $0$ ).

# Espectro de Emissão do Ferro



## Espectro de emissão de raios X do Fe



# Análise Quantitativa

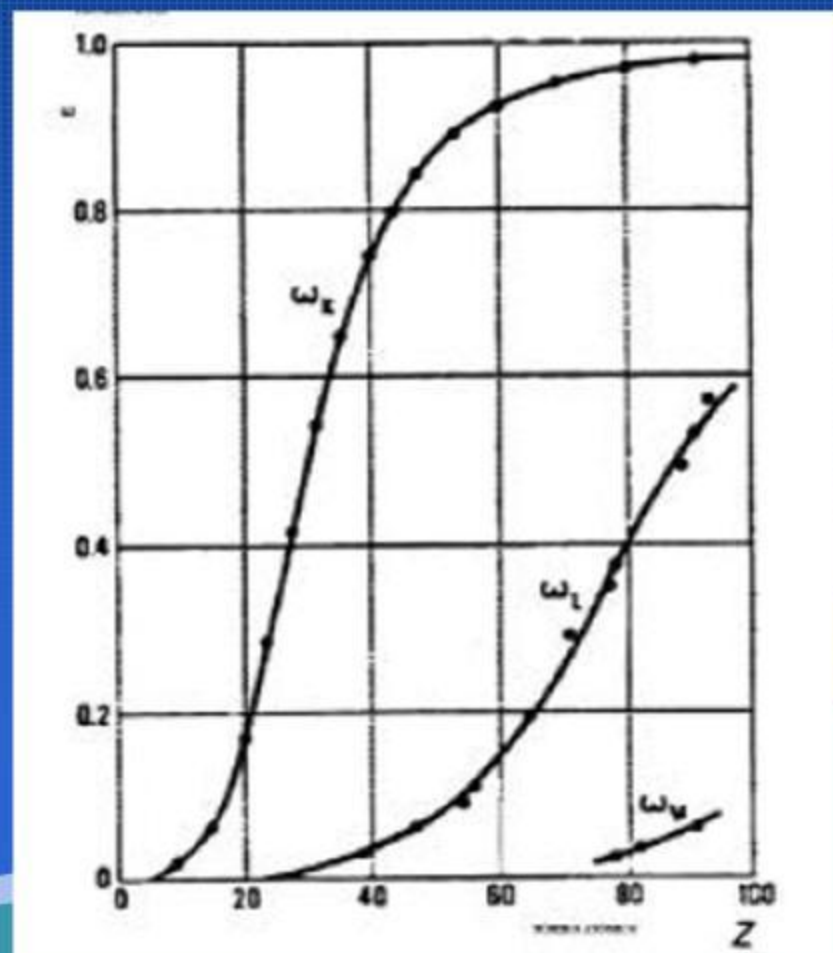
## Rendimento Fluorescente

É a relação entre o número de fótons K emitidos ( $nK$ ) e o número de vacâncias K produzidas.

É uma consequência do efeito Auger.

Varia com o número atômico

$$W_K = \frac{\sum (nK)_i}{Nk} = \frac{nK\alpha_1 + nK\alpha_2 + nK\beta_1 + \dots}{Nk}$$

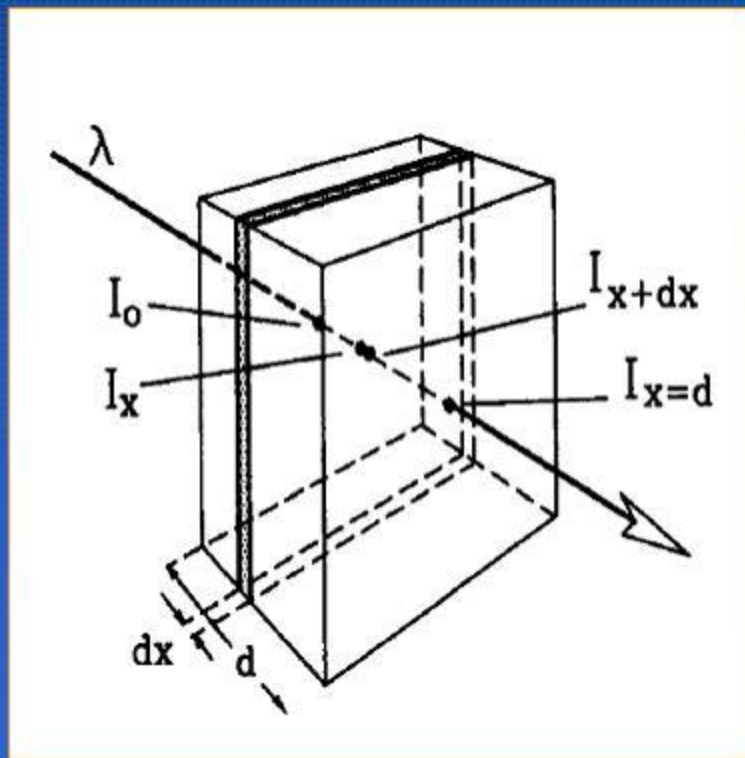


# Absorção

## COEFICIENTE DE ABSORÇÃO LINEAR

Varia com o estado físico do elemento

$$\frac{dI}{I} = -\mu_x dx$$
$$\int_{I_0}^I \frac{dI}{I} = -\mu_x \int dx$$
$$\ln I \Big|_{I_0}^I = -\mu_x x \Big|_0^x$$
$$\ln \left( \frac{I_0}{I} \right) = \mu_x x$$
$$\mu_x = \frac{\ln \left( \frac{I_0}{I} \right)}{x}$$
$$\left( \frac{I}{I_0} \right) = e^{-\mu_x x}$$



esta dependência é eliminada ao se dividir pela densidade  $\rho$  do material:

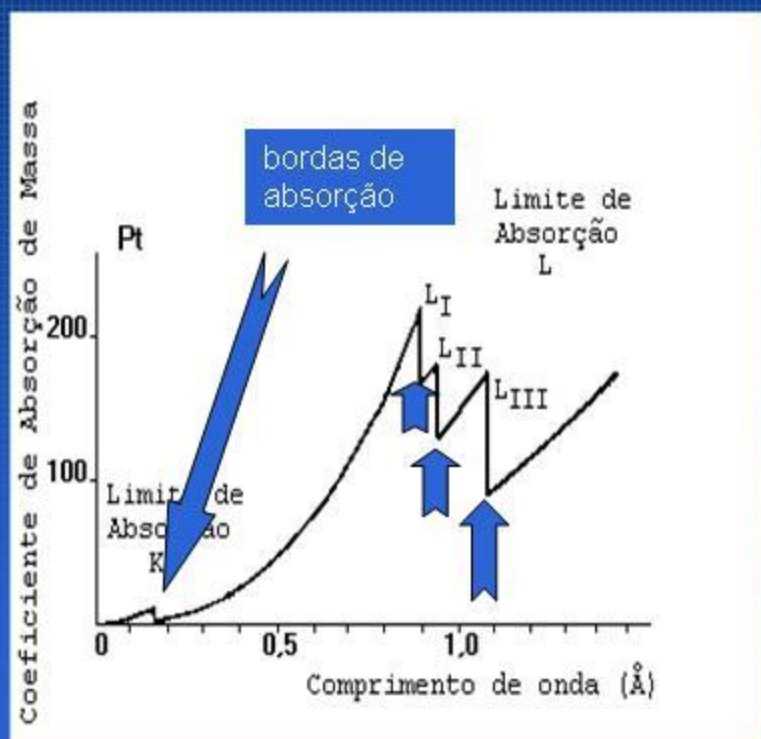
$$\mu_x / \rho = \mu$$

$\mu$  = coeficiente de atenuação de massa  
(unidade =  $\text{cm}^2 \text{g}^{-1}$ )

$$I = I_0 e^{-\mu x}$$



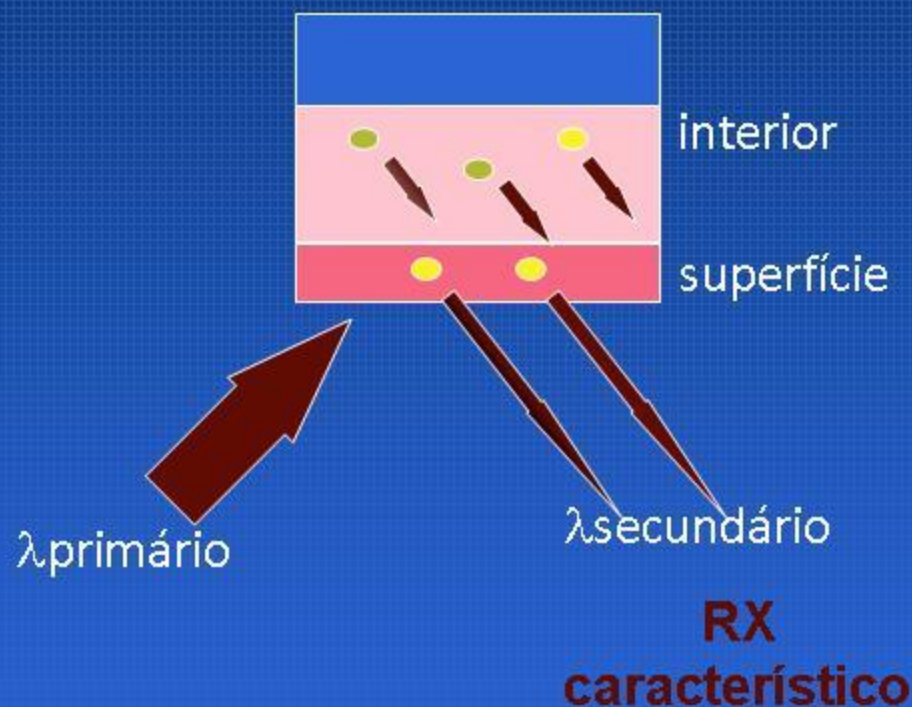
# Coeficientes de absorção de Massa



As barreiras de absorção são bases de excitação secundária das linhas do espectro de raios x:

- para  $\lambda > ZK_{abs}$  os fótons não tem energia suficiente para expulsar ZK elétrons, assim nenhuma linha ZK aparece,
- quando  $\lambda$  diminui, os fótons ficam mais energéticos e  $m/r$  diminui, isto é, o absorvedor torna-se mais transparente,
- para  $\lambda = ZK_{abs}$  os fótons tem exatamente a energia requerida para expulsar os elétrons ZK, a absorção aumenta abruptamente e as linhas ZK aparecem,
- para  $\lambda \ll ZK_{abs}$  os fótons tem uma energia muito maior que a necessária para expulsar elétrons ZK, mas tão energéticos que podem penetrar no absorvedor a tal profundidade, que a radiação ZK não pode emergir

# Atenuação

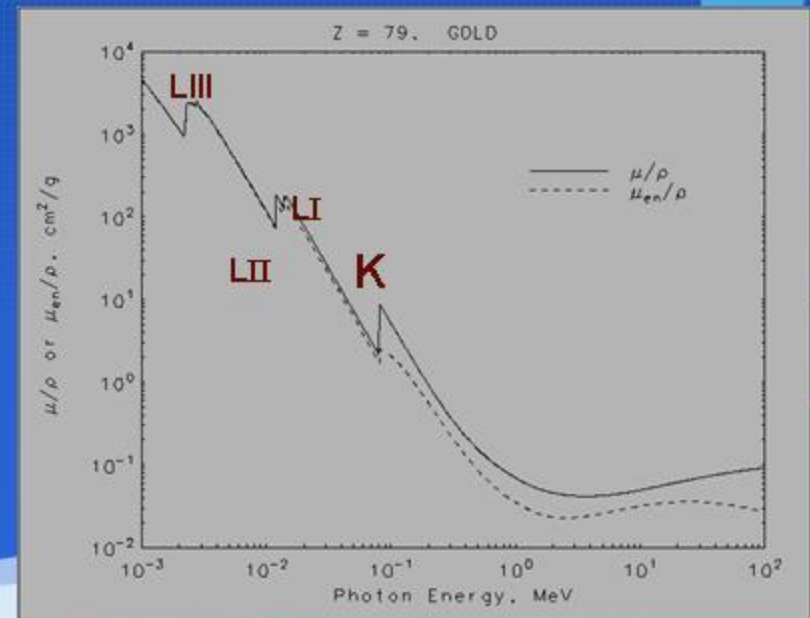
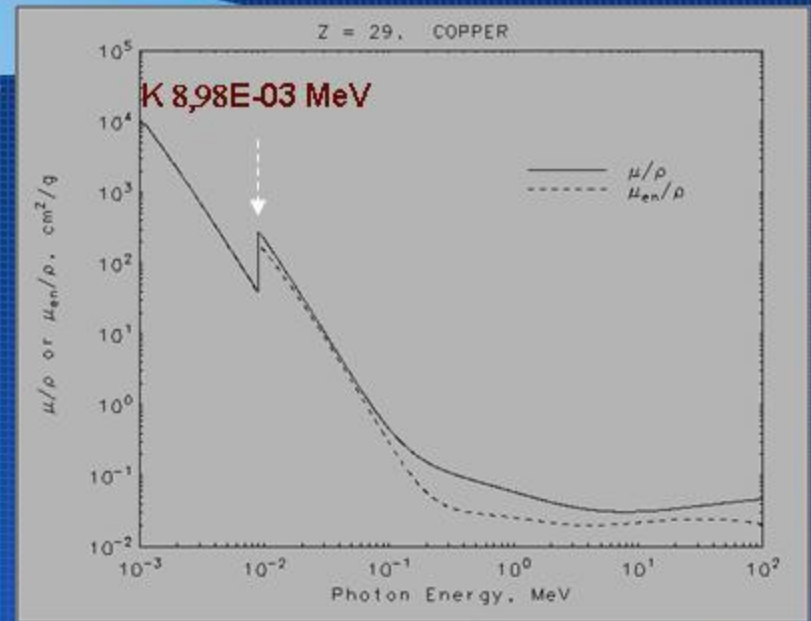
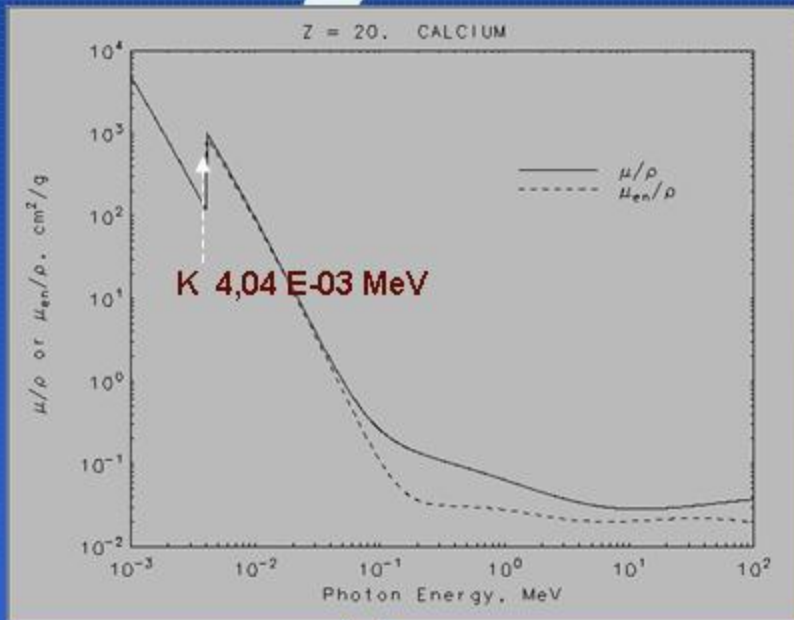


Nenhuma excitação nas camadas superiores da amostra

As camadas inferiores da amostra podem ser excitadas, mas emitem radiação que será absorvida dentro da amostra

Radiação fluorescente medida vem de uma camada próxima da superfície da amostra

# Coeficiente de Atenuação de Massa



independente  
do estado  
de agregação  
física.

comprimento  
de onda dos  
raios X  
incidentes

## Coeficiente de Atenuação de Massa

mistura

$$\frac{\mu}{\rho} = \sum_i w_i \left( \frac{\mu}{\rho} \right)_i$$

Elemento  
(Z,  $\rho$ )

# Interferência de Matriz

Fenômeno de absorção em uma matriz

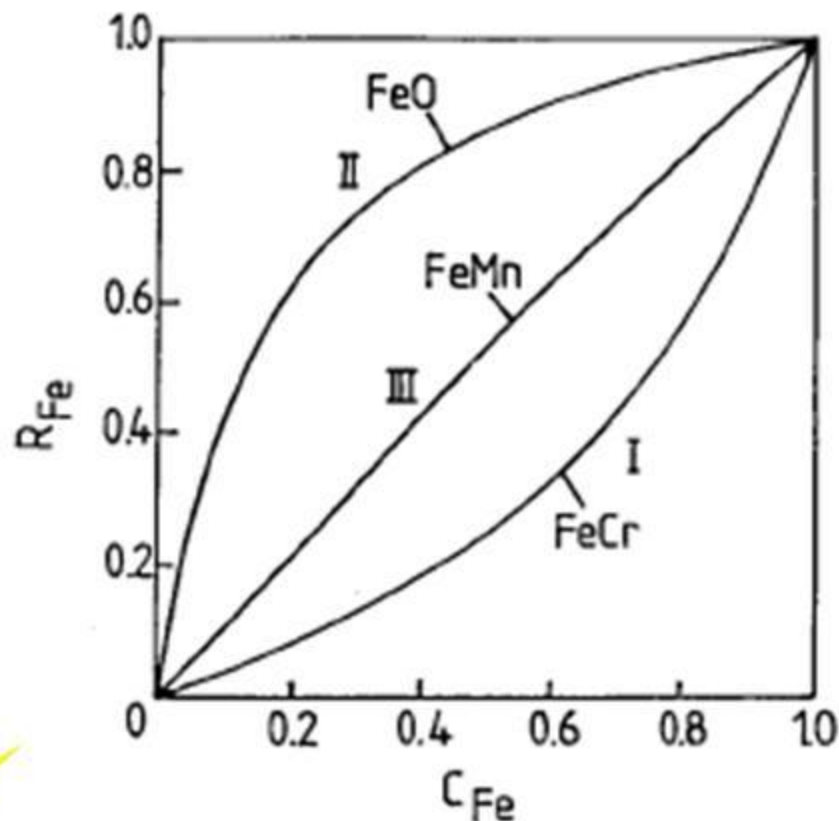
I- Pesada

II- Leve

III- Neutra

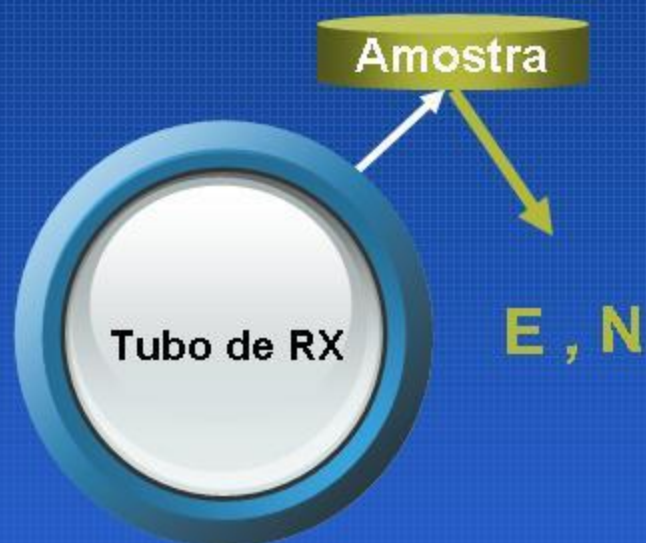
$$R_{Fe} = \frac{I_{Fe\text{ matriz}}}{I_{Fe\text{ puro}}}$$

Correção pode ser feita por parâmetros fundamentais



$$C_i^x = (A_i + B_i I_i) (1 + \sum_j \alpha_{ij} \Delta C_j)$$

# Análises



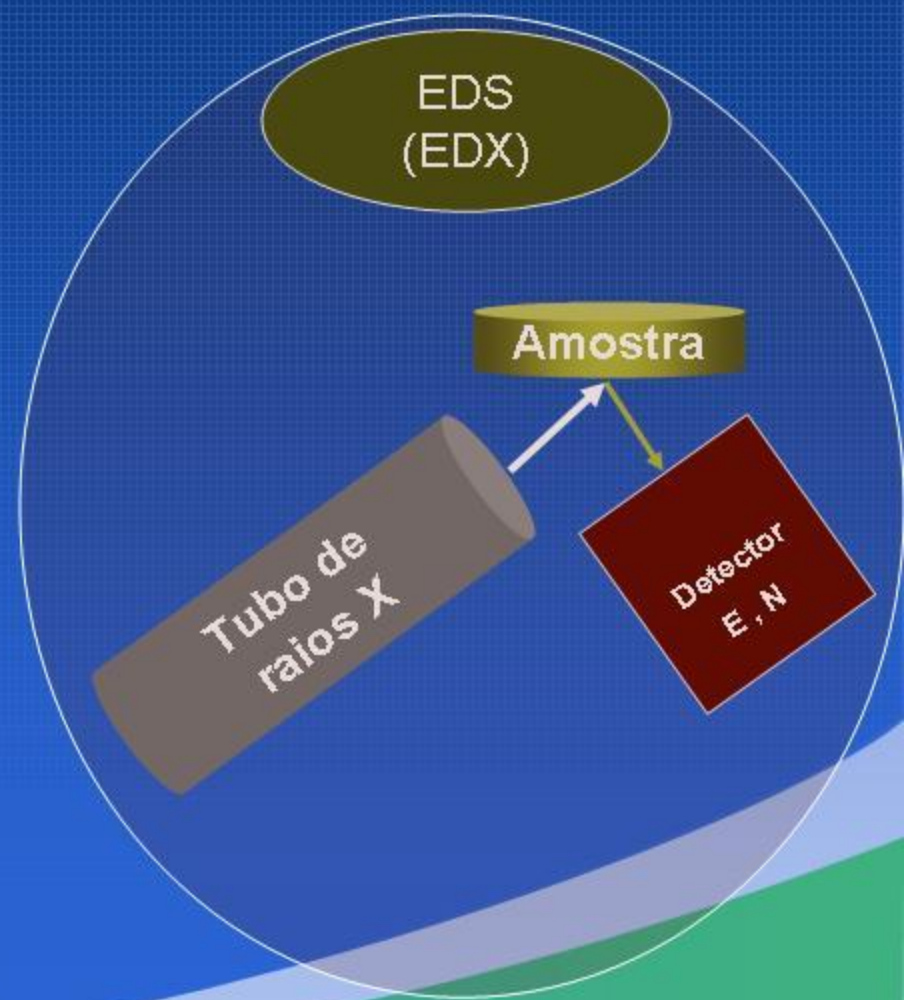
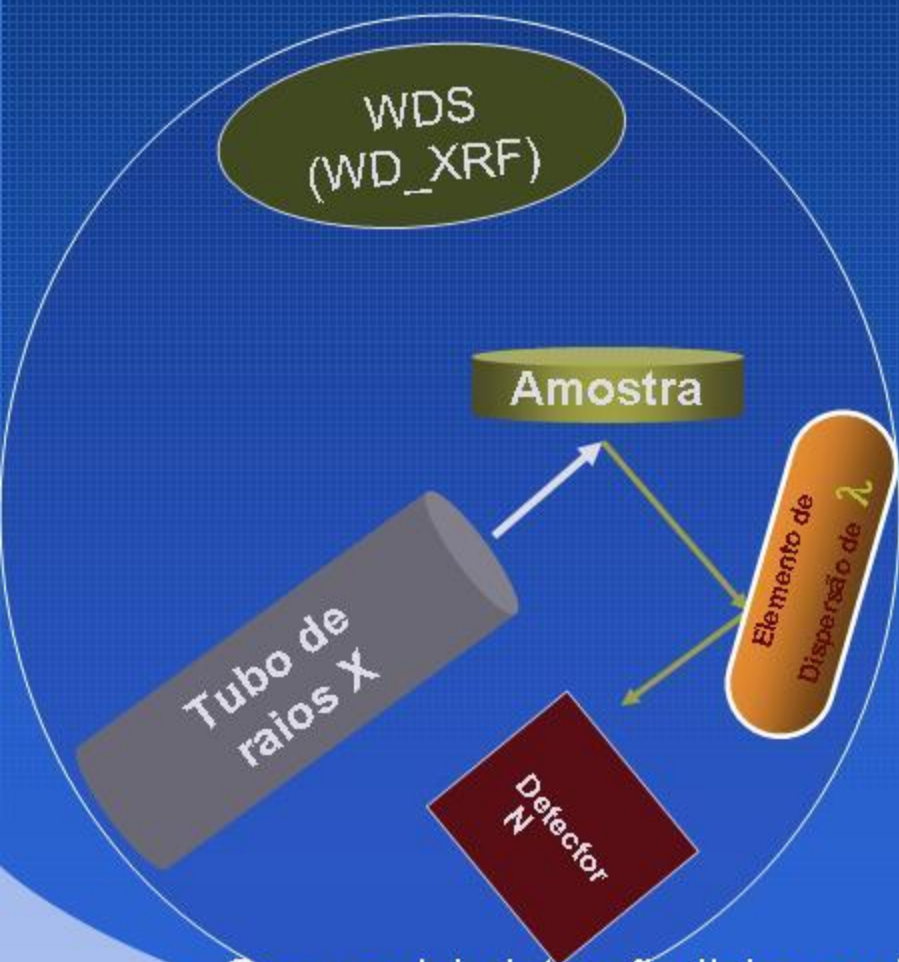
## QUALITATIVA

Energia dos fótons de raios X (elemento)

## QUANTITATIVA

Número de fótons de raios X a uma dada energia (concentração)

# INSTRUMENTAÇÃO



Sequencial: detecção linha por linha  
Simultâneo: detecção sincronizada para todas as linhas

Espectroscopia por  
fluorescência de raios  
X

WD-XRF

ED-XRF

MET

MEV

$\mu$ -XRF

# INSTRUMENTAÇÃO

- CATODO: filamento de W
- ANODO: bloco de Cu resfriado por água, com material depositado ou colado em sua superfície (Rh, Cr, Au, Mo, W, etc).

Tubo de raios X

Quais as alterações provocadas pela variação da corrente, do potencial aplicado e do metal do alvo?

- O espaço entre a ampola de vidro e o invólucro metálico é preenchido com óleo, para disseminação do calor gerado. O processo de geração de raios X é muito ineficiente
- o tubo é mantido sob refrigeração constante, por circulação de água.

TUBO\_EDS  
potência (0,5 a 1,0 kW), e não necessita de refrigeração.

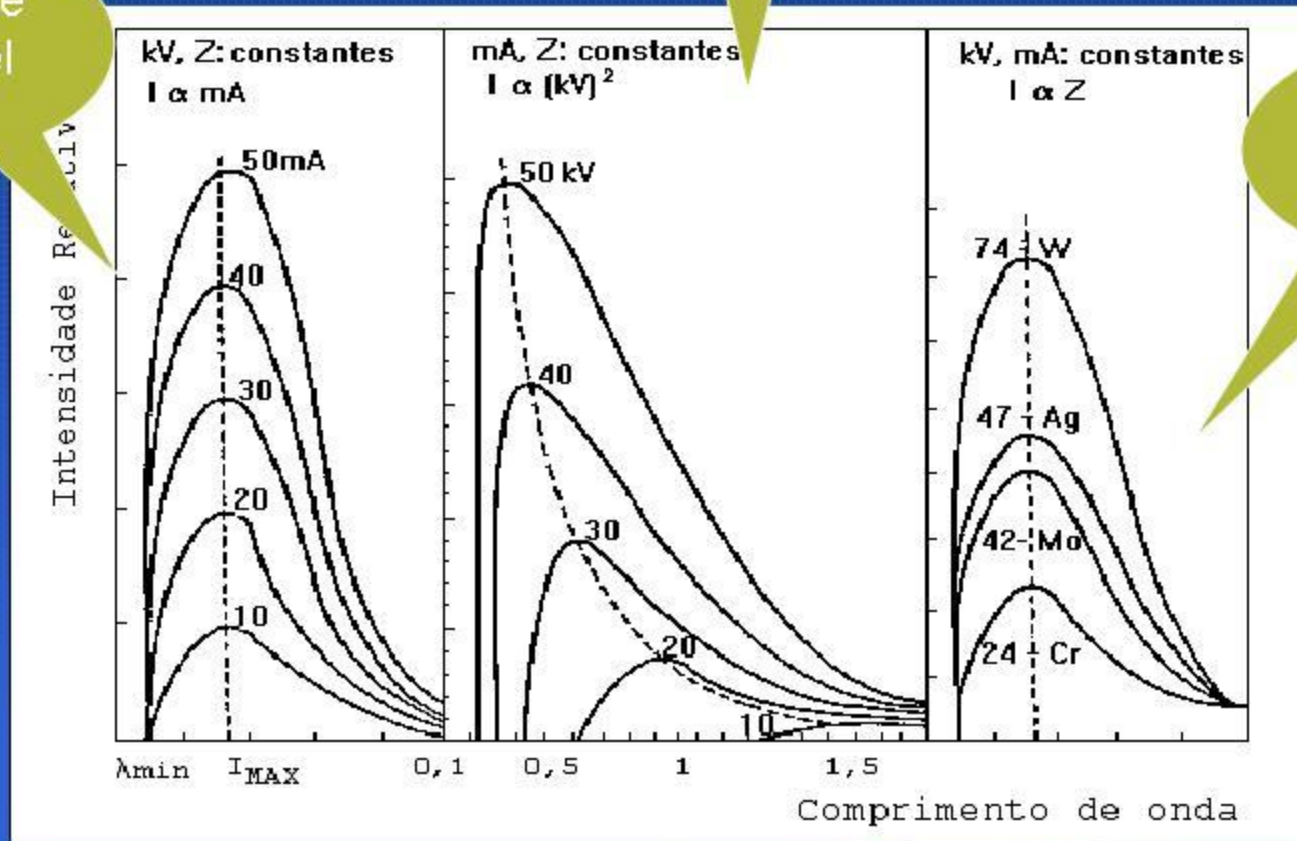
WDS  
potência tubo(2 a 4 kW), e necessitam de refrigeração.

# Propriedades do Espectro Contínuo

Corrente variável

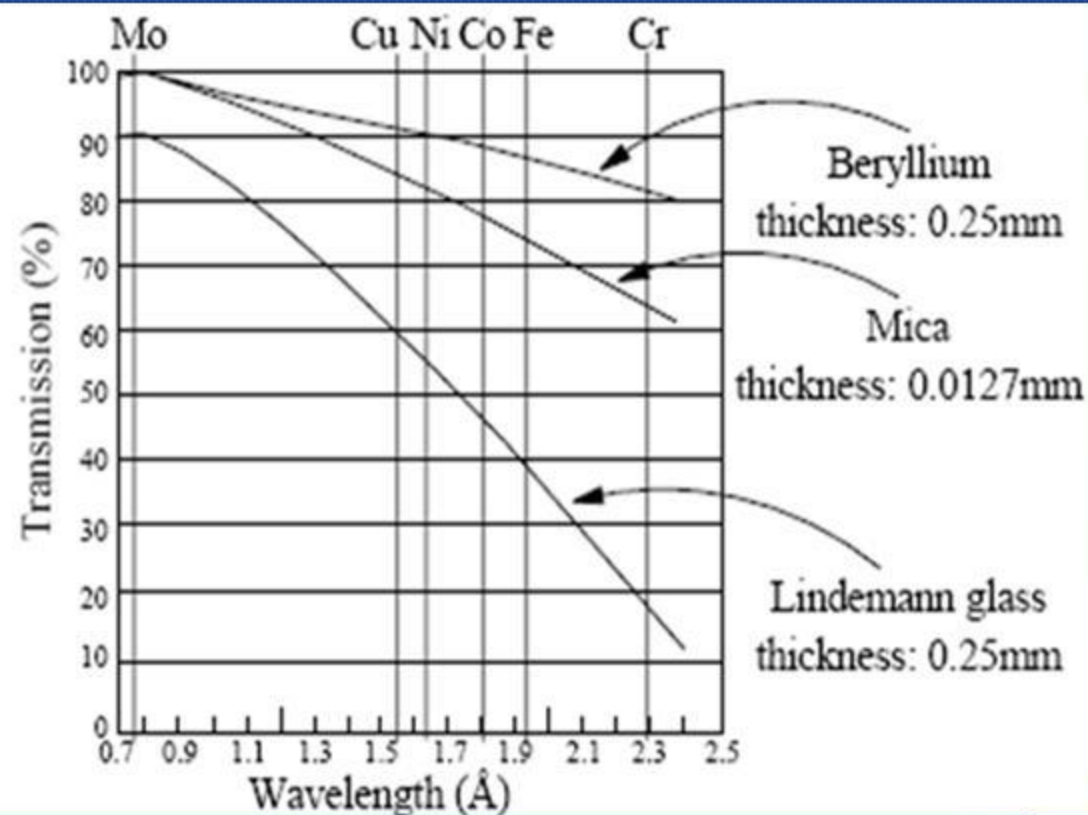
Potencial variável

Metal do anodo variável



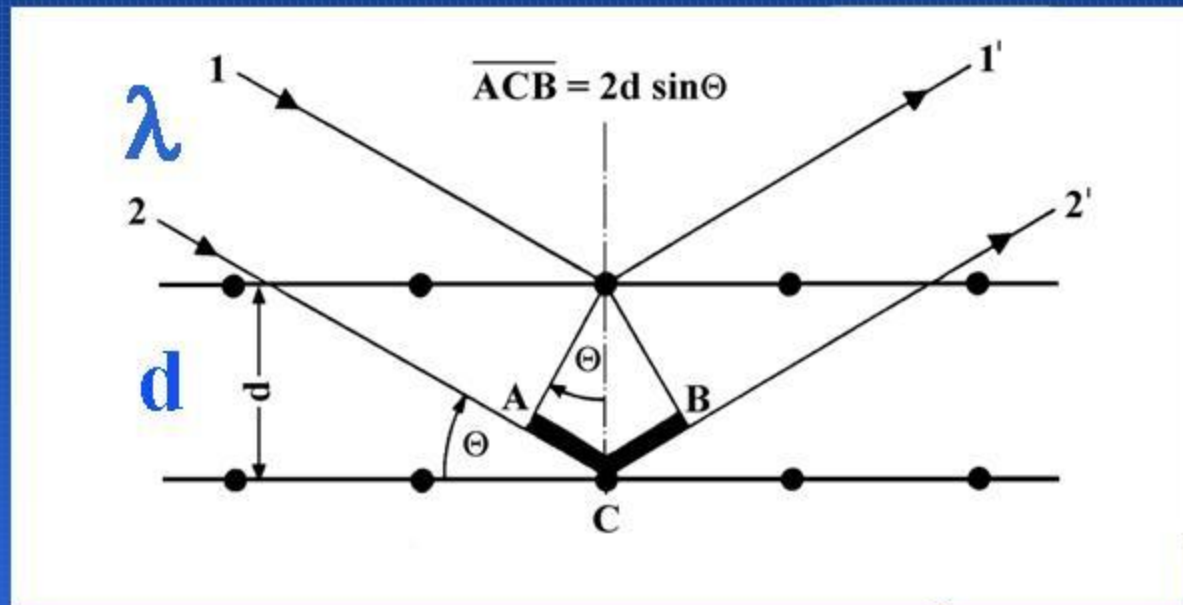
# INSTRUMENTAÇÃO

Janela  
do tubo



# ESPECTRÔMETRO WDX

Dispersão por comprimento de onda  
Equação de Bragg



$$\frac{AC}{d} = \sin \theta$$

$$AC = d \sin \theta$$

$$ACB = 2d \sin \theta$$

$$ACB = n\lambda$$

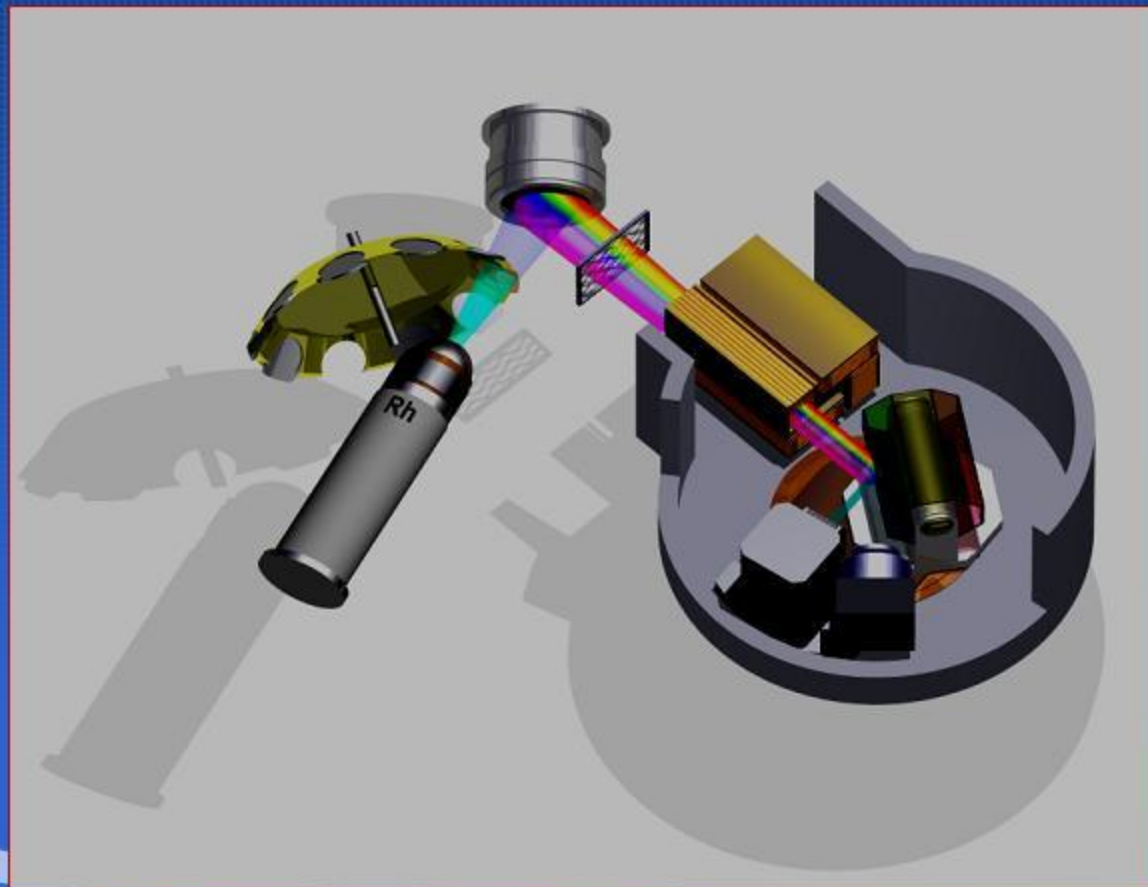
$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

$n = 1, 2, 3, \dots$  (Ordem de Reflexão)

CRISTAIS  
ANALISADORES

# ESPECTRÔMETRO WDX

Dispersão por comprimento de onda  
Equação de Bragg

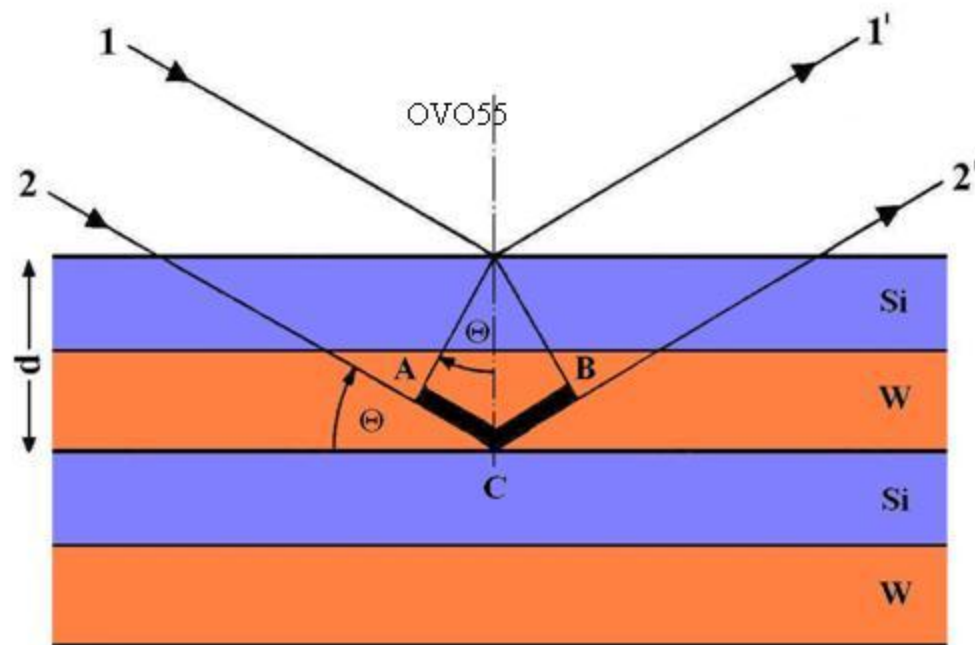


# ESPECTRÔMETRO WDX

|    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |  |    |
|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|--|----|
| H  |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |  | He |
| Li | Be |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    | B  | C  | N  | O  | F  |  | Ne |
| Na | Mg |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    | Al | Si | P  | S  | Cl |  | Ar |
| 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 | La | Hf | Ta | W  | Re | Os | Ir | Pt | Au | Hg | Tl | Pb | Bi | Po | At |  | Rn |
| Fr | Ra | Ac |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |  |    |
|    |    |    | Ce | Pr | Nd | Pm | Sm | Eu | Gd | Tb | Dy | Ho | Er | Tm | Yb | Lu |  |    |
|    |    |    | Th | Pa | U  | Np | Pu | Am | Cm | Bk | Cf | Es | Fm | Md | No |    |  |    |

# ESPECTRÔMETRO WDX

## Cristais analisadores



|        |          |
|--------|----------|
| OVO160 | Ni / C   |
| OVO-N  | Ni / BN  |
| OVO-C  | V / C    |
| OVO-B  | Mo / B4C |

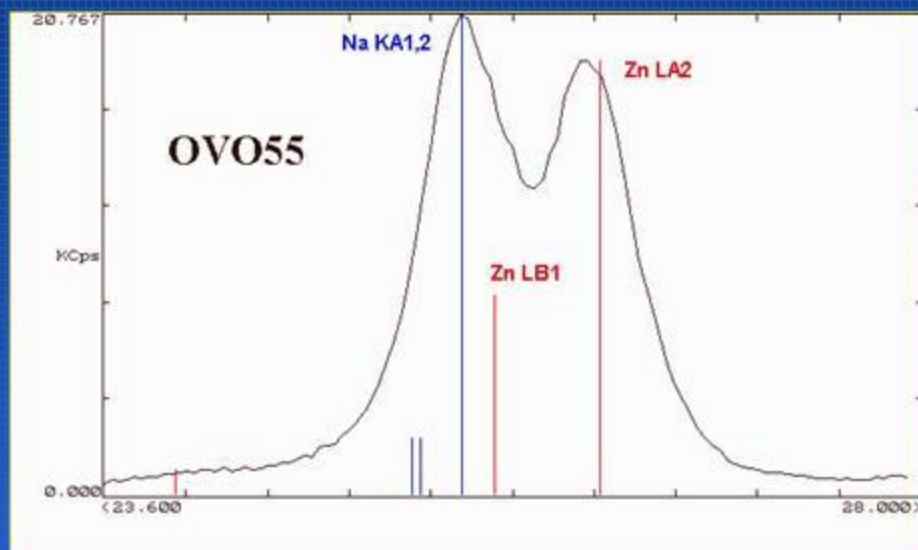
# ESPECTRÔMETRO WDX

## Cristais analisadores

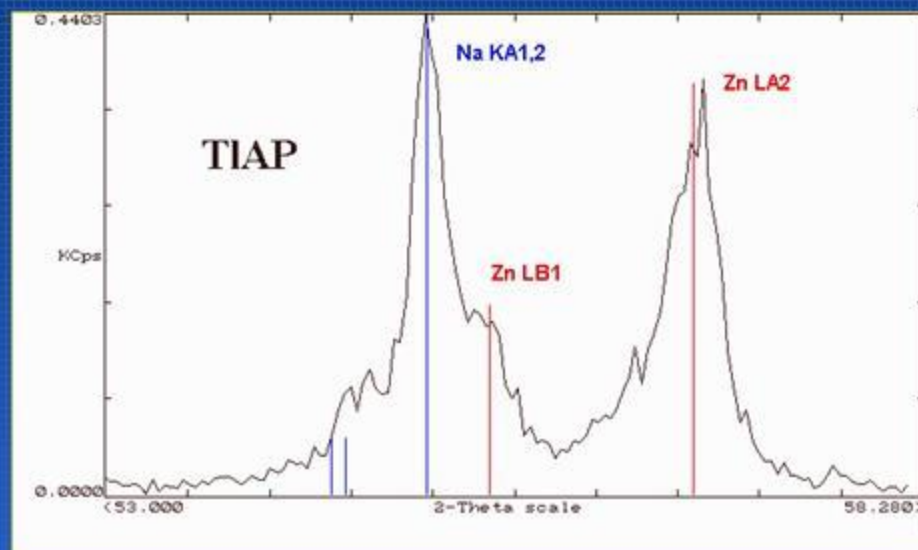
| <b>Cristal</b>    | <b>Material / Aplicação para os Elementos</b> | <b>2d-Wert [nm]</b> |
|-------------------|---|---------------------|
| LiF(210) LiF(420) | Fluoreto de Lítio / a partir do Co KB         | 0.1801              |
| LiF(110) LiF(220) | Fluoreto de Lítio / a partir do V             | 0.2848              |
| LiF(100) LiF(200) | Fluoreto de Lítio / a partir do K             | 0.4028              |
| Ge                | Germânio / P, S, Cl                           | 0.653               |
| InSb              | Índioantimonide / Si                          | 0.7481              |
| PET               | Pentaerythrit / Al - Ti                       | 0.874               |
| AdP               | Ammonium dihydrogen phosphate / Mg            | 1.0648              |
| TIAP              | Thalliumhydrogenphthalate / F, Na             | 2.5760              |
| OVO-55            | Multicamada (W/Si) / (C) O - Si               | 5.5                 |
| OVO-160           | Multicamada (Ni/C) / B, C, N                  | 16                  |
| OVO-N             | Multicamada (Ni/BN) / N                       | 11                  |
| OVO-C             | Multicamada (V/C) / C                         | 12                  |
| OVO-B             | Multicamada (Mo/B4C) / B (Be)                 | 20                  |

# ESPECTRÔMETRO WDX

## Cristais analisadores



## Intensidade versus Resolução



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

Resolução

### Novos cristais

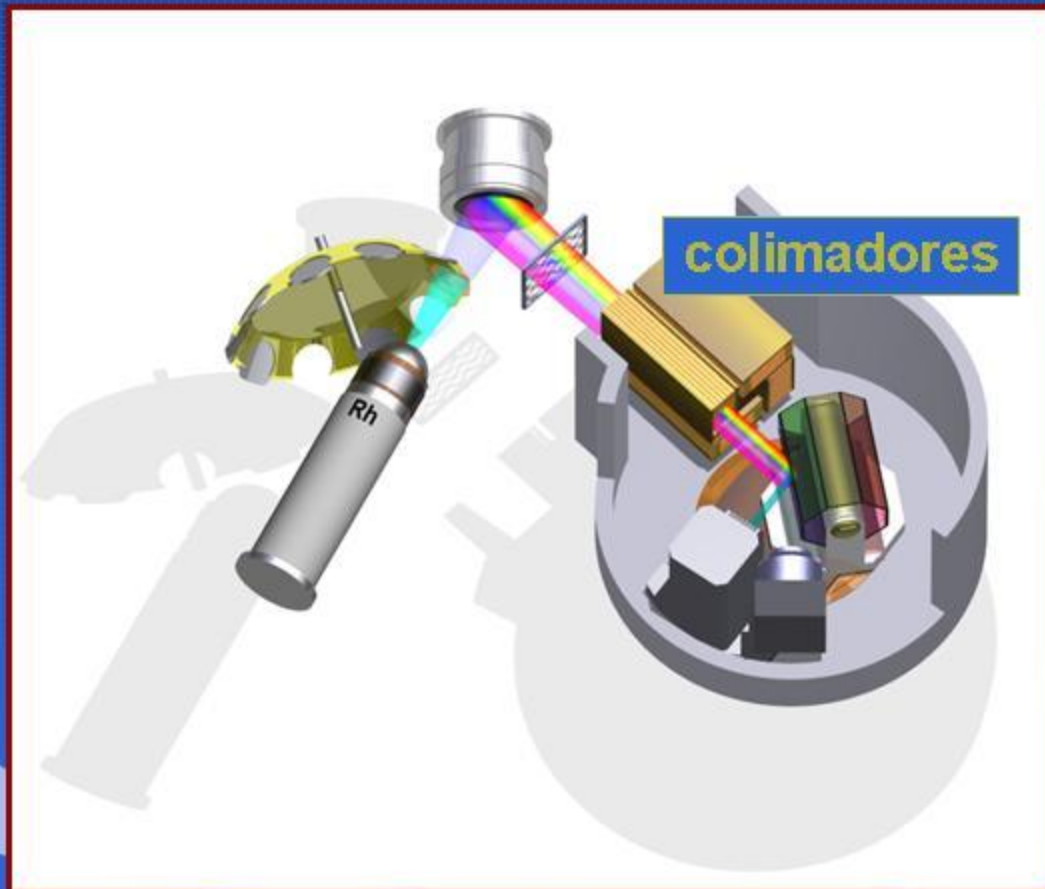
- melhor resolução (como LiF 420)
- detecção de elementos leves

LSM (Layered Synthetic Microstructure), comercialmente denominados SX

SX: são obtidos por deposição de camadas alternadas de átomos ou moléculas de baixo e alto número atômico, como W/Si ou W/C. Os SX já permitem a análise dos elementos leves como o Be ao F

# ESPECTRÔMETRO WDX

## Colimadores



amostra

raios X em todas as  
direções

espectrômetros

requerem feixes  
paralelos

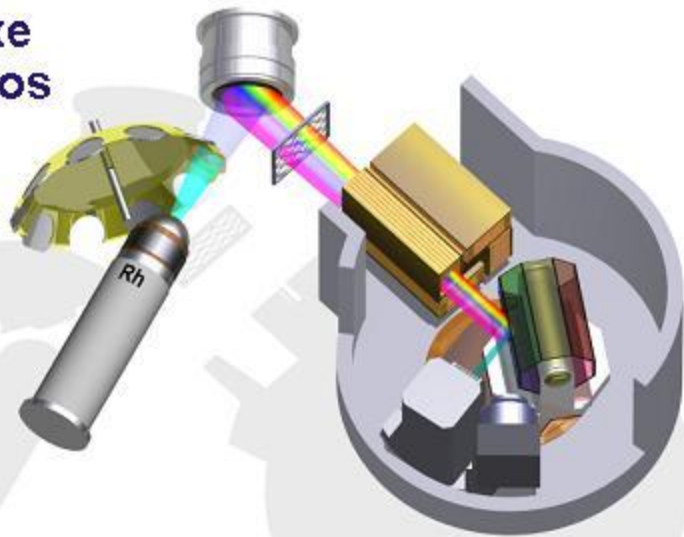
colimadores

para suprimir raios X  
que não são  
paralelos

# ESPECTRÔMETRO WDX

## Filtros

Filtros  
de feixe  
primários



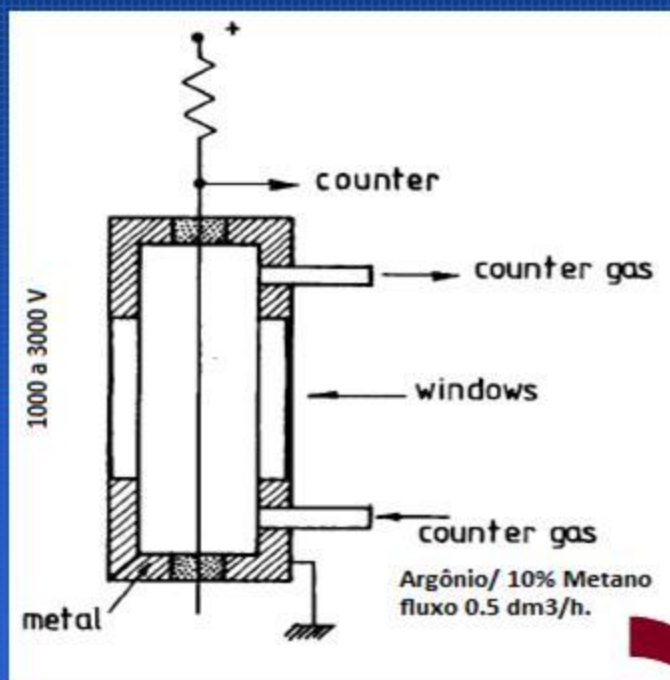
Filtros de feixe primários  
podem ser usados para:

Suprimir a radiação  
característica indesejada do  
tubo de raios X

Reduzir o background para  
elementos médios a pesados  
em matriz leve

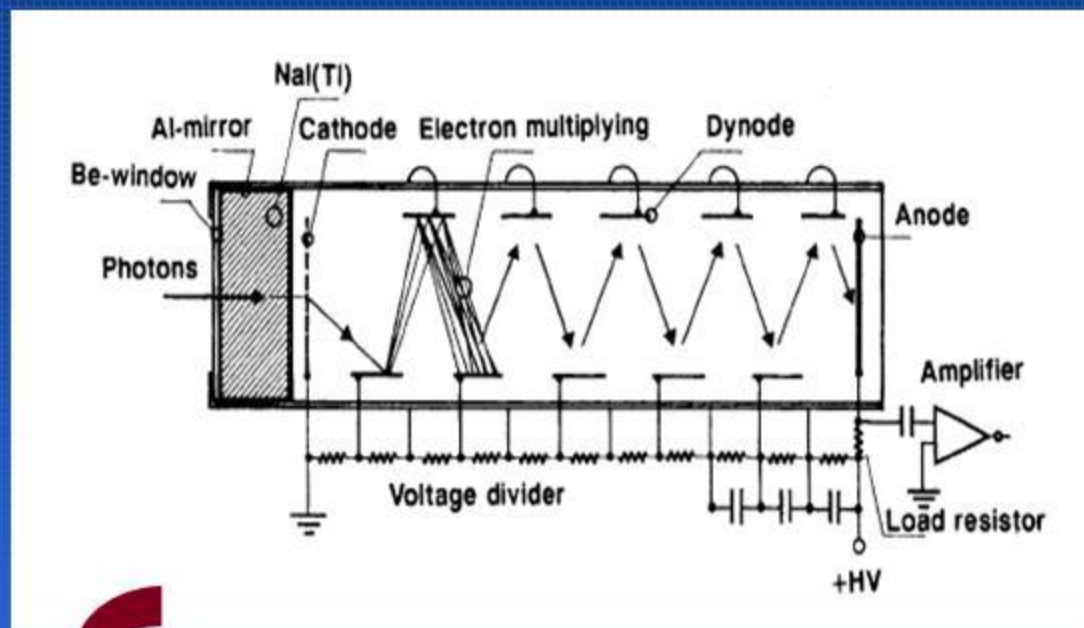
# ESPECTRÔMETROS

## Detectores usados em WDS



Contador Proporcional de fluxo  
(WD XRF)

- gás-preenchido com Ar
- resolução (FWHM): 1 keV



Contador de Cintilação (WD XRF)

- material típico: NaI (Tl)
- resolução (FWHM): 3 keV

# ESPECTRÔMETROS

## Resolução

A resolução alcançável com cristais analisadores varia com a energia dos raios X característicos:

- a resolução nos espectrômetros WD-XRF é muito melhor do que na EDX para baixas a médias energias,

EXEMPLO:  $K K_{\alpha}$  : 3.3keV

**WDX: 3 eV**

**EDX com Si(Li):150 eV**

- a resolução é similar ou melhor com Si(Li) - EDX para radiação K de elementos pesados, p. ex. Sn  $K_{\alpha}$

# OUTROS COMPONENTES

## PORTA AMOSTRA



- Tamanho do porta amostra
  - Diâmetro máximo: 51 mm
  - Altura máxima: 40 mm
- Requisitos para a amostra
  - superfície plana
  - tão grande quanto possível

# OUTROS COMPONENTES

## PORTA AMOSTRA



Amostras em pó soltas e pulverizadas  
Amostras Prensadas  
Amostras Fundidas



# PREPARO DA AMOSTRA

## AMOSTRA

- prensado
  - **como pastilhas puras**
  - **em suporte de ácido bórico**
- **em anéis de aço**
  - **em copos de alumínio**
- adicionando ligante se necessário
  - **cera ( C e H)**
  - **ácido bórico ( B, H e O)**

## Absorção

- pela folha
- Pelo ar

Ambiente de He necessário?

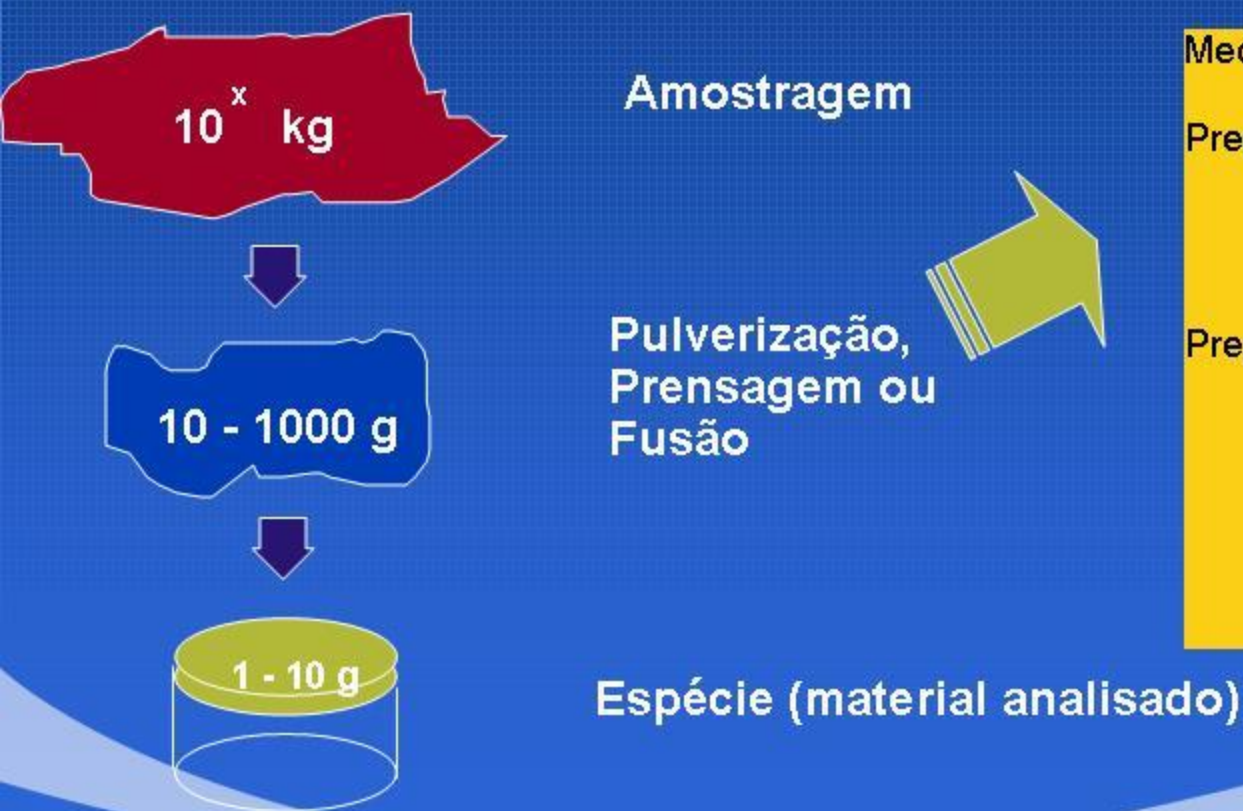
para análise qualitativa e semi-quantitativa

para análise quantitativa somente em casos especiais

# PREPARO DA AMOSTRA

## PREPARO DA AMOSTRA

O volume da **espécie** tem que ser representativo **do material**



### Medidas diretas

Preparação como pastilhas de pó prensadas  
- fácil e rápido >> efeito do tamanho das partículas !

Preparação como pérolas fundidas

- melhor exatidão
- melhor homogeneização
- possibilidade de usar padrões sintéticos
- Consome energia
- Cadinhos caros

# PREPARO DA AMOSTRA

## PREPARO DA AMOSTRA

### Análise de metais

amostra precisa se ajustar ao vaso



- preparação da superfície analisada por
  - torno
  - moagem
  - polimento

# PREPARO DA AMOSTRA

## Superfícies tipicamente heterogêneas

preparação por pulverização

- trituração (tamanho da partícula  $< 1\text{cm}$ )
- moagem (tamanho da partícula  $< 50\mu\text{m}$ )



# PREPARO DA AMOSTRA

## PREPARO DA AMOSTRA

- fusão da amostra com fluxo
  - em forno de mufla,
  - com queimador de gás
  - aquecimento induzido
- fluxos modernos
  - tetraborato de lítio  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$
  - metaborato de lítio  $\text{LiBO}_2$
  - misturas de  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  e  $\text{LiBO}_2$
- em cadinhos de platina (crisol e moldes)



# COMPARAÇÃO

## CAMADA ANALISADA EM VÁRIOS MATERIAIS

| Line   | Energy    | Grafite              | Vidro               | Ferro               | Chumbo              |
|--------|-----------|----------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| Cd KA1 | 23,17 keV | 14,46 cm             | 8,20 mm             | 0,70 mm             | 77,30 $\mu\text{m}$ |
| Mo KA1 | 17,48     | 6,06                 | 3,60                | 0,31                | 36,70               |
| Cu KA1 | 8,05      | 5,51 mm              | 0,38                | 36,40 $\mu\text{m}$ | 20,00               |
| Ni KA1 | 7,48      | 4,39                 | 0,31                | 29,80               | 16,60               |
| Fe KA1 | 6,40      | 2,72                 | 0,20                | * 164,00            | 11,10               |
| Cr KA1 | 5,41      | 1,62                 | 0,12                | 104,00              | 7,23                |
| S KA1  | 2,31      | 116,00 $\mu\text{m}$ | 14,80 $\mu\text{m}$ | 10,10               | 4,83                |
| Mg KA1 | 1,25      | 20,00                | 7,08                | 1,92                | 1,13                |
| F KA1  | 0,68      | 3,70                 | 1,71                | 0,36                | 0,26                |
| N KA1  | 0,39      | 0,83                 | 1,11                | 0,08                | 0,07                |
| C KA1  | 0,28      | * 13,60              | 0,42                | 0,03                | 0,03                |
| B KA1  | 0,18      | 4,19                 | 0,13                | 0,01                | 0,01                |

# COMPARAÇÃO – Pastilha Fundida X Pastilha Prensada

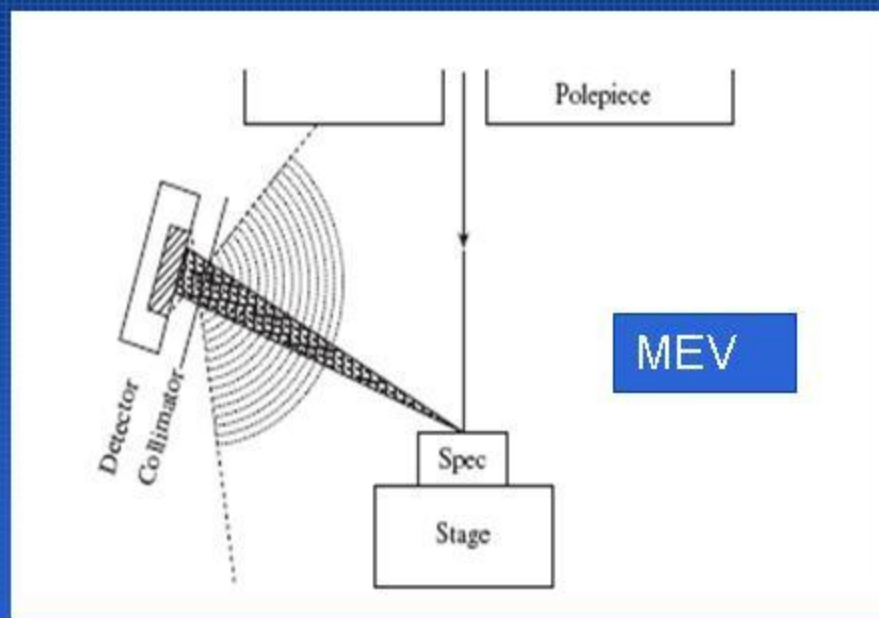
## LIMITE DE DETECÇÃO E PRECISÃO

| Composto                       | Faixa de Concentração % | Preparação        | Calibração Desv Pad % | Sensibilidade Kcps / % | LLD (100s, 3σ) ppm |
|--------------------------------|-------------------------|-------------------|-----------------------|------------------------|--------------------|
| Na <sub>2</sub> O              | 0.04 – 0.6              | Pérola fundida    | 0.03                  | 0.9                    | 70                 |
|                                |                         | Pastilha prensada | 0.03                  | 6                      | 14                 |
| MgO                            | 0.5 – 2.1               | Pérola fundida    | 0.02                  | 1.7                    | 30                 |
|                                |                         | Pastilha prensada | 0.15                  | 7.2                    | 12                 |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 2.0 – 3.7               | Pérola fundida    | 0.04                  | 1.6                    | 17                 |
|                                |                         |                   | 0.1                   | 8.7                    | 5                  |
| SiO <sub>2</sub>               | 12 – 17                 | Pérola fundida    | 0.2                   | 2.3                    | -                  |
|                                |                         | Pastilha prensada | 2                     | 9.2                    | -                  |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 0.03 – 0.2              | Pérola fundida    | 0.002                 | 1.7                    | 15                 |
|                                |                         | Pastilha prensada | 0.006                 | 6.1                    | 5                  |

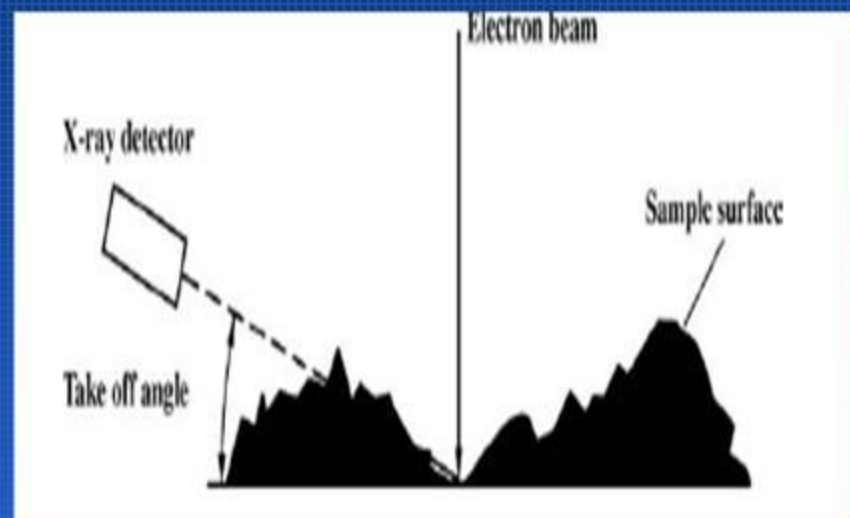
Precisão é muito melhor para as pérolas fundidas

Sensibilidades e LLD(s) são melhores para as pastilhas prensadas

# APLICAÇÕES EDS EM MEV



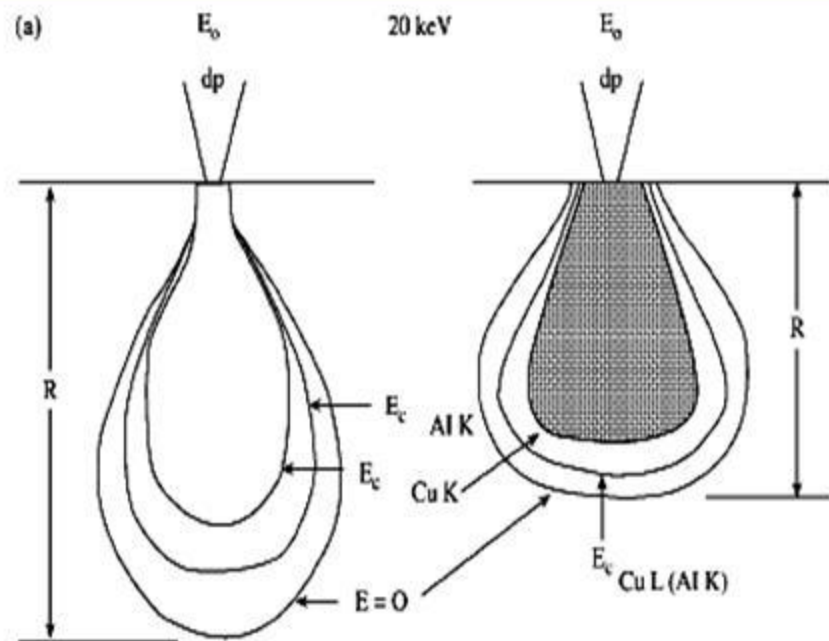
Geometrical arrangement of EDS in a scanning electron microscope (SEM).



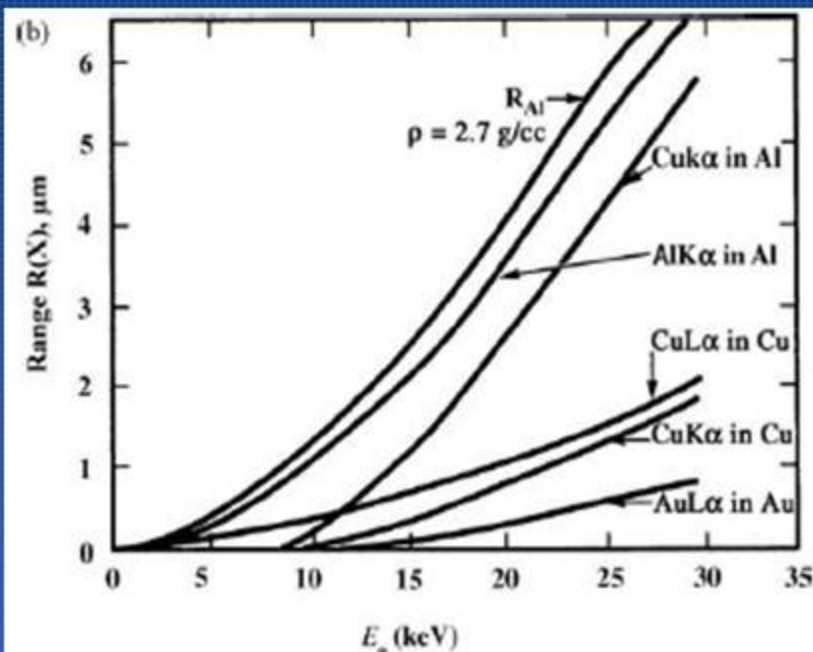
Potential interference of X-ray detection due to low take-off angle in the SEM.

Goldstein et al, *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*, 2nd ed., Plenum Press, New York. © 1992 Springer Science.)

# PROBLEMAS EDS EM OUTRAS TÉCNICAS \_MEV

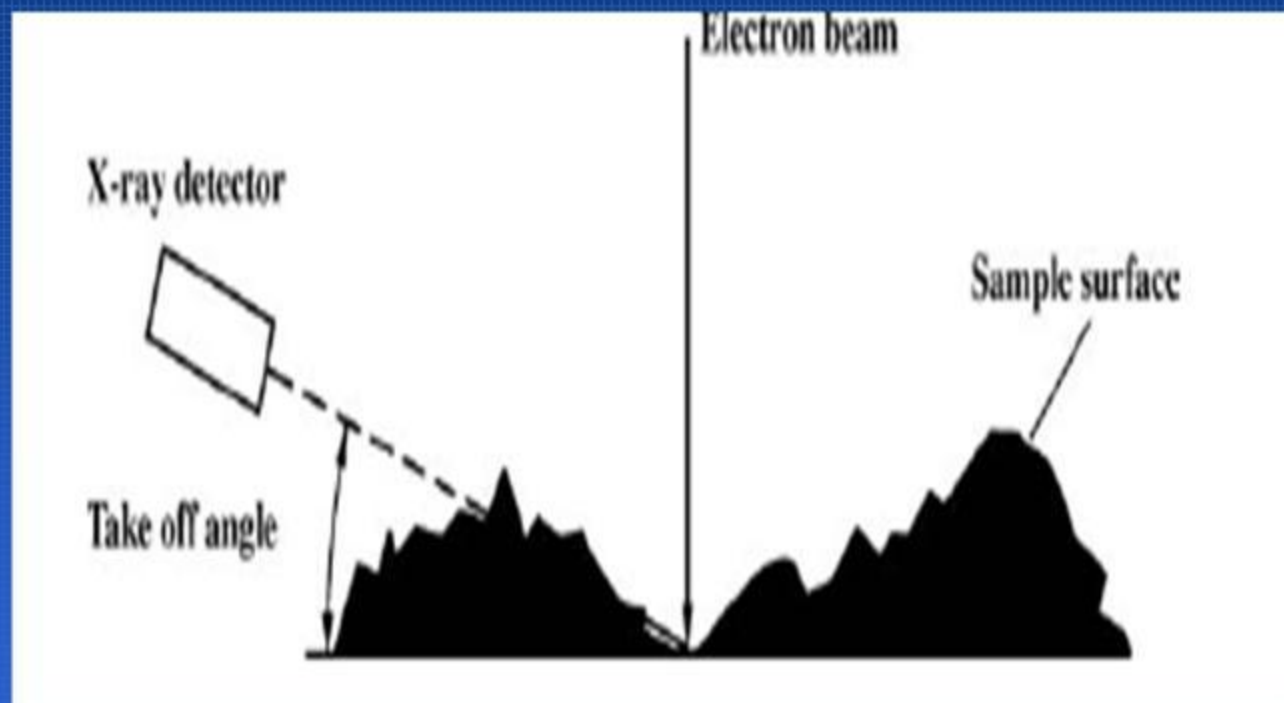


COMPARAÇÃO PARA AS REGIÕES DE PRODUÇÃO DE RAIOS X NAS AMOSTRAS DE DIFERENTES DENSIDADES  
 $\rho = 3 \text{ g cm}^{-3}$  (esquerda) e  $10 \text{ g cm}^{-3}$  (direita)



Resolução espacial do EDS em função da voltagem de aceleração dos elétrons e da linha espectral característica emitida pelas espécies da amostra

# PROBLEMAS EDS EM OUTRAS TÉCNICAS \_MEV

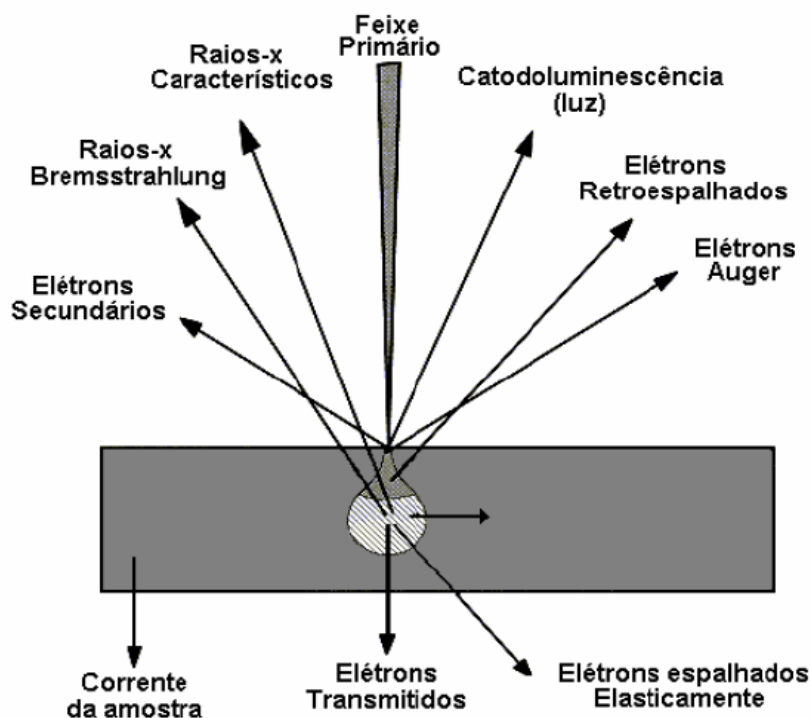


Interferência na detecção dos raios  
X devido ao ângulo no MEV

# Espectroscopia

*ESPECTROSCOPIA POR ENERGIA DISPERSIVA (EDS)*

# Interações dos Elétrons



**FIGURA 1.** Sinais gerados a partir da interação de um feixe de elétrons com a amostra (MALISKA, s.d.).

Interações de um feixe de elétrons com a amostra

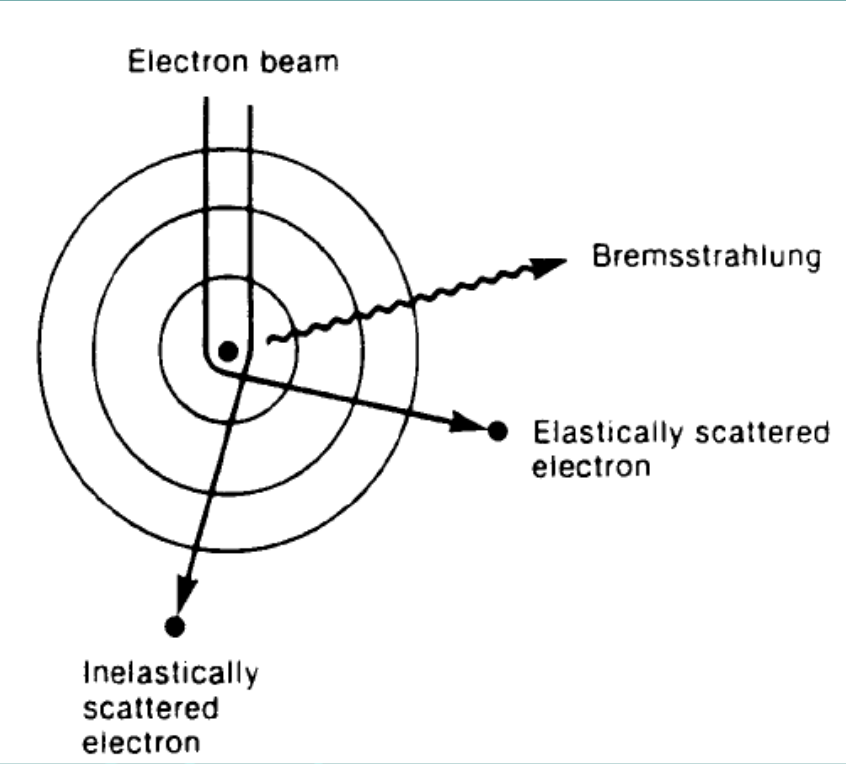
$e^-$  retroespalhados

$e^-$  secundários

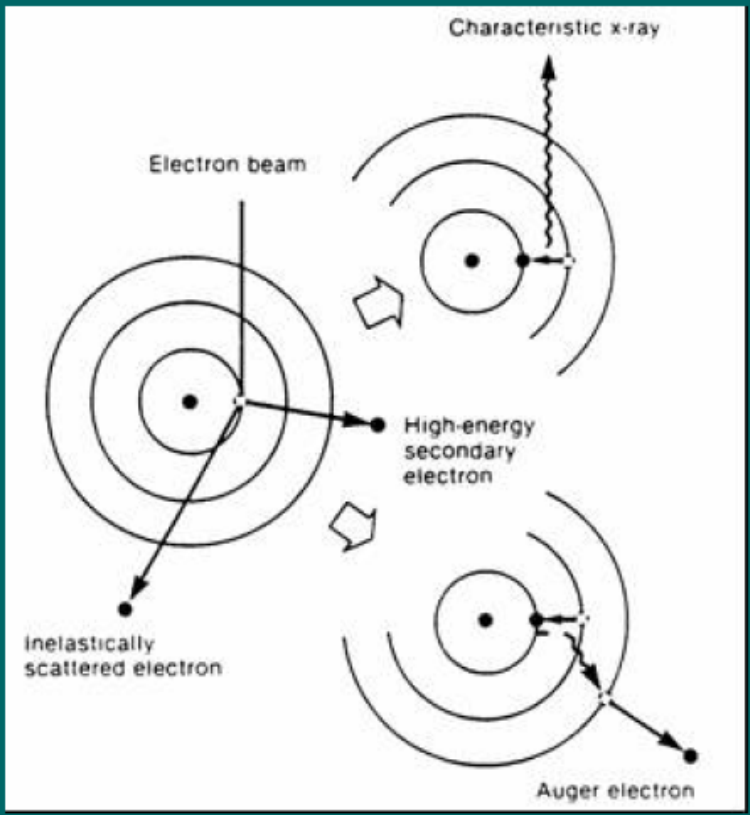
$e^-$  absorvidos

$e^-$  transmitidos

# Spectroscopia



Espalhamentos elástico e inelástico



Produção de raios-X e elétron Auger

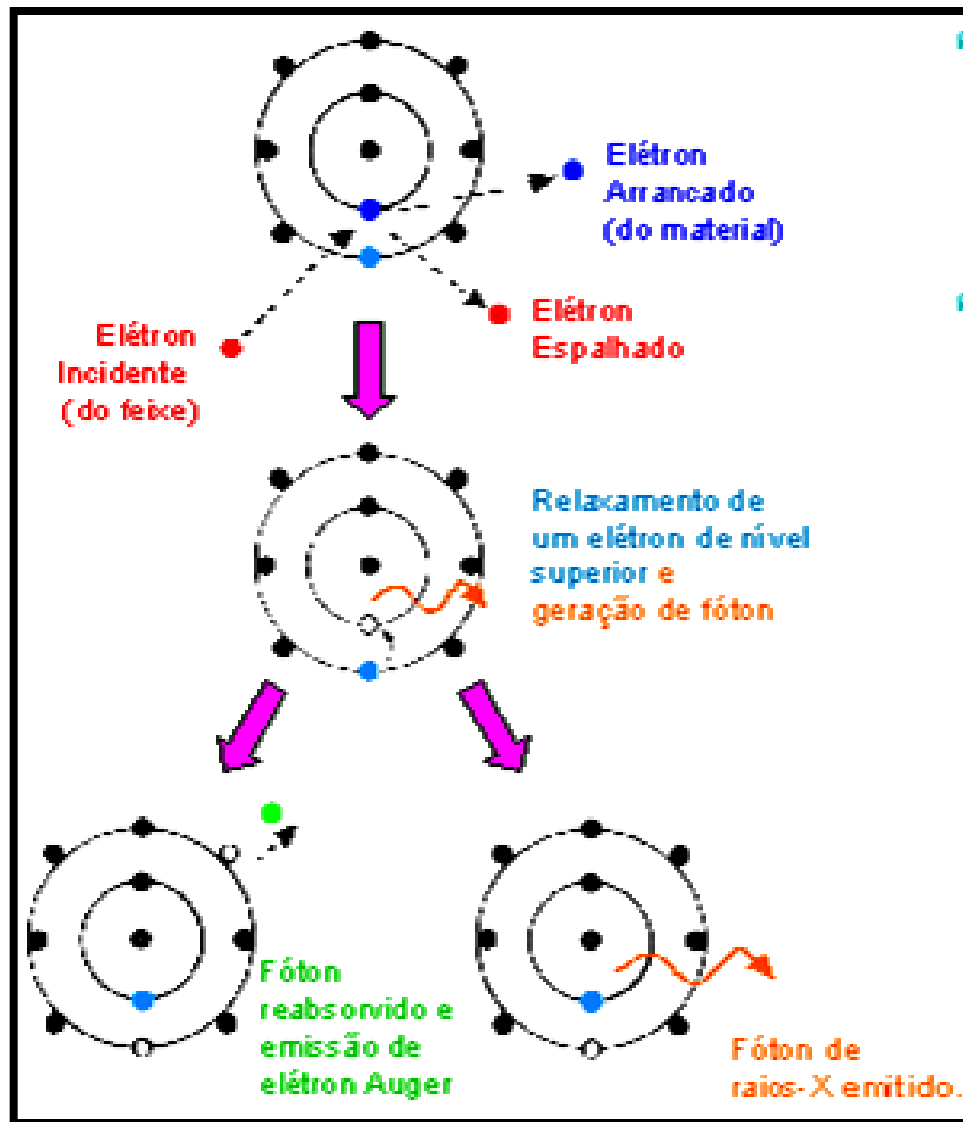
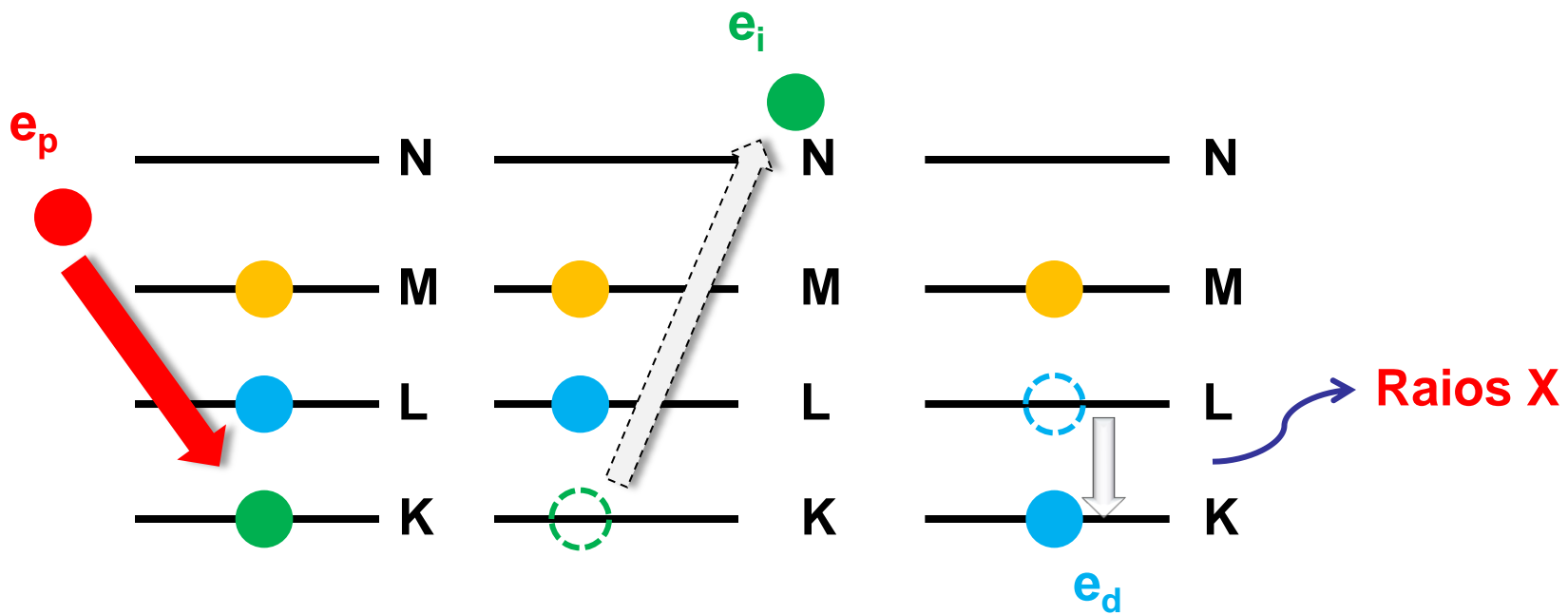


Figura.7.14 – Modelos representativos das interações atômicas decorrentes da perturbação do material com o feixe primário.



## Produção de Raios-X

- Elementos – distribuição bem definida de elétrons
- Microanálise → excitação dos elétrons para produzir espectros característicos de Raio-X

- Ionização de Átomos

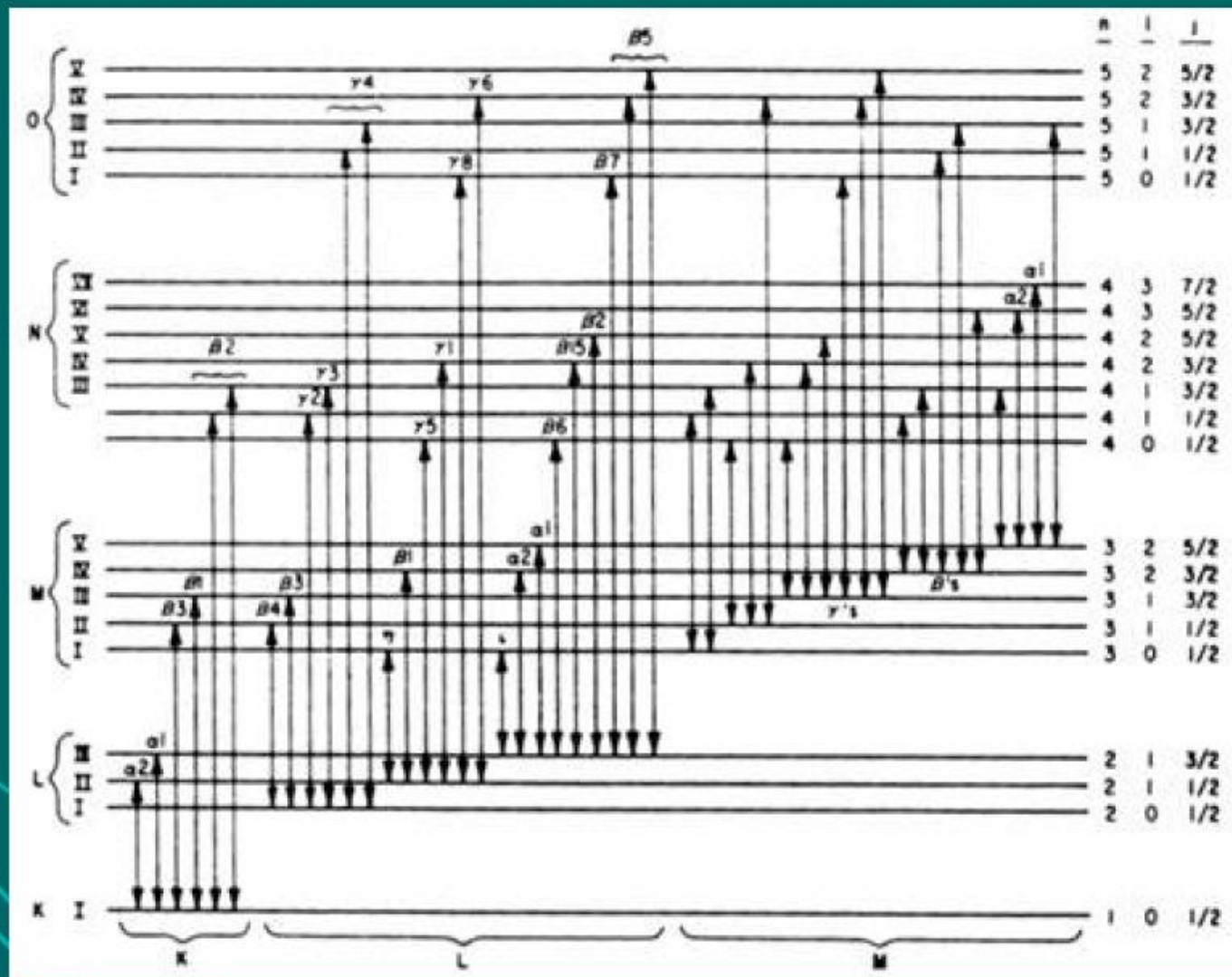
Remoção de um  $e^-$  de seu nível de energia e ejeção → átomo em estado excitado → ionizado

Estabilização do átomo →  $e^-$  de órbita de maior energia preenche o vazio → excesso de energia emitido como fóton de raio-X

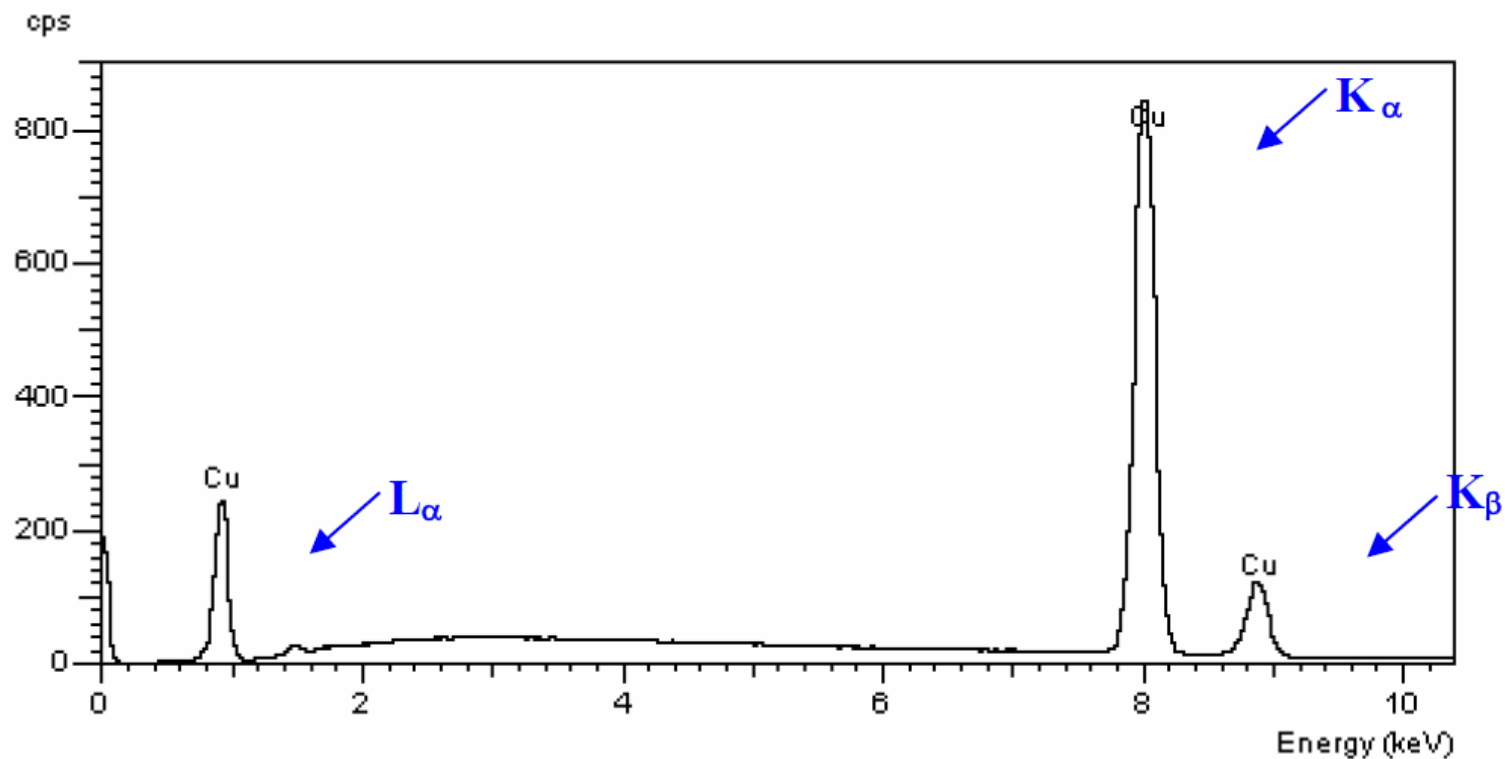
- U ( $Z=92$ ) → ocasiona grande número de emissões espectrais
- Na ( $Z=11$ ) → poucas emissões espectrais
- Linhas mais intensas: K, L, M, etc.

U F M G

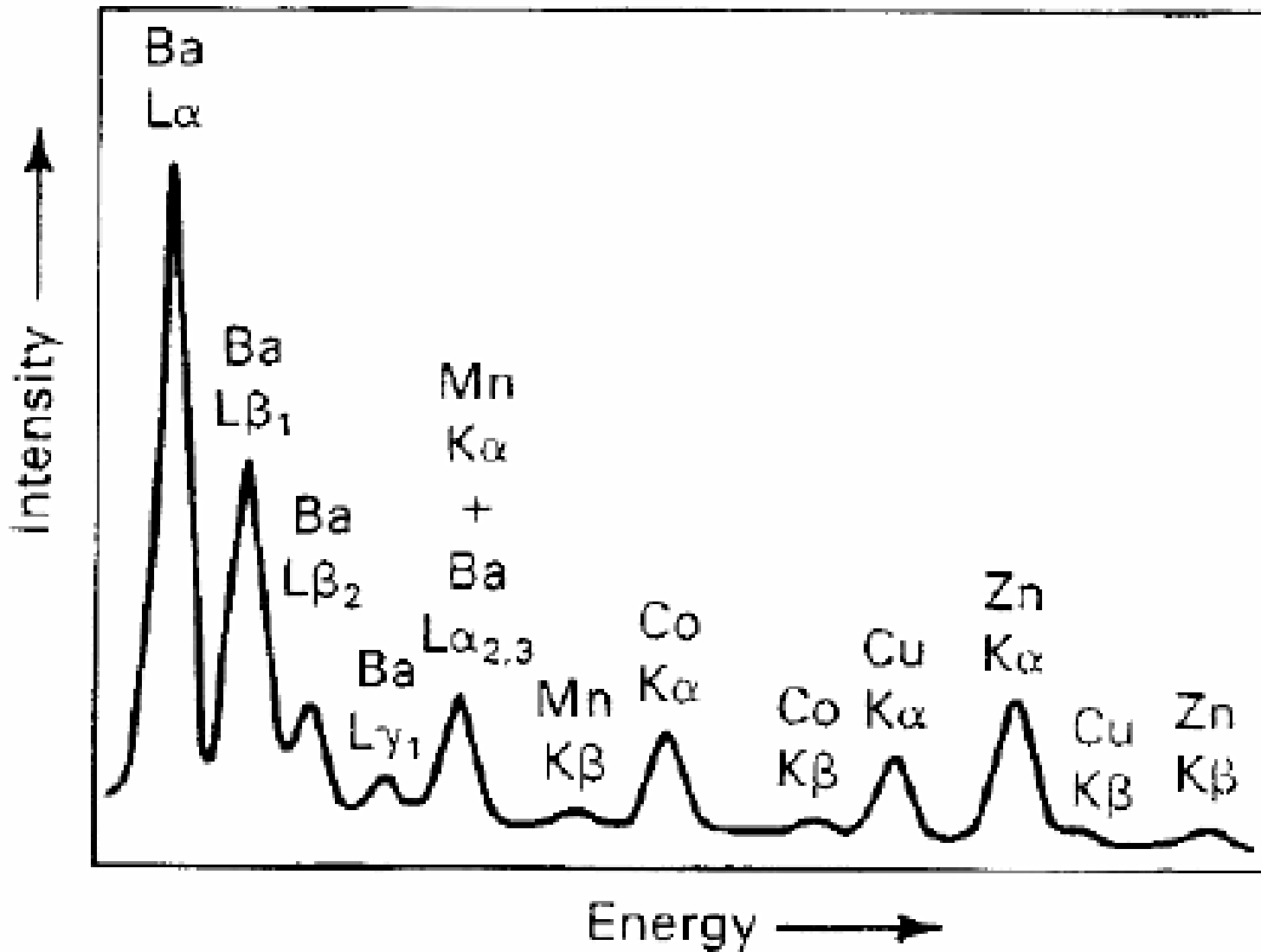
L AS M AT



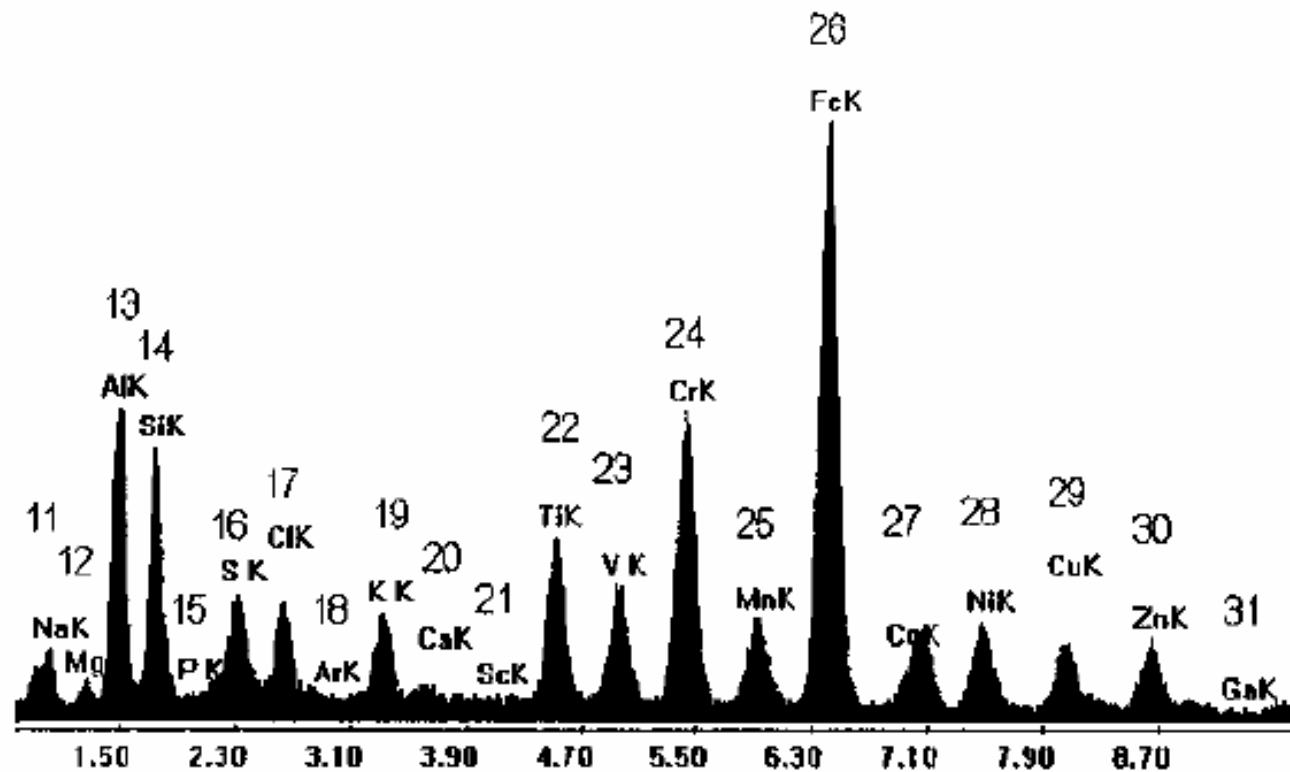
Emissões de raios-X produzidas por transições entre órbitas



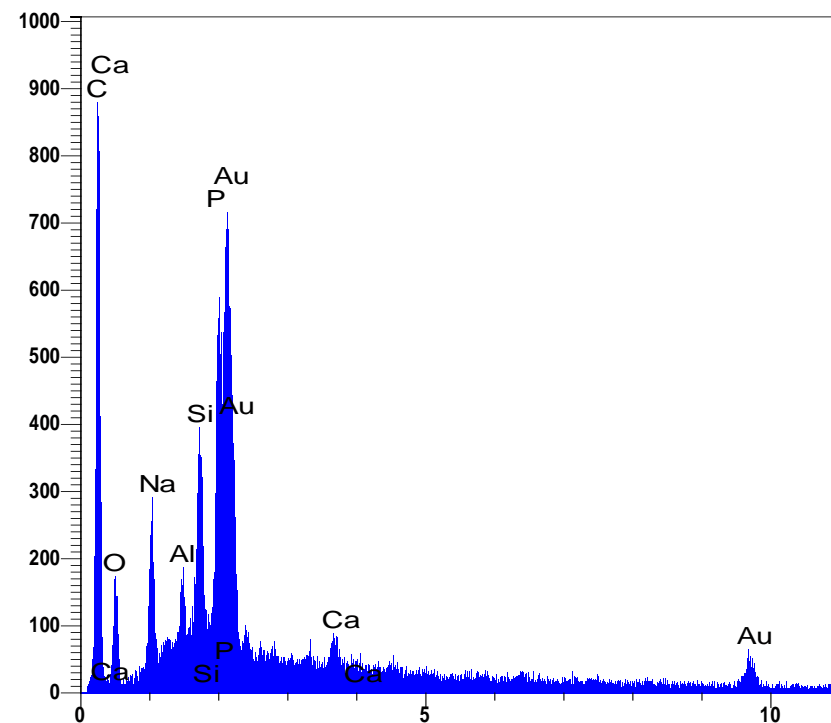
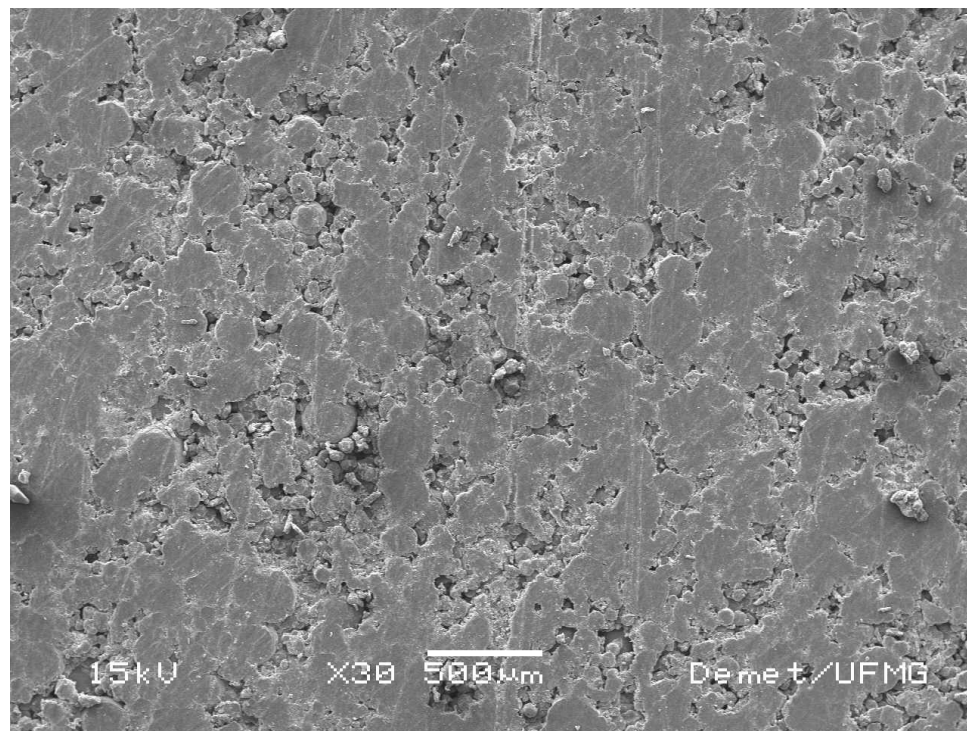
Espectro de energia dispersiva mostrando os picos de radiação K $\alpha$ , K $\beta$  e L $\alpha$  do cobre.



# Raios- X característicos : Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)



# Raios- X característicos : Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)



- Os picos detectados no espectro indicam os elementos presentes na amostra
- A intensidade dos picos estão associados com a concentração do elemento

# Raios- X característicos : Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

|                           |             |
|---------------------------|-------------|
| Accelerating voltage (kV) | <b>15.0</b> |
| Beam current (nA)         | 750.000     |
| Magnification             | 30          |
| Live time                 | 30          |
| Preset Time (s)           | <b>30</b>   |

| Elt | XRay | Int   | Error  | K      | Kratio | W%     | A%     | ZAF    |
|-----|------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| C   | Ka   | 204.9 | 2.6136 | 0.5459 | 0.2037 | 68.52  | 79.97  | 3.3659 |
| O   | Ka   | 39.4  | 1.1457 | 0.0582 | 0.0217 | 12.55  | 11.00  | 5.7841 |
| Na  | Ka   | 55.2  | 1.3564 | 0.0379 | 0.0142 | 2.52   | 1.54   | 1.7812 |
| Al  | Ka   | 19.2  | 0.7990 | 0.0126 | 0.0047 | 0.63   | 0.33   | 1.3285 |
| Si  | Ka   | 121.6 | 2.0133 | 0.0846 | 0.0316 | 3.80   | 1.90   | 1.2030 |
| P   | Ka   | 289.8 | 3.1081 | 0.2281 | 0.0851 | 10.55  | 4.77   | 1.2389 |
| Ca  | Ka   | 24.1  | 0.8968 | 0.0327 | 0.0122 | 1.44   | 0.50   | 1.1799 |
|     |      |       |        | 1.0000 | 0.3732 | 100.00 | 100.00 |        |

# Difração de Raios-X (XRD)

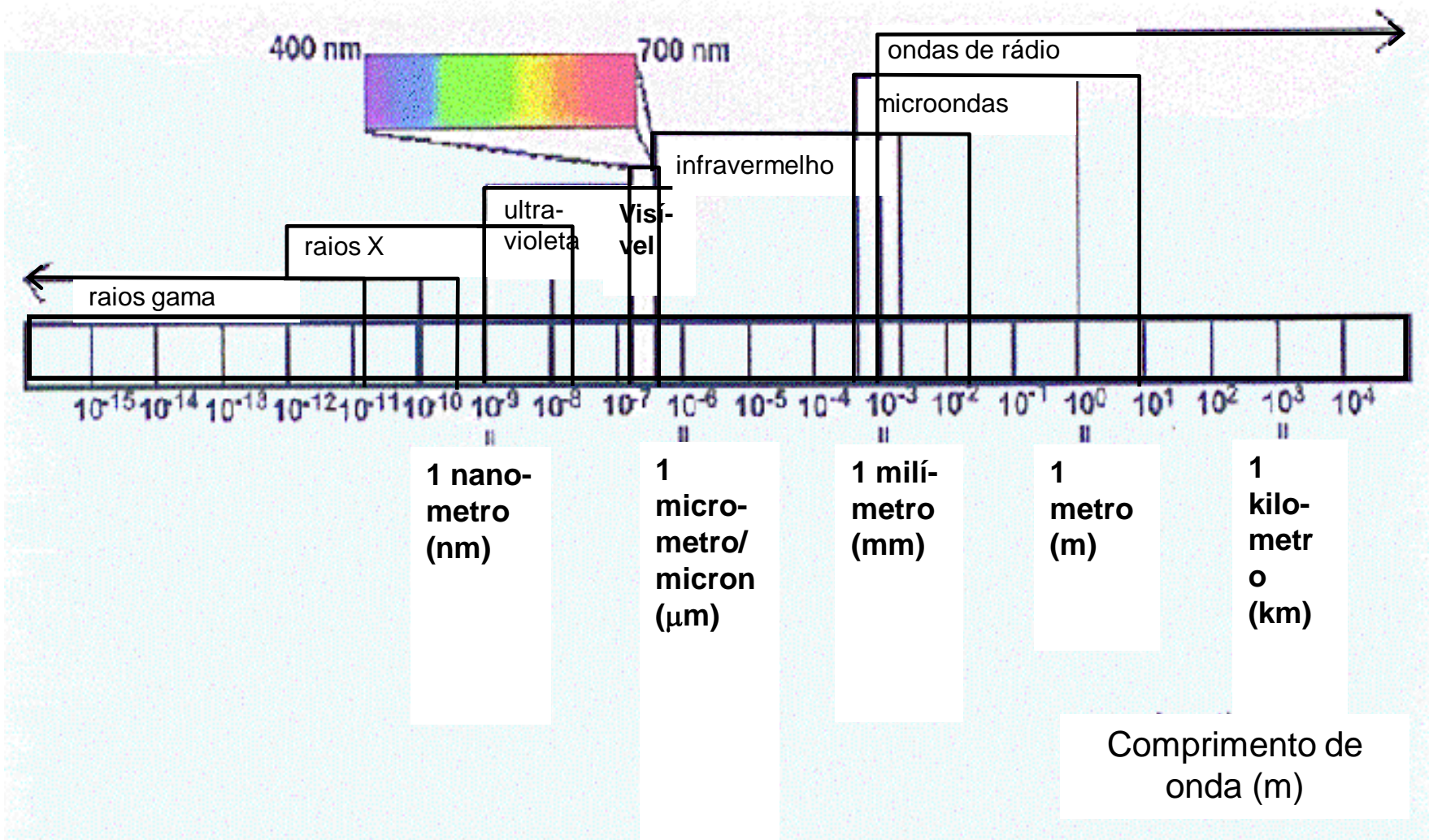


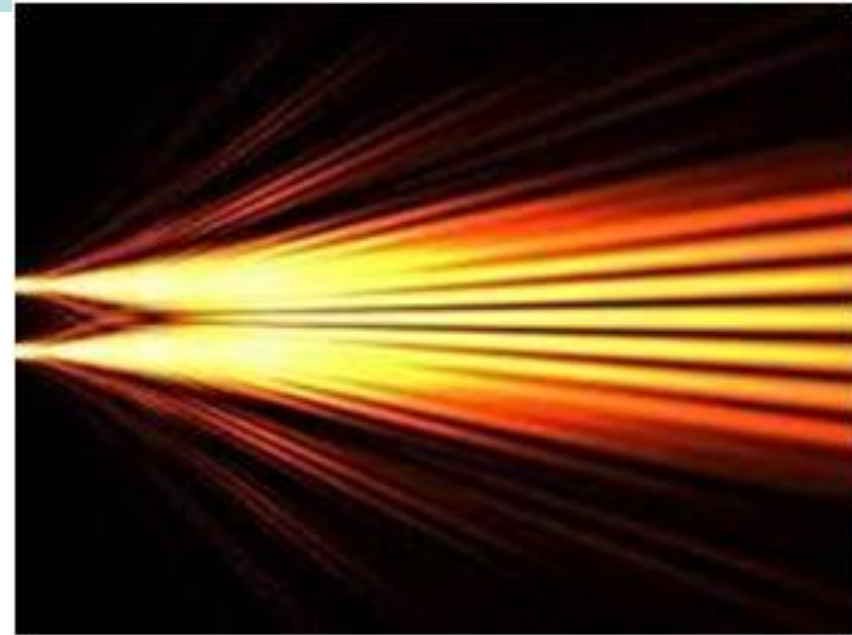
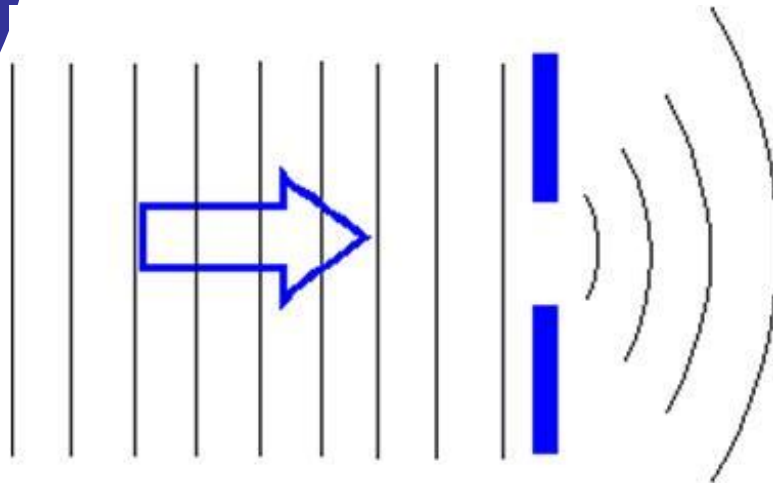
Figura.7.56 – Espectro das radiações eletromagnéticas mostrando, inclusive, a faixa de comprimento de onda dos raios-X.

# Difração de Raios-X

## Fundamentos

### *Interação Radiação/Matéria: Difração*

É a mudança na direção de propagação de um feixe de radiação incidente decorrente da presença de obstáculo no caminho óptico. Esta mudança de direção depende das dimensões físicas do obstáculo, do comprimento de onda da radiação incidente e do ângulo de incidência. Este fenômeno promove a formação de interferências construtivas e destrutivas.



## Difração de Raios-X: Fenômeno

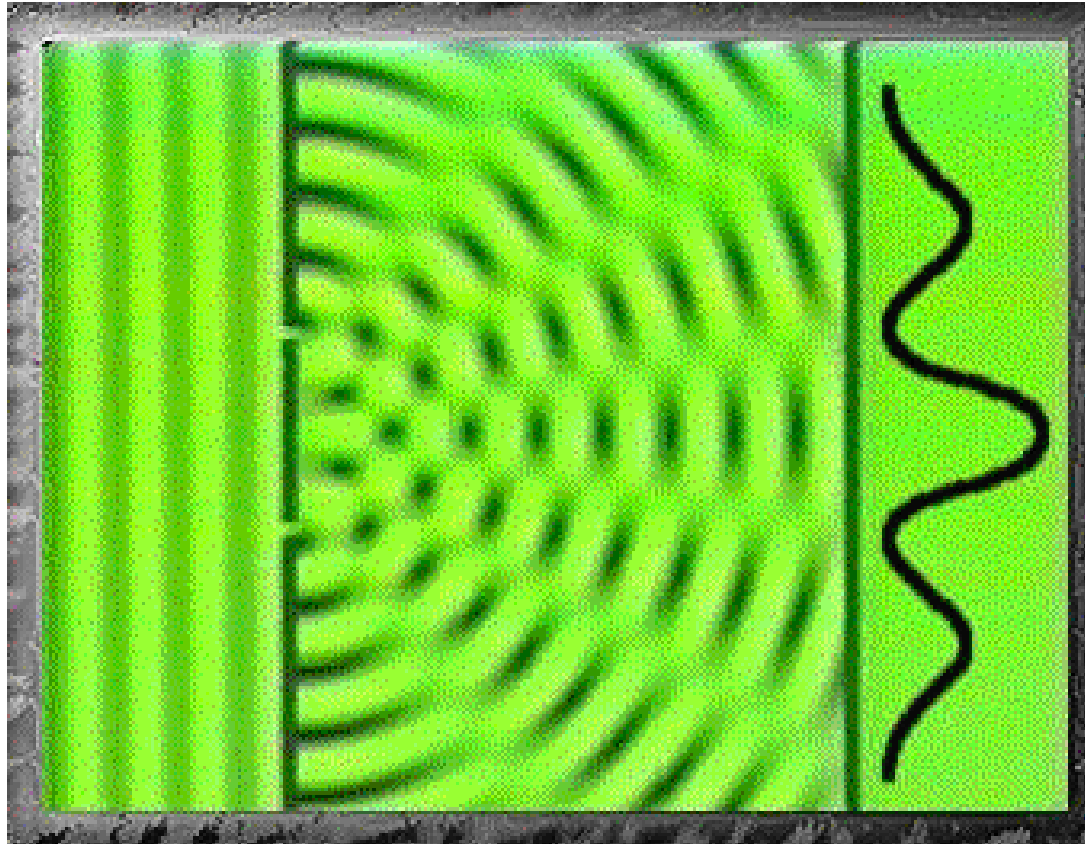


Figura.7.57– Representação do fenômeno de Difração de um feixe de radiação eletromagnética propagante.

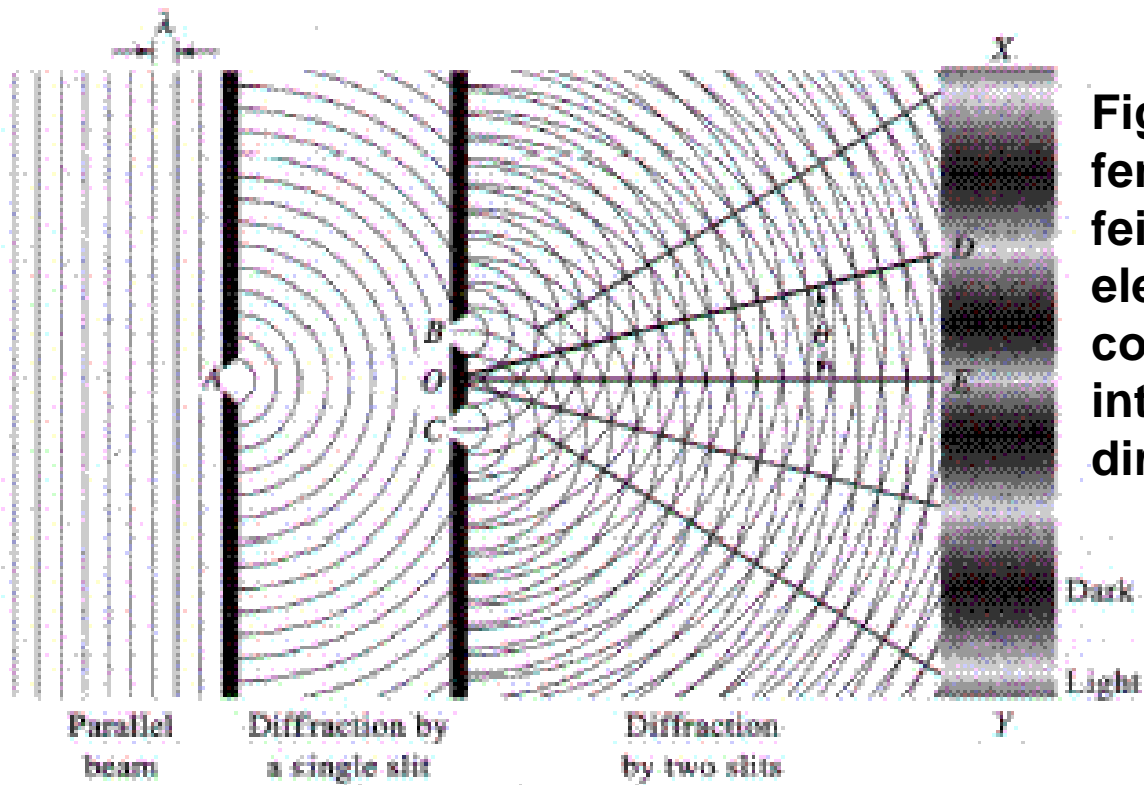
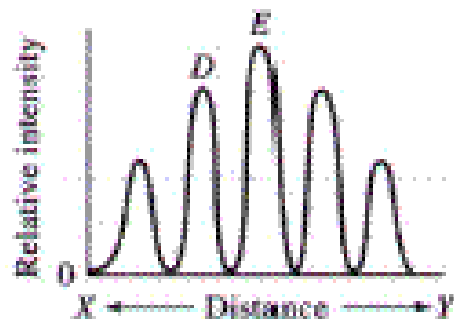
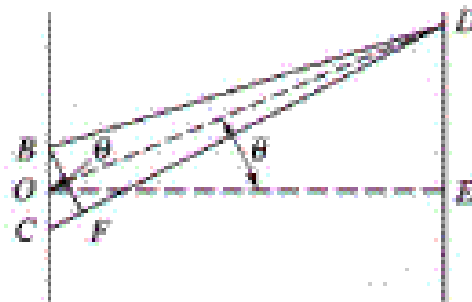


Figura.7.58. Ilustração do fenômeno de difração de um feixe de radiação eletromagnética propagante, com detecção das interferências e mudanças de direção.

(a)



(b)



(c)

# Difração de Raios-X

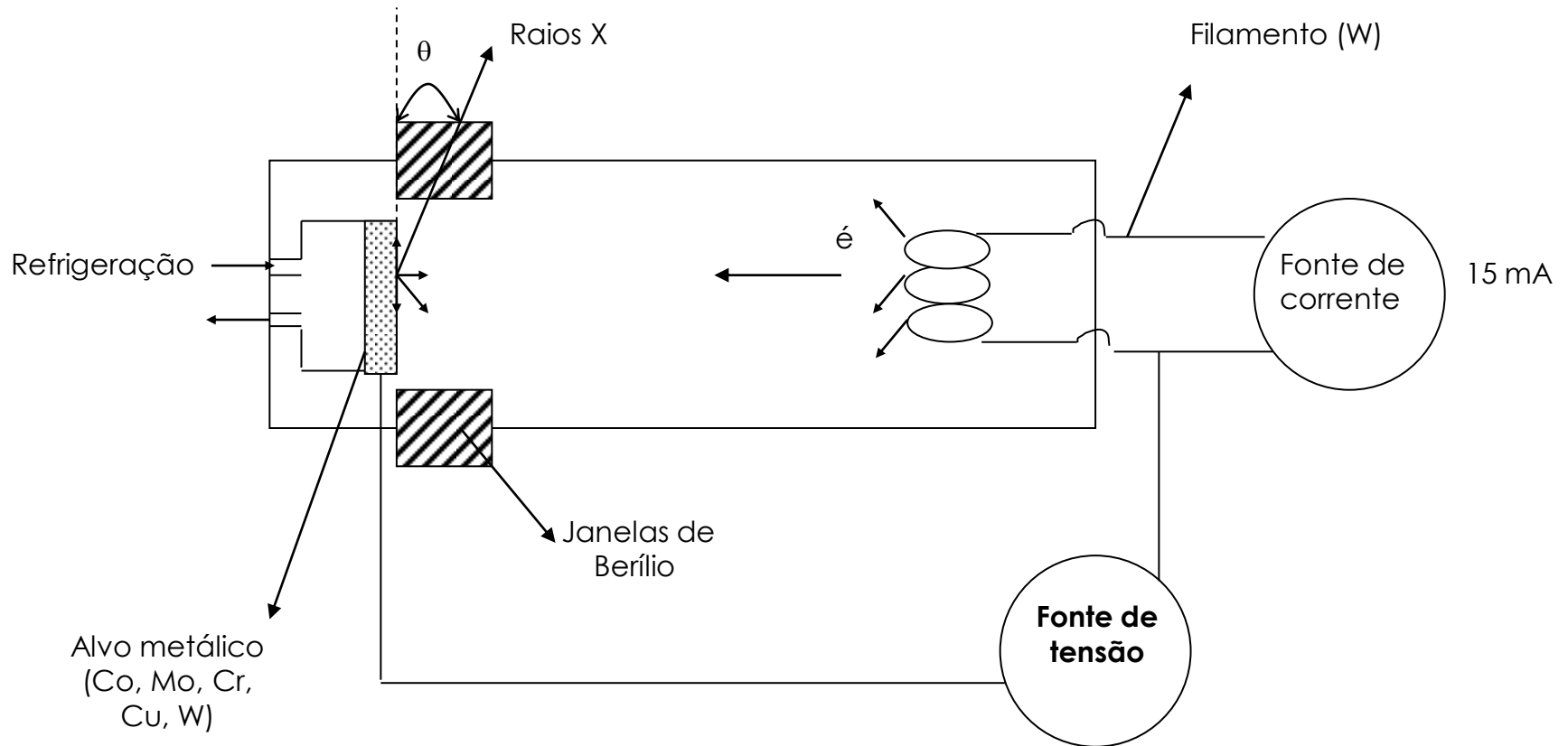
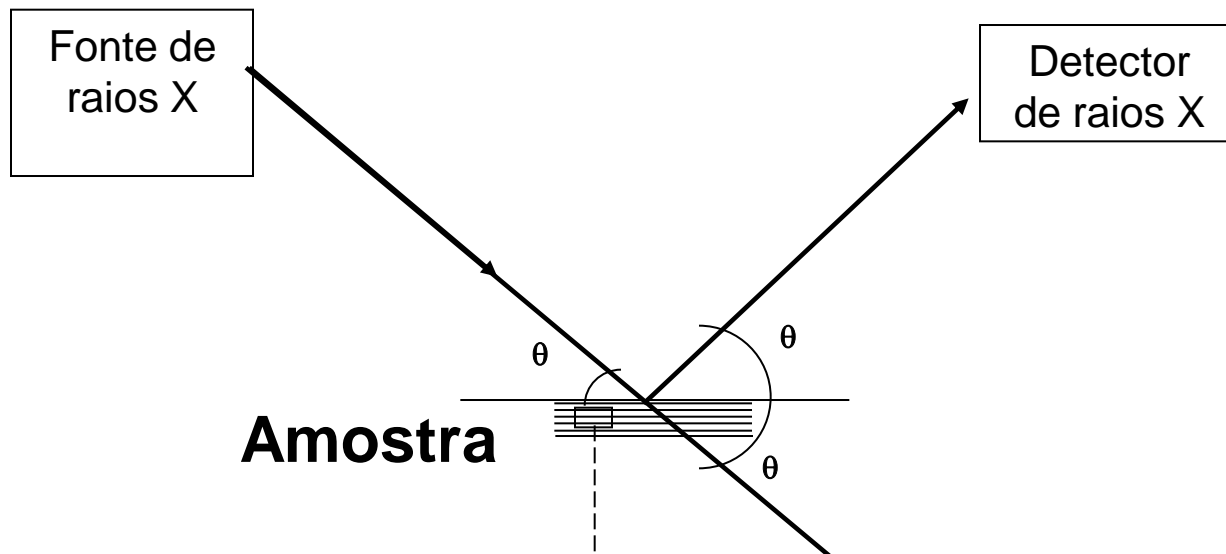


Figura.7.59. Esquema de um gerador de raios-X.



Raios incidentes

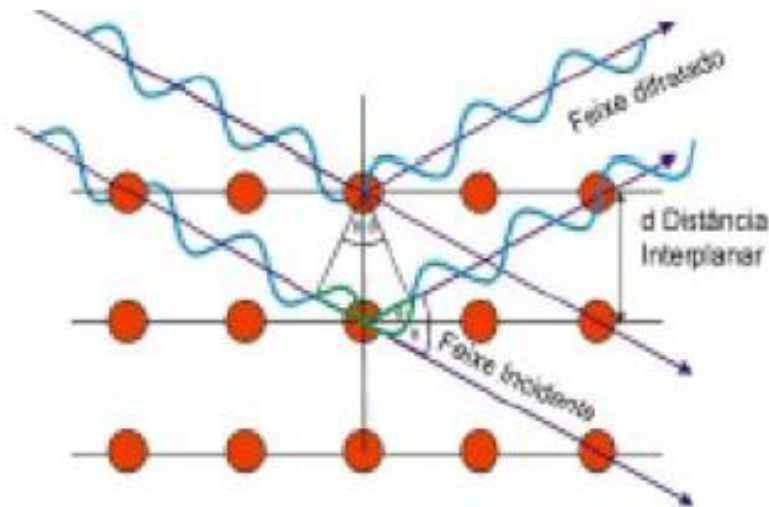


Figura.7.60. Esquema de difração de raios-X. No detalhe a interação do feixe com a amostra de forma construtiva (Lei de Bragg).

# Difração de Raios-X

- Equação de Bragg (Equação.7.9),

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \text{sen } \theta \quad (7.9)$$

- Onde  $d$  é o espaço interplanar e  $\theta$  é o ângulo de espalhamento, conforme definido na Fig.7.60

# Difração de Raios-X

## Aspectos Importantes na Execução e Interpretação de Resultados

- A amostra a ser examinada deve ser representativa do material que está sendo investigado.
- Os difratogramas com o resultado de um experimento são fornecidos relacionando os valores do ângulo de difração ( $2\theta$ ) com a sua intensidade (contagens).
- As fases cristalinas presentes em um padrão de XRD são identificadas pela comparação dos espectros obtidos nos ensaios com fichas de padrões.

# Difração de Raios-X

- Em um padrão de difração de um material policristalino será verificada a superposição dos padrões de cada uma das fases cristalinas presentes de modo que poderão ocorrer superposições de picos.
- Os materiais sólidos não-cristalinos e líquidos apresentam uma estrutura caracterizada por uma quase completa ausência de periodicidade, uma certa ordem apenas a pequenas distâncias e uma preferência estatística para uma particular distância interatômica.

# Difração de Raios-X

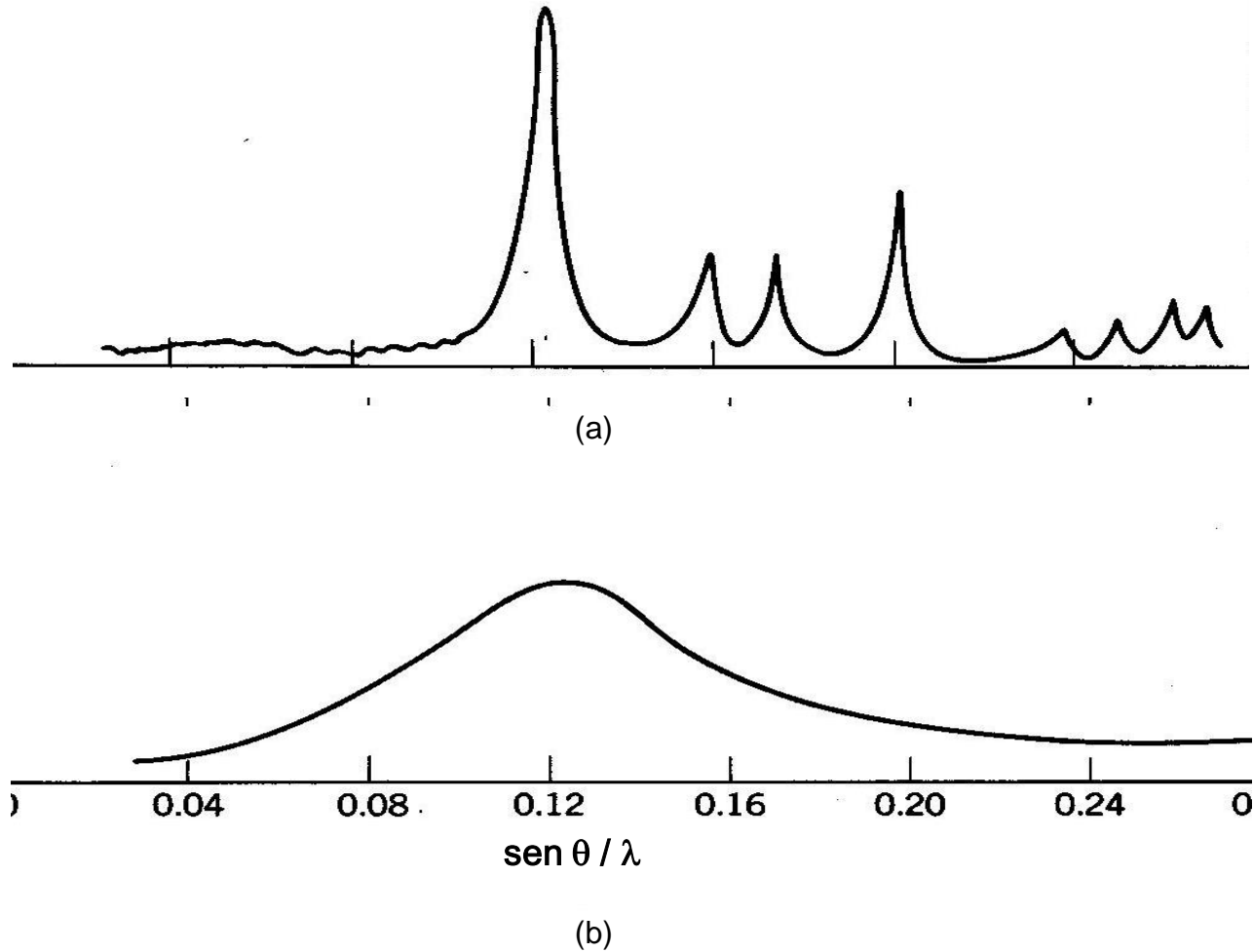


Figura.7.61. Padrões de difração de raios-X para a (a) cristobalita e para o (b) vidro de sílica.

# Difração de Raios-X: Aplicações em Biomateriais

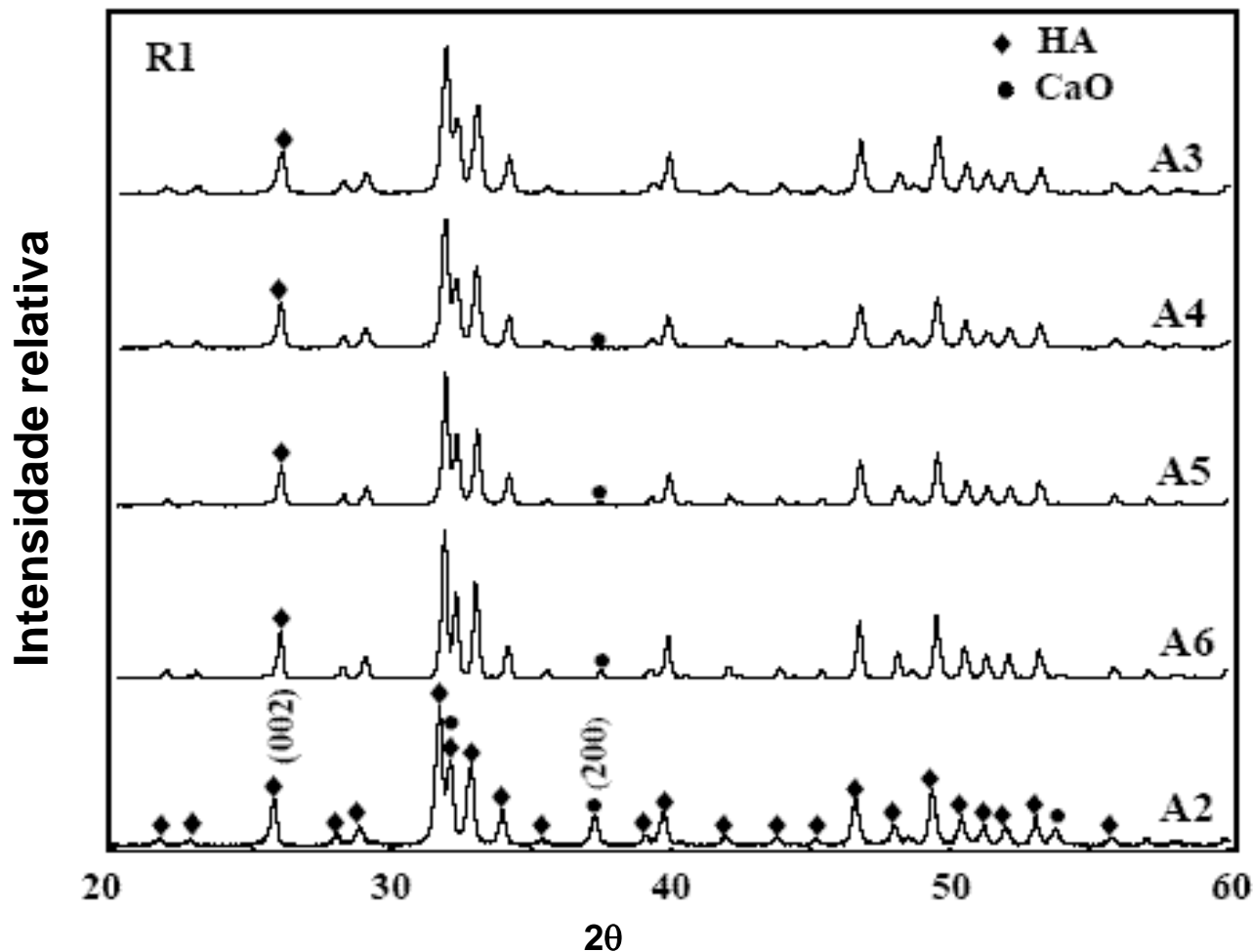


Figura.7.62. difração de raios-X para biocerâmicas de fosfato de cálcio, obtidas por várias rotas de processamento aquoso, de A2 – A6 (fases HA, TCP).

# Difração de Raios-X

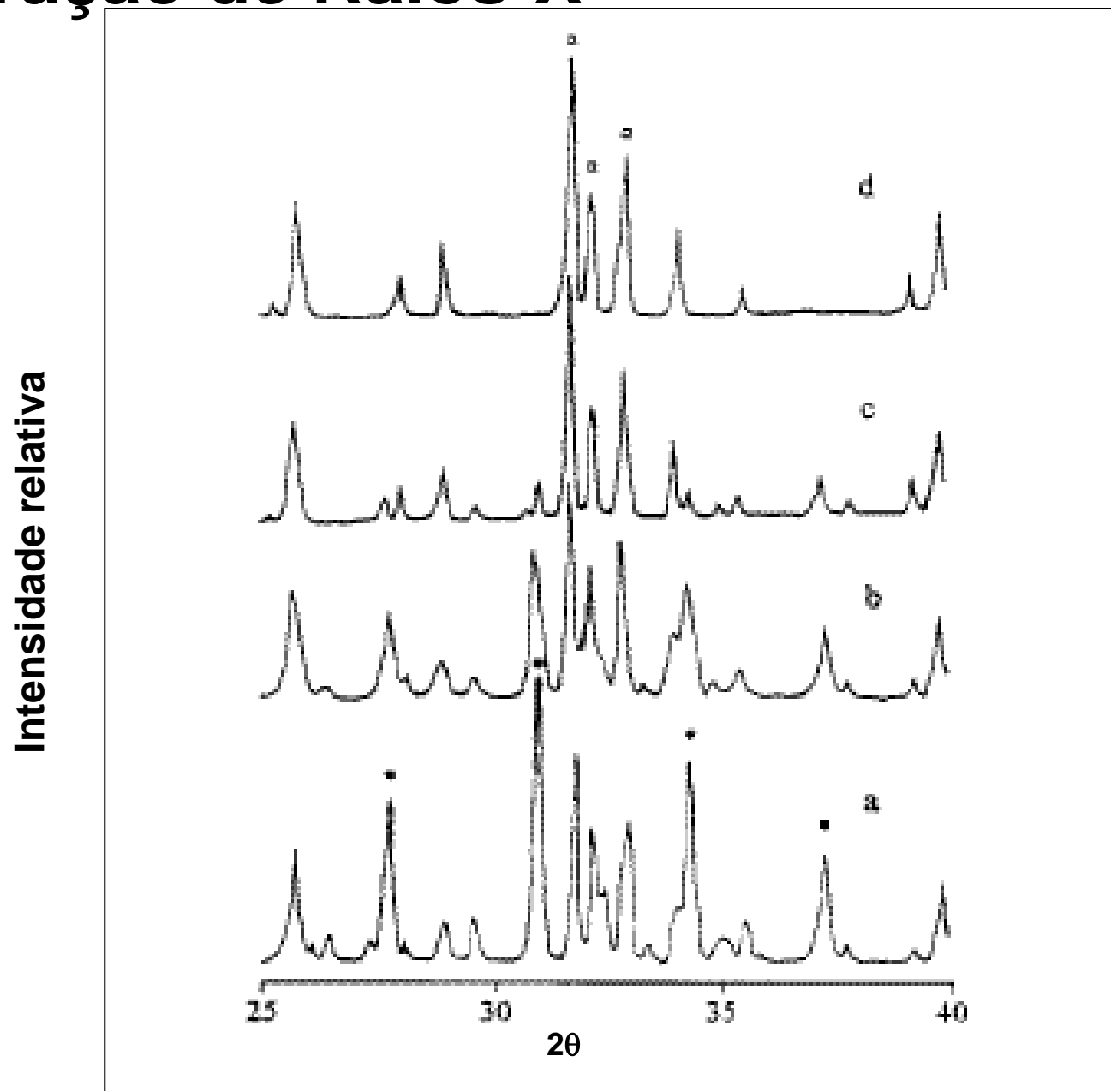


Figura.7.63. Exemplos de padrões de difração de raios-X para biocerâmicas, mostrando evolução das fases em função do tratamento térmico (HA,  $\beta$ TCP, CaO).

# Difração de Raios-X

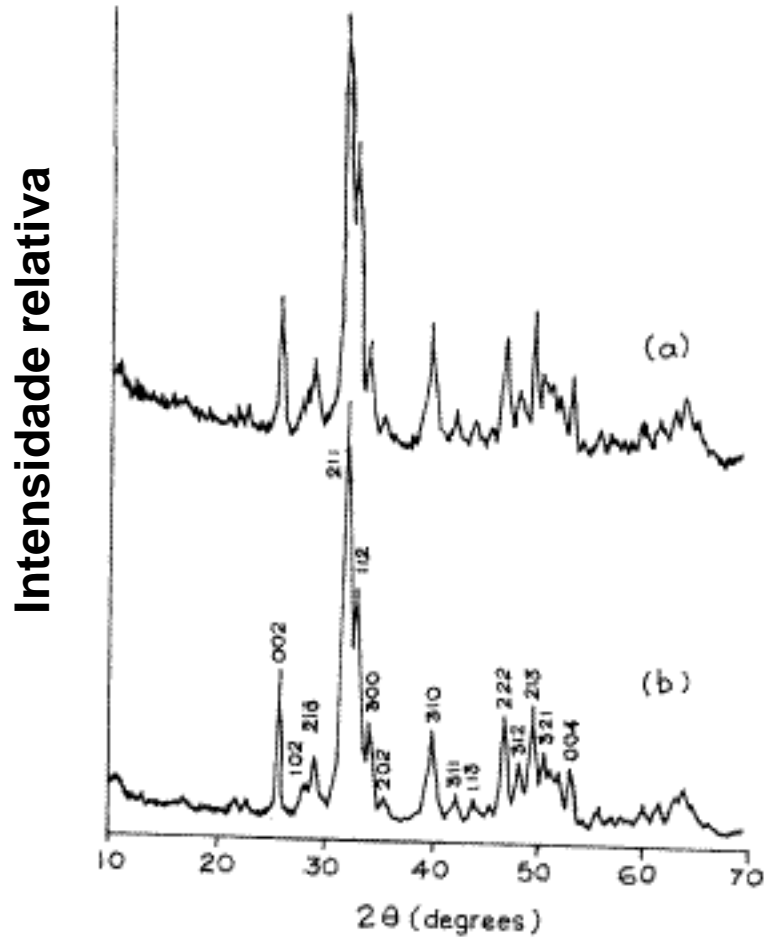


Figure 5. a. X-ray diffractogram of DGB and b. X-ray diffractogram of HA.

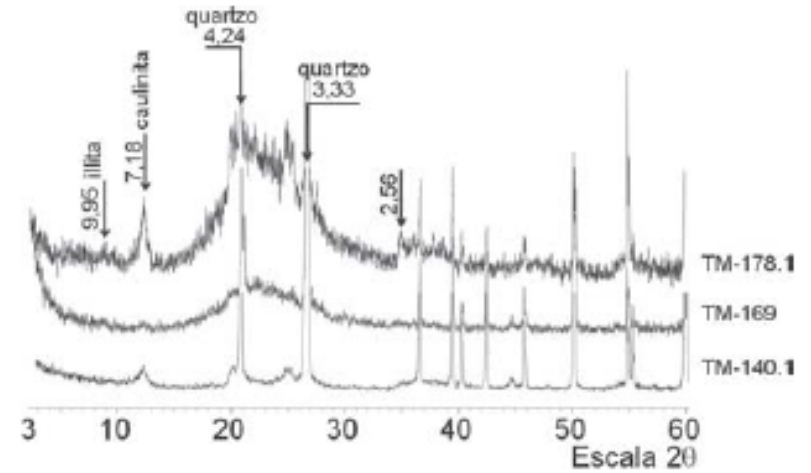
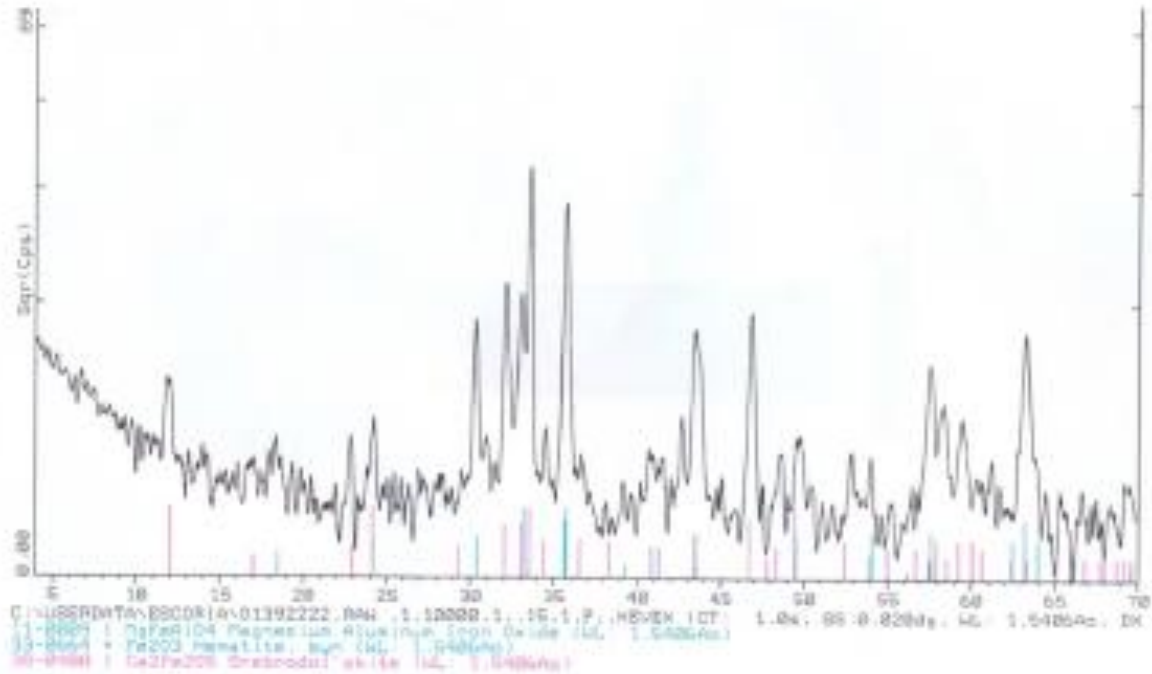


FIGURA 11 - Difratoigramas de raios X de esponjilites mostrando uma banda de material amorfo no intervalo  $2\theta$  de 18 a  $32^\circ$

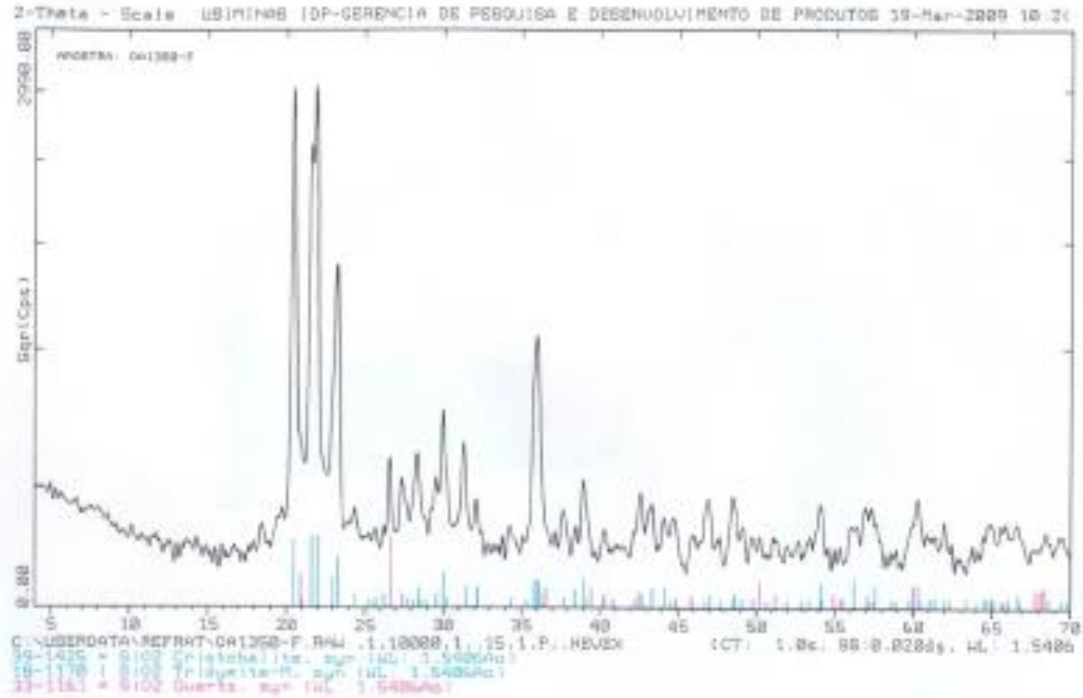
# Difração de Raios-X

Identificação de fases em escórias de alto forno e aciaria



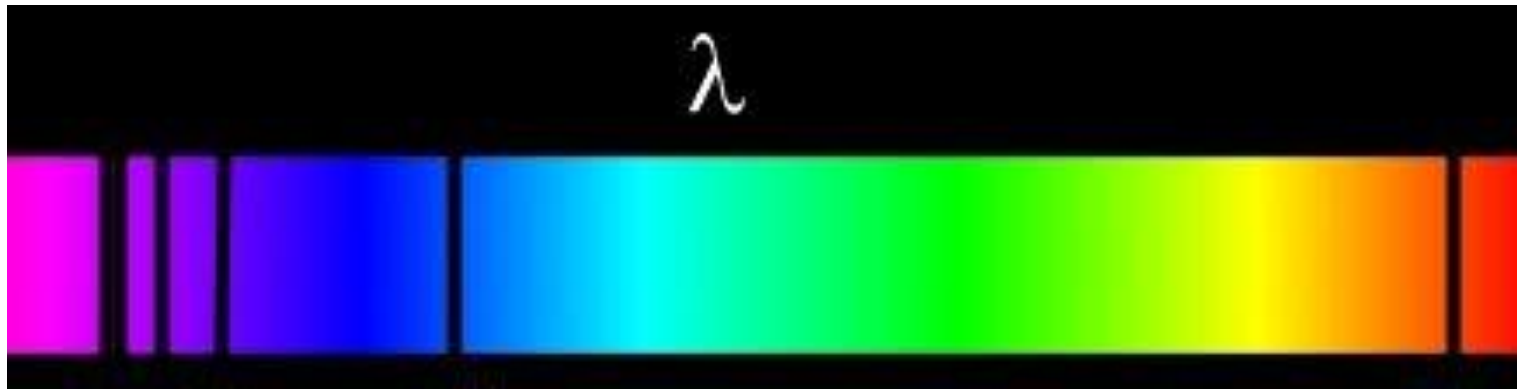
# Difração de Raios-X

Identificação de fases em refratários para alto forno e convertedores



Controle de qualidade e otimização de refratários

# Espectroscopia



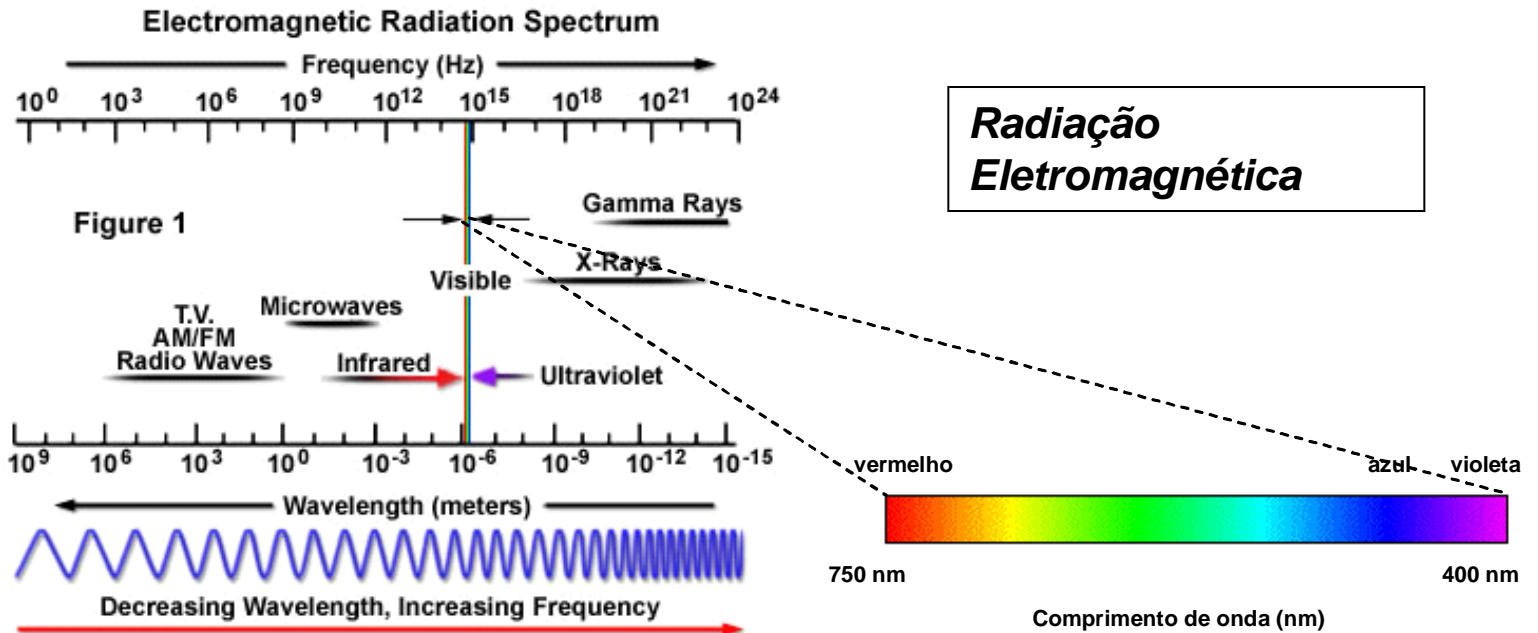
**Espectroscopia Ultravioleta-visível (UV-Vis)**

# Espectroscopia

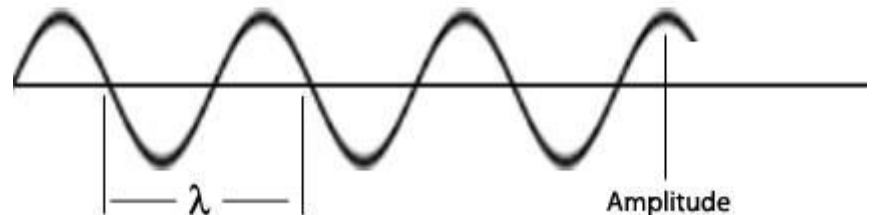
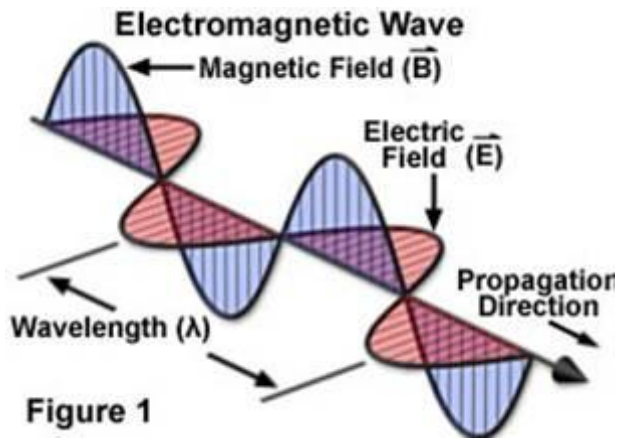
- É a ciência que estuda a interação da *radiação eletromagnética* com a matéria (gases, líquidos ou sólidos).
- Serão abordados diferentes aspectos relacionados ao uso fontes de perturbação da matéria, incluindo o uso da radiação eletromagnética, elétrons e íons como sonda do universo microscópico.

# Espectroscopia

# Fundamentos



**Radiação Eletromagnética**



$$c = \lambda \cdot \nu$$

$$E = h \cdot \nu = h \cdot c / \lambda$$

| Tipo de Espectroscopia                                 | Faixa de Comprimento de Onda | Tipo de Transição Quântica                   |
|--|------------------------------|--|
| Emissão de Raios Gama                                  | 0,005 – 1,4 Å                | Nuclear                                      |
| Absorção, emissão, fluorescência e difração de Raios X | 0,1 – 100 Å                  | Elétrons internos                            |
| Absorção no Ultravioleta de vácuo                      | 10 – 180 nm                  | Elétrons de ligação                          |
| Absorção, emissão e fluorescência UV-vis               | 180 – 780 nm                 | Elétrons de ligação                          |
| Absorção no IV e espalhamento Raman                    | 0,78 – 300 µm                | Rotação/vibração das moléculas               |
| Absorção de microondas                                 | 0,75 – 3,75 mm               | Rotação das moléculas                        |
| Ressonância de spin eletrônico                         | 3 cm                         | Spin de e <sup>-</sup> em um campo magnético |
| Ressonância magnética nuclear                          | 0,6 – 10 m                   | Spin nuclear em um campo magnético           |

Figura.7.52. Quadro representativo do fenômeno de interação radiação eletromagnética com a matéria.

# Espectroscopia

Princípio básico de espectroscopia – Lei de Beer-Lambert

- A concentração de um analito em solução pode ser determinada pela medida de absorvância.
- $A = -\log T = -\log (I / I_0); \quad (7.7)$
- Sendo, A: absorvância; T: transmitância;  $I_0$ : intensidade da radiação incidente; I: intensidade da radiação transmitida.

# Espectroscopia

Princípio básico de espectroscopia – Lei de Beer-Lambert

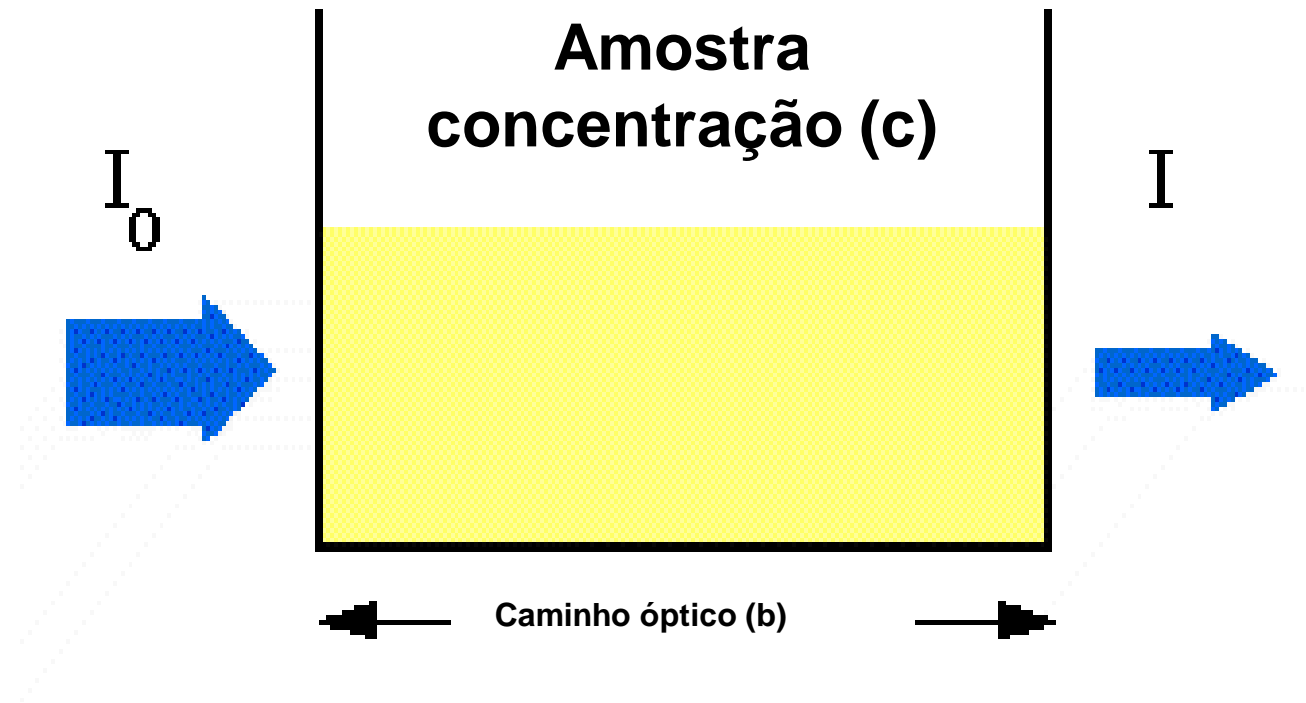


Figura.7.53. Diagrama representativo da absorção da radiação incidente pela amostra.

- A lei de Beer-Lambert pode ser representada como na Fig.7.53 e enunciada simplesmente pela equação (7.8):
- $\text{Log}_{10} (I_0/I) = A = \epsilon \cdot c \cdot b$  (7.8)
- sendo,
- $\epsilon$  = absortividade molar [ $\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ];
- $b$  = caminho ótico [cm];
- $c$  = concentração [ $\text{mol L}^{-1}$ ];

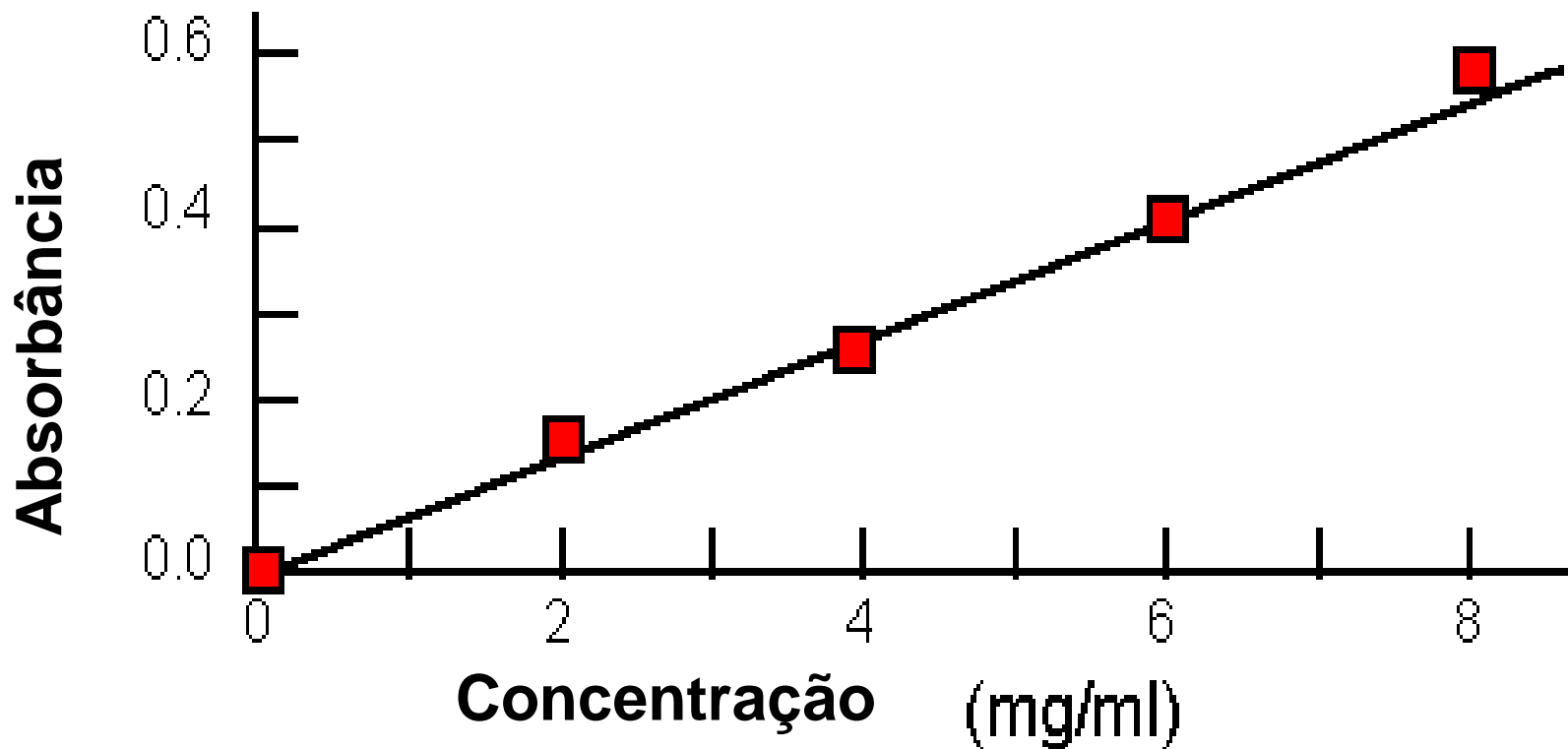


Figura.7.54. Representação gráfica da Lei de Beer-Lambert, utilizando a “curva de trabalho”.

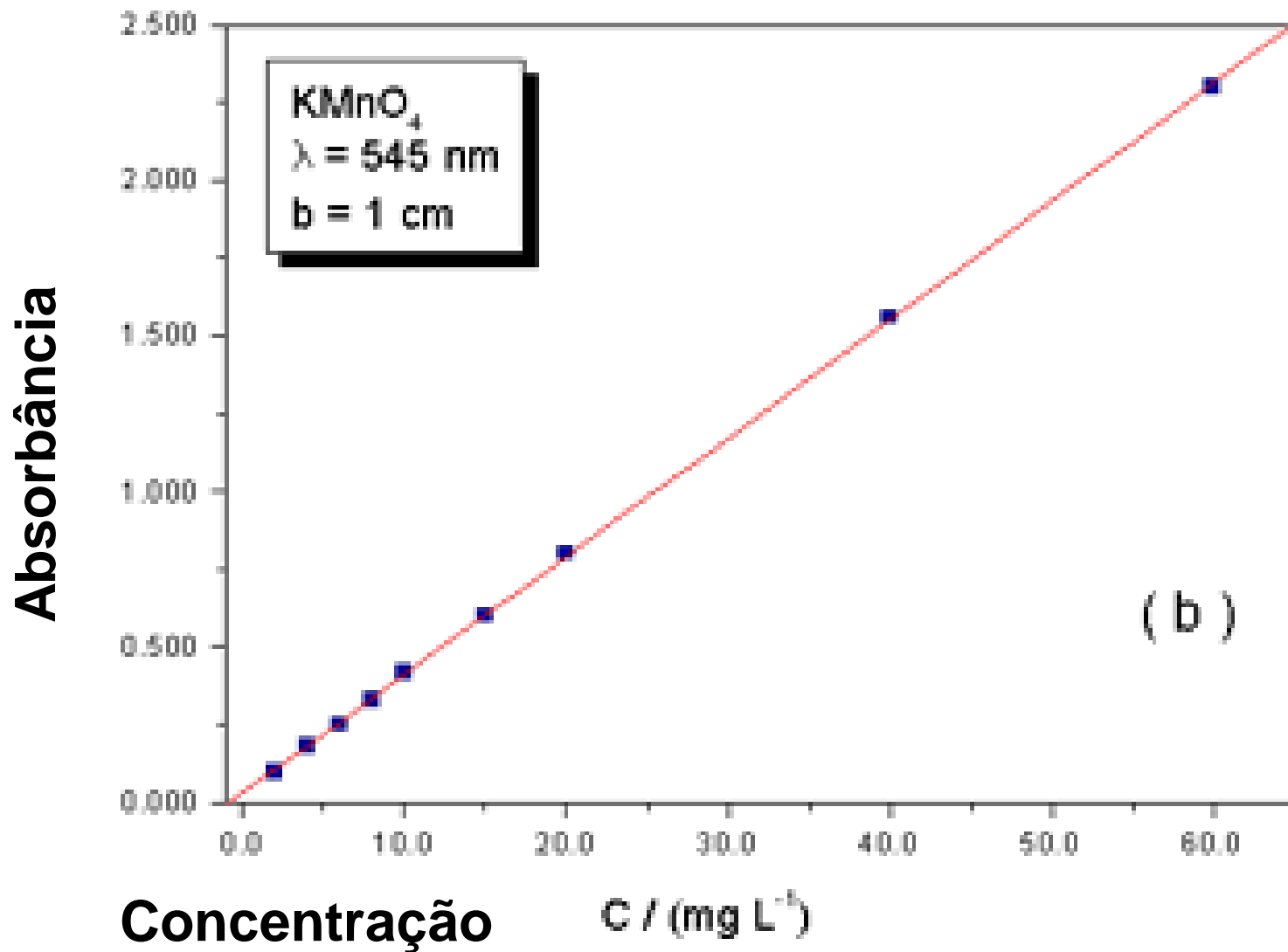


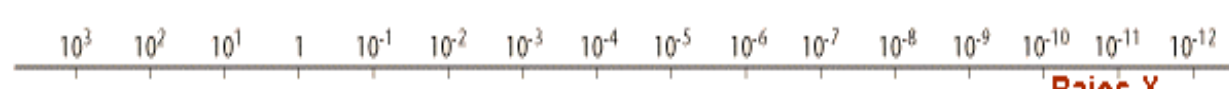
Figura.7.55. Representação gráfica da Lei de Beer-Lambert, para soluções de  $\text{KMnO}_4$  em  $\lambda = 545 \text{ nm}$  e um caminho óptico de  $1 \text{ cm}$ .

# ESPECTRO ELETROMAGNÉTICO

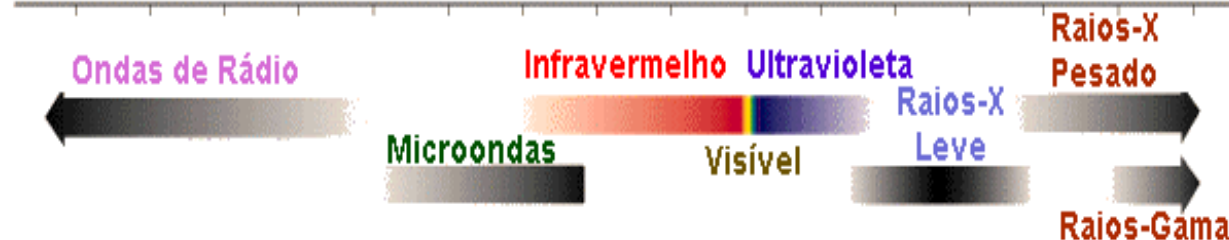
Tamanho do Comprimento de Onda



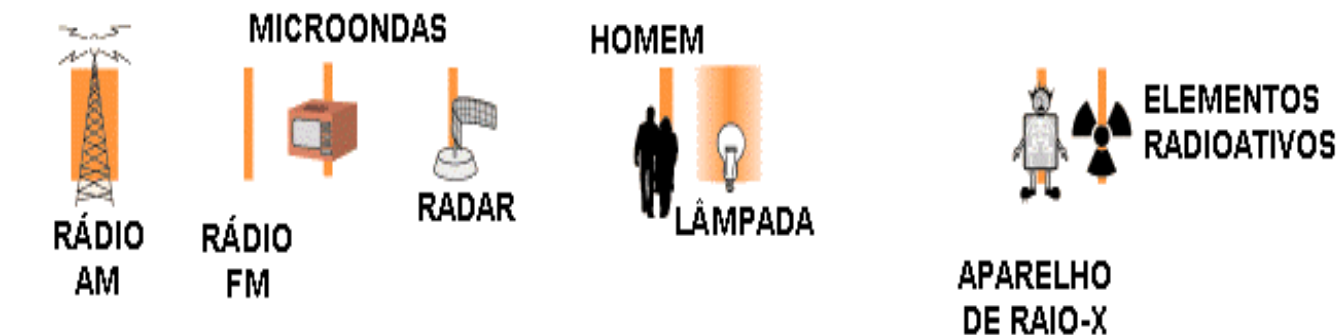
Comprimento de Onda (metros)



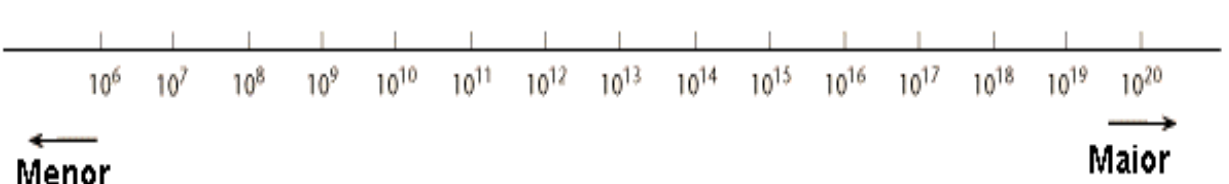
Nome Comum da Onda



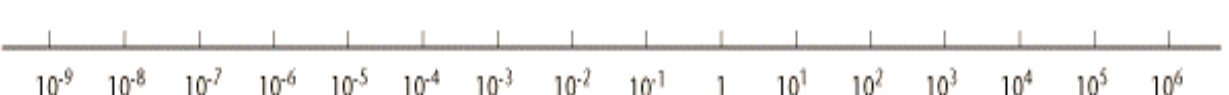
FONTE DE ORIGEM



Frequência (Ondas por Segundos)



Energia de um Photon (eletrovolts)



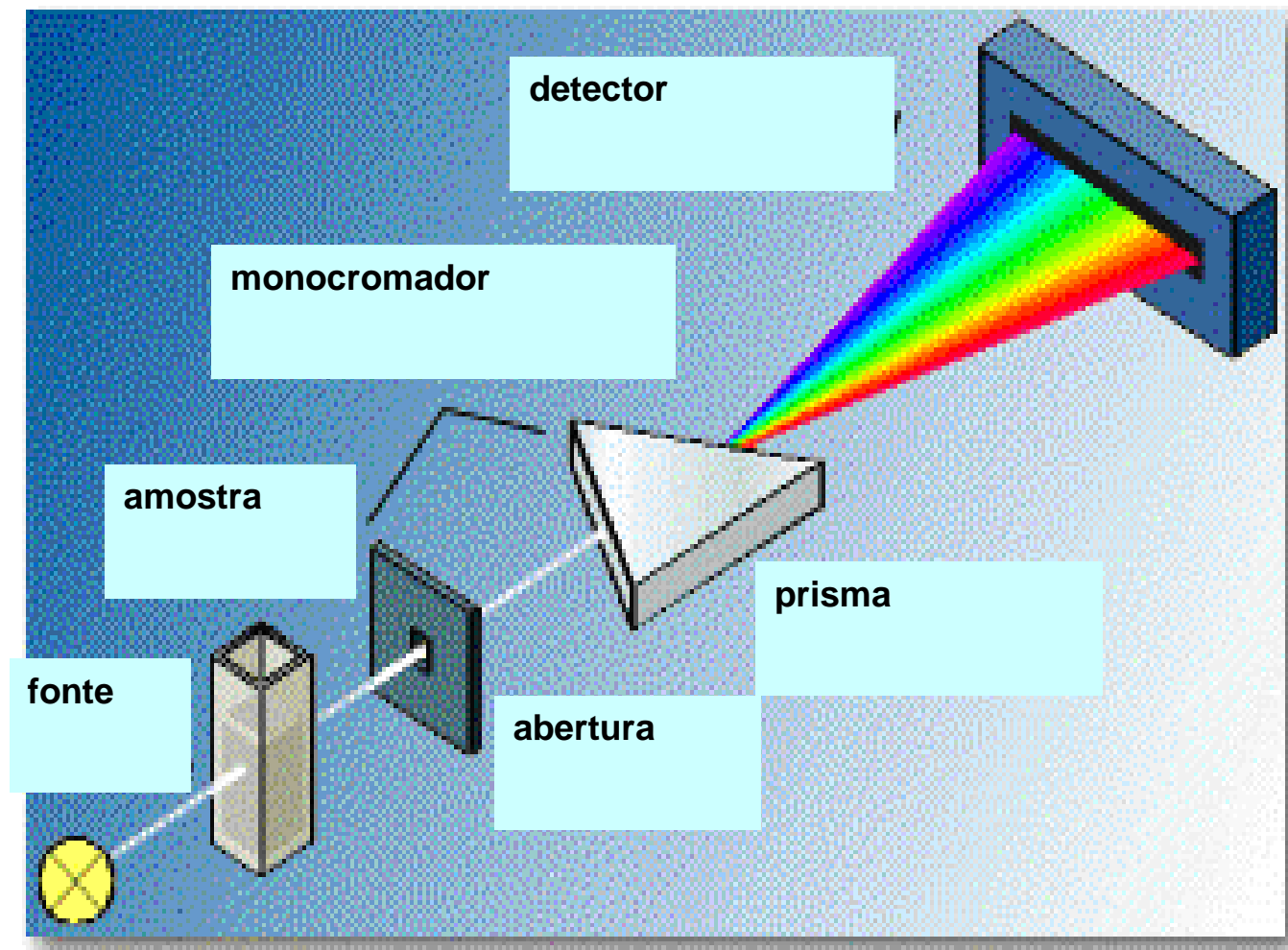


Figura.7.76. Ilustração do sistema de análise por espectroscopia no UV-Vis.

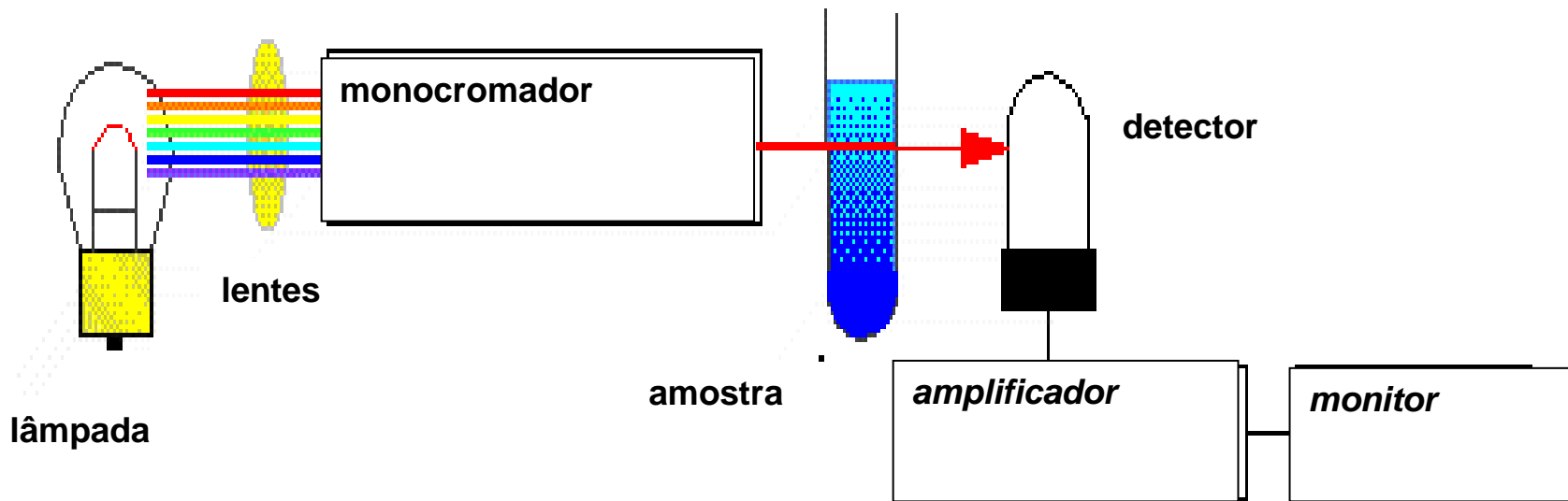
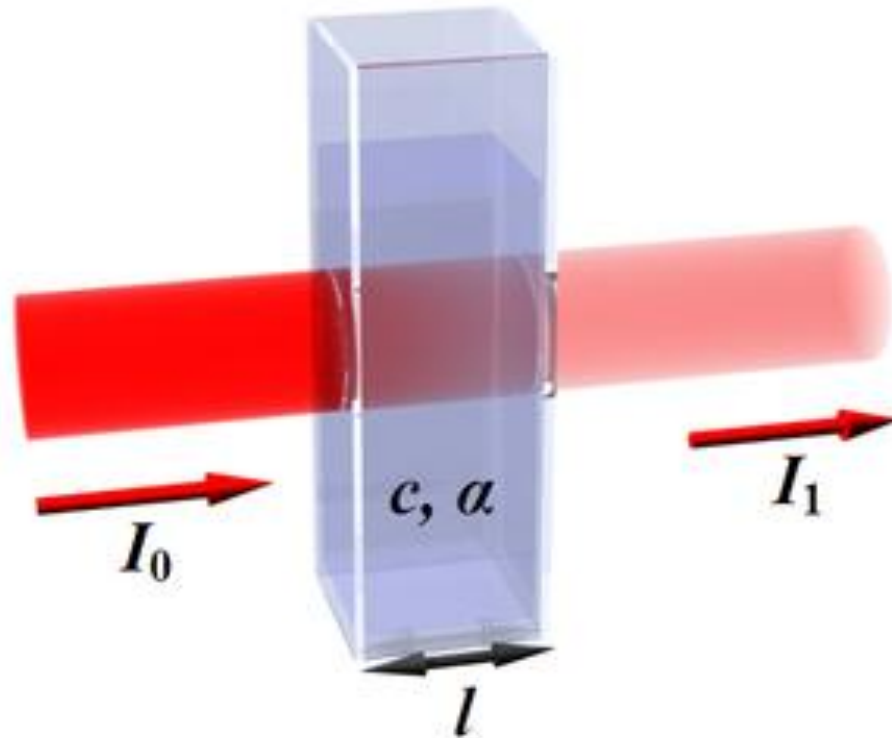
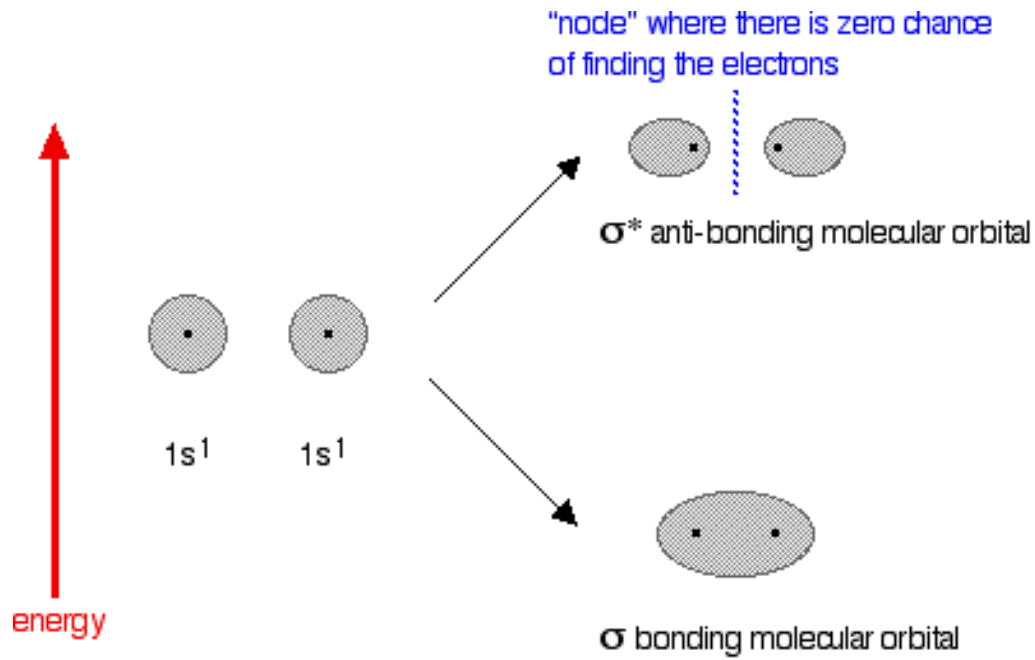
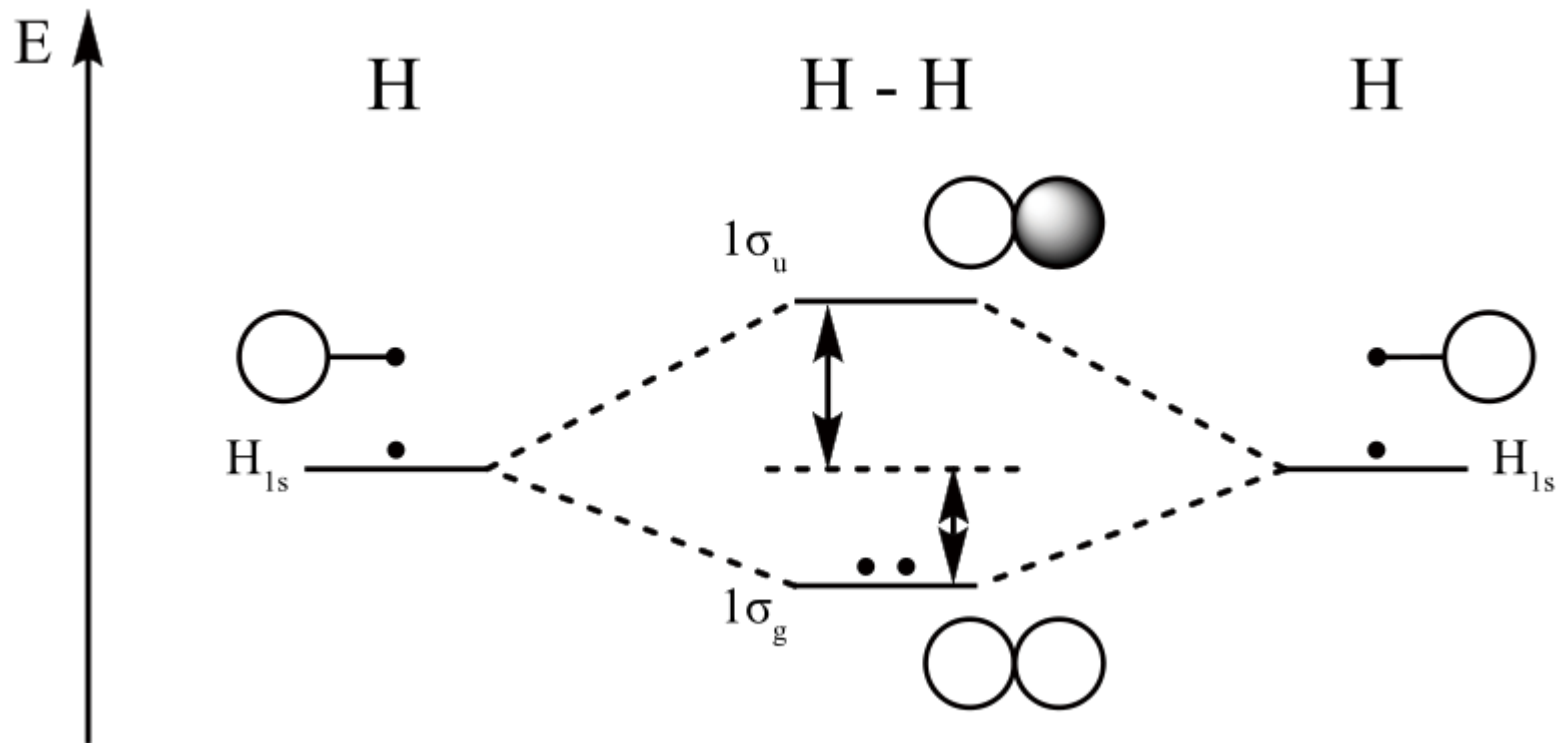


Figura.7.77. Representação da instrumentação do sistema de análise por espectroscopia no UV-Vis.



$$A = \log_{10} \frac{I_0}{I_1} = \epsilon l c$$

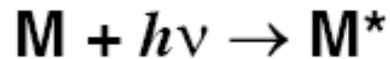




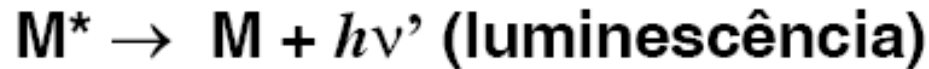
# Espectroscopia

## *Processo de Absorção*

- 1ª etapa: excitação eletrônica



- 2ª etapa: relaxação

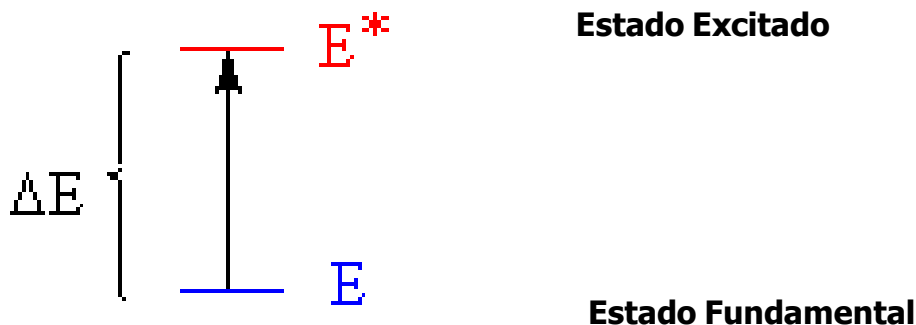


- O processo de absorção UV-vis envolve os elétrons de ligação

– Elétrons  $\pi$ ,  $\sigma$  e  $n$

# Princípios de Espectroscopia de UV-Visível

## # Transições Eletrônicas



# Cromóforo – Grupo de átomos responsáveis por transições eletrônicas

# Fundamentos de Espectroscopia no Ultravioleta-visível

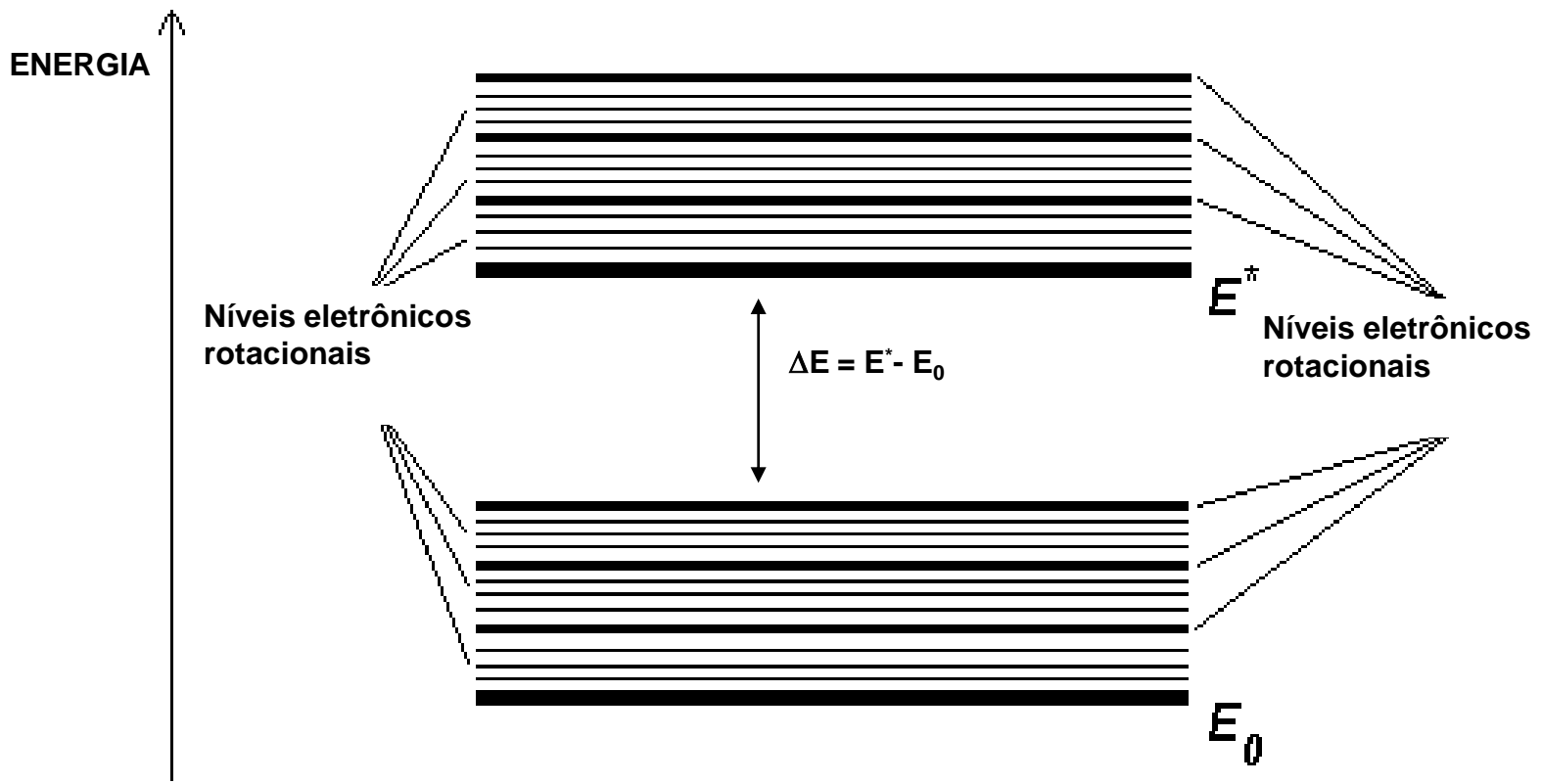


Figura.7.78. Diagrama de energia de orbitais moleculares com as bandas formadas. Os sub-níveis energéticos (intrabandas) são formados por estados vibracionais e rotacionais das moléculas.

# Espécies contendo elétrons $\pi$ , $\delta$ e $n$

- Como toda molécula orgânica possui ligações covalentes  $\therefore$  possui elétrons de valência que podem ser excitados a níveis energéticos mais elevados
- Quanto maior a força de ligação, maior a energia necessária para excitação  $\therefore$  ligações simples necessitam de radiações do ultravioleta do vácuo ( $\lambda < 185 \text{ nm}$ )
- Absorção no UV-vis depende da presença de grupos funcionais com elétrons de valência com energias de excitação menores  $\Rightarrow$  grupos *cromóforos*

# Espectroscopia no Ultravioleta-visível

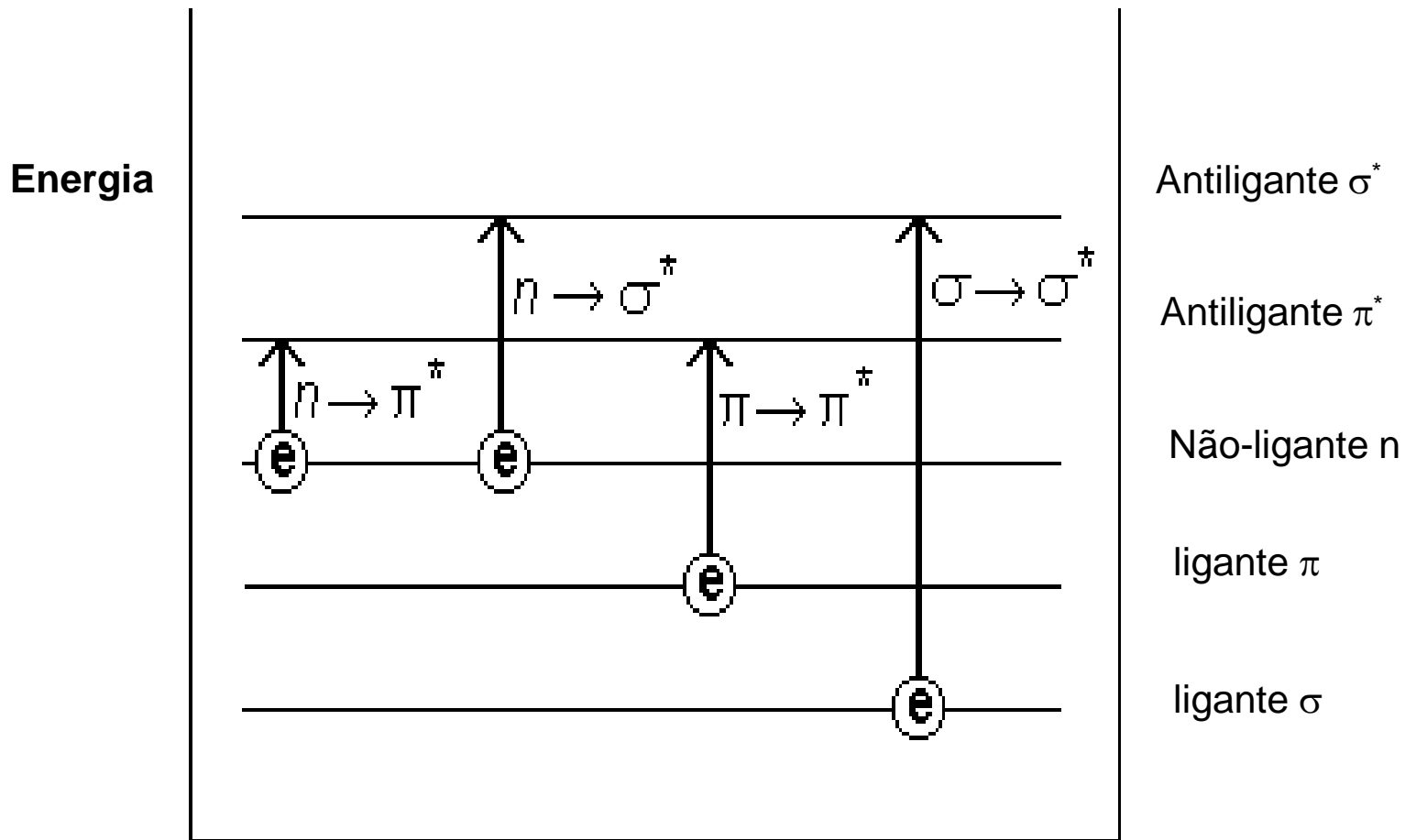
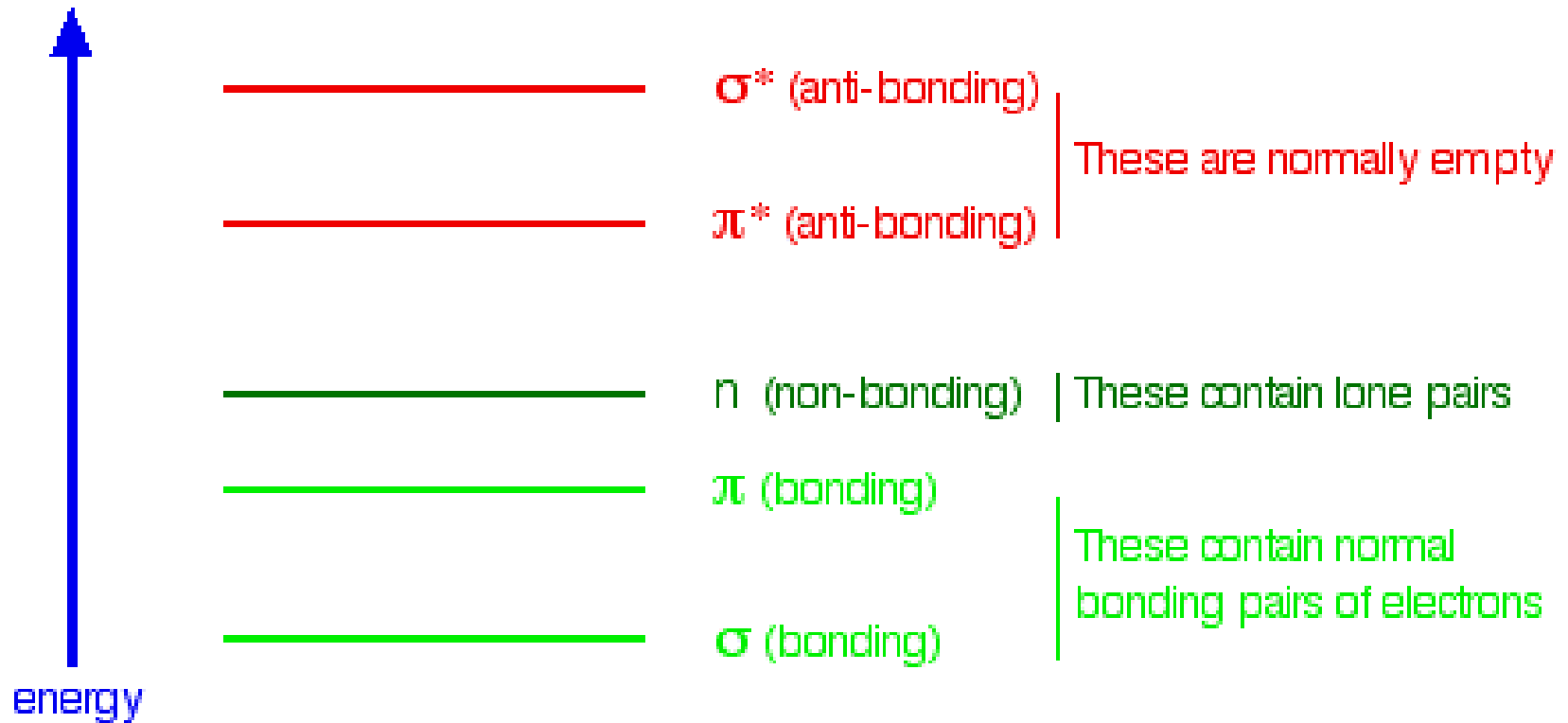


Figura.7.79. Diagrama de energia de orbitais moleculares com as diversas transições eletrônicas.

# Espectroscopia no Ultravioleta-visível



# Espectroscopia no Ultravioleta-visível

- Dentre as possíveis transições energéticas decorrentes de interações da radiação na faixa do UV-Vis, podemos citar:
  - $\sigma \rightarrow \sigma^*$  (alcanos)
  - $\pi \rightarrow \pi^*$  (compostos alquenos, compostos carbonílicos, alquinos, nitro)
  - $n \rightarrow \sigma^*$  (compostos com oxigênio, nitrogênio, enxofre, halogênios)
  - $n \rightarrow \pi^*$  (compostos carbonílicos)

# Transições Eletrônicas

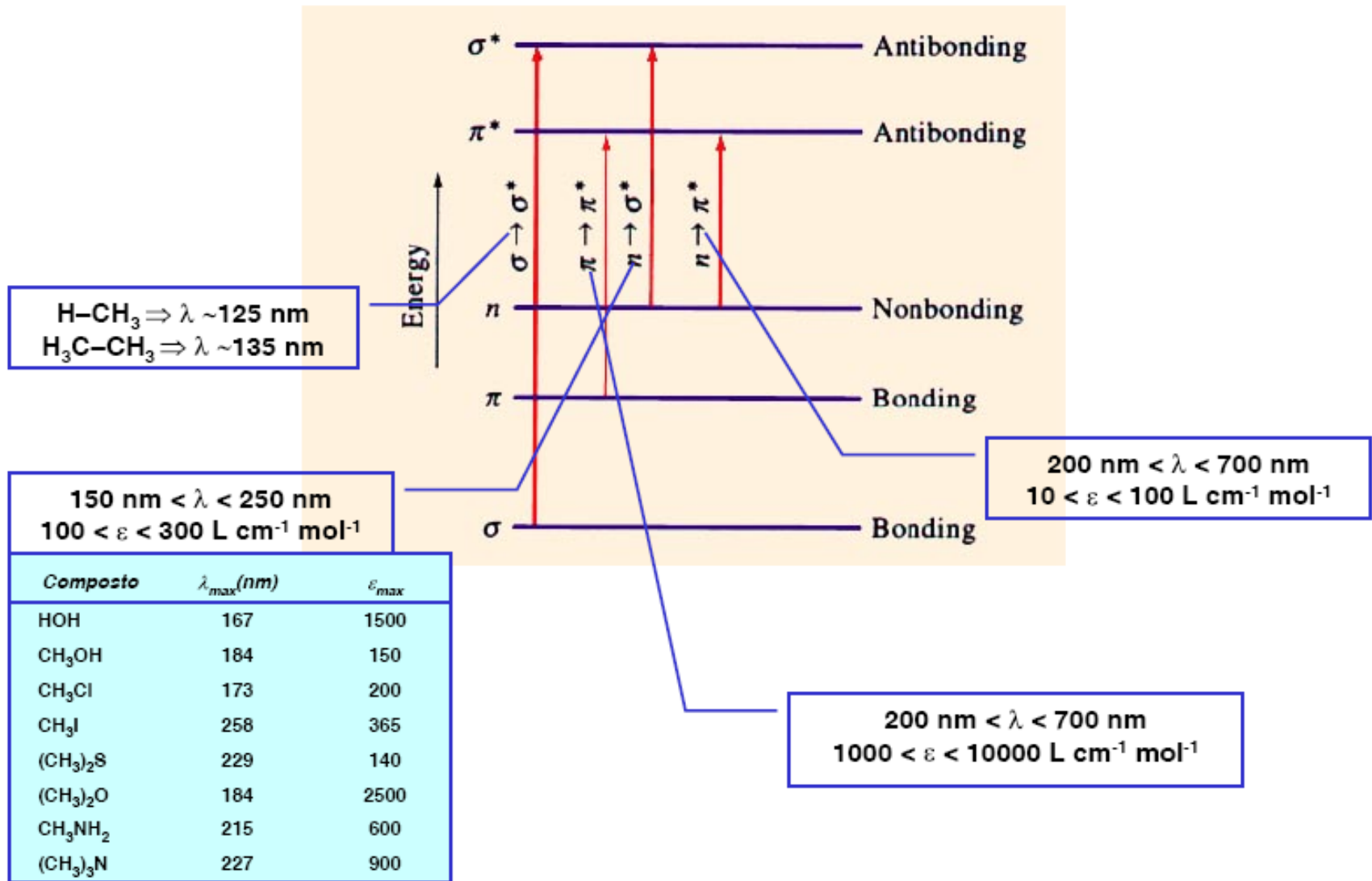


Diagrama de energia de orbitais moleculares - transições eletrônicas.

# Aplicações de Espectroscopia no Ultravioleta-Visível

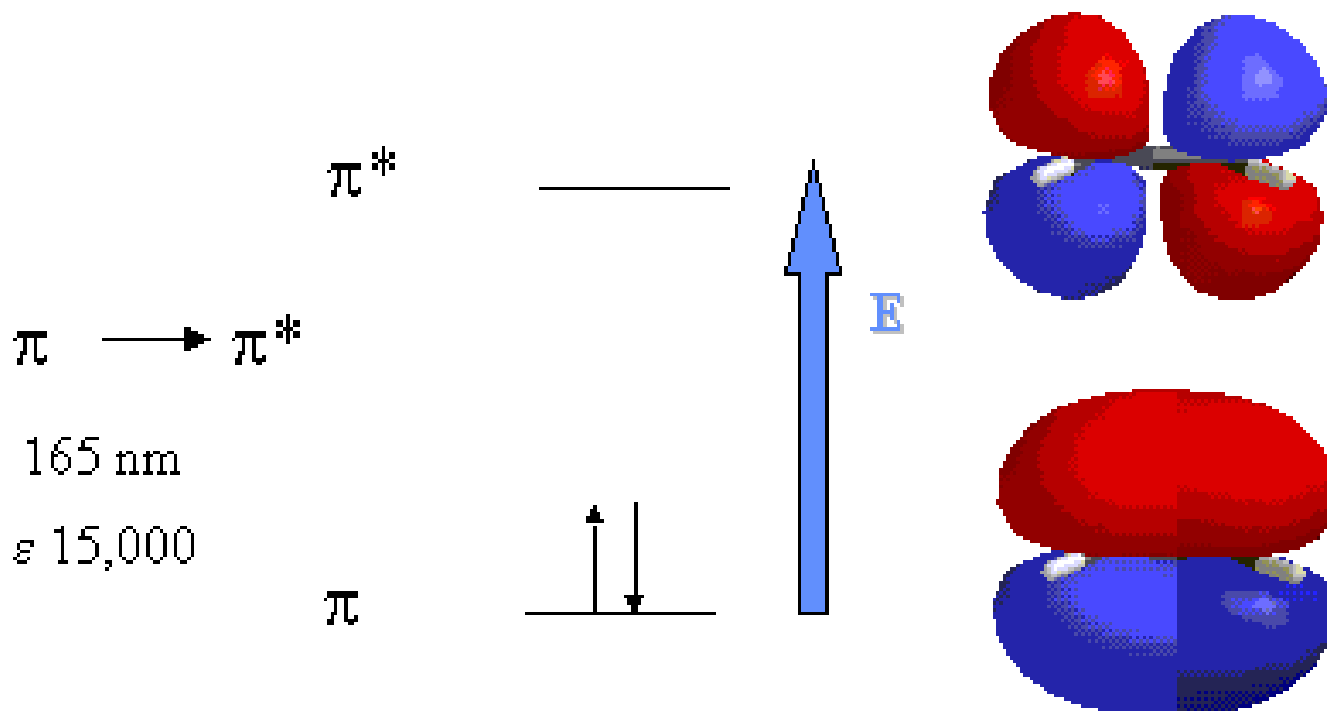
## Absorção típica de algumas espécies orgânicas

| Class                            | Transition               | $\lambda_{\max}$ (nm) | $\log \epsilon$ | Class              | Transition              | $\lambda_{\max}$ (nm) | $\log \epsilon$ |
|----------------------------------|--------------------------|-----------------------|-----------------|--------------------|-------------------------|-----------------------|-----------------|
| R—OH                             | $n \rightarrow \sigma^*$ | 180                   | 2.5             | R—NO <sub>2</sub>  | $n \rightarrow \pi^*$   | 271                   | <1.0            |
| R—O—R                            | $n \rightarrow \sigma^*$ | 180                   | 3.5             | R—CHO              | $\pi \rightarrow \pi^*$ | 190                   | 2.0             |
| R—NH <sub>2</sub>                | $n \rightarrow \sigma^*$ | 190                   | 3.5             |                    | $n \rightarrow \pi^*$   | 290                   | 1.0             |
| R—SH                             | $n \rightarrow \sigma^*$ | 210                   | 3.0             | R <sub>2</sub> CO  | $\pi \rightarrow \pi^*$ | 180                   | 3.0             |
| R <sub>2</sub> C=CR <sub>2</sub> | $\pi \rightarrow \pi^*$  | 175                   | 3.0             |                    | $n \rightarrow \pi^*$   | 280                   | 1.5             |
| R—C≡C—R                          | $\pi \rightarrow \pi^*$  | 170                   | 3.0             | RCOOH              | $n \rightarrow \pi^*$   | 205                   | 1.5             |
| R—C≡N                            | $n \rightarrow \pi^*$    | 160                   | <1.0            | RCOOR'             | $n \rightarrow \pi^*$   | 205                   | 1.5             |
| R—N=N—R                          | $n \rightarrow \pi^*$    | 340                   | <1.0            | RCONH <sub>2</sub> | $n \rightarrow \pi^*$   | 210                   | 1.5             |

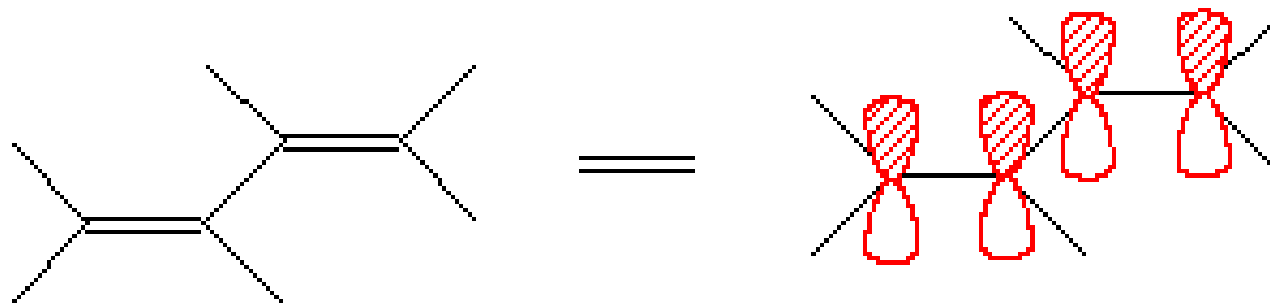
Figura.7.80. Tabela de transições eletrônicas características de diversos grupos orgânicos funcionais.

# Cromóforos Comuns

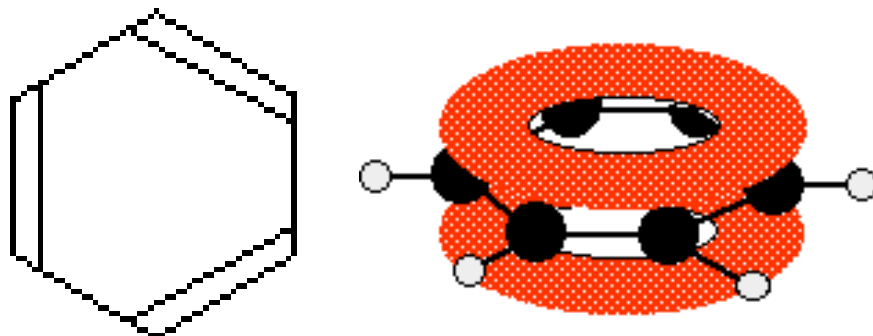
## Alcenos



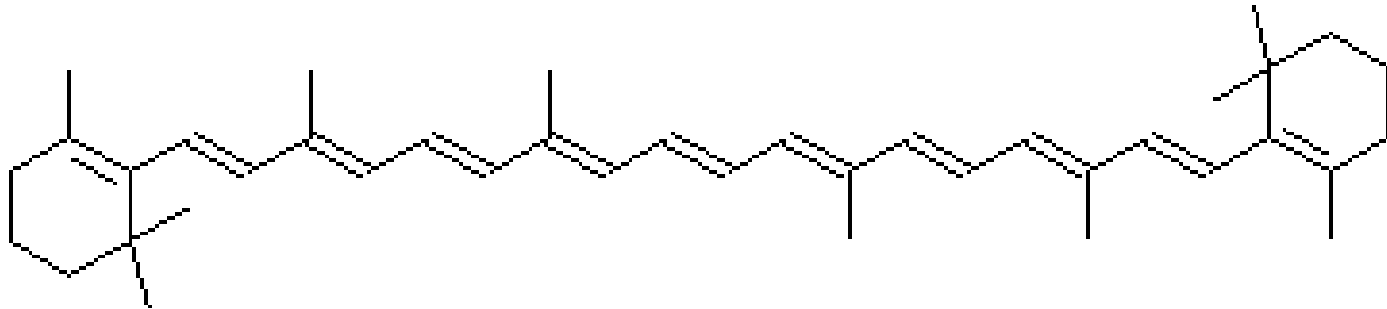
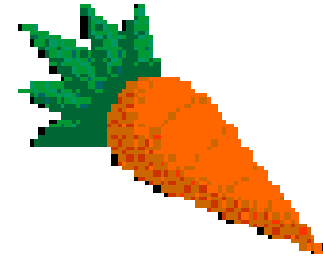
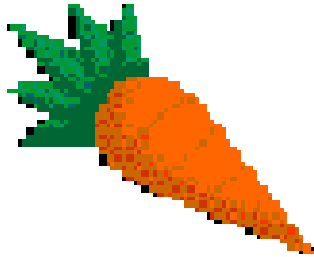
# Duplas ligações conjugadas



Conjugação abaixa a energia da transição  $\pi \rightarrow \pi^*$

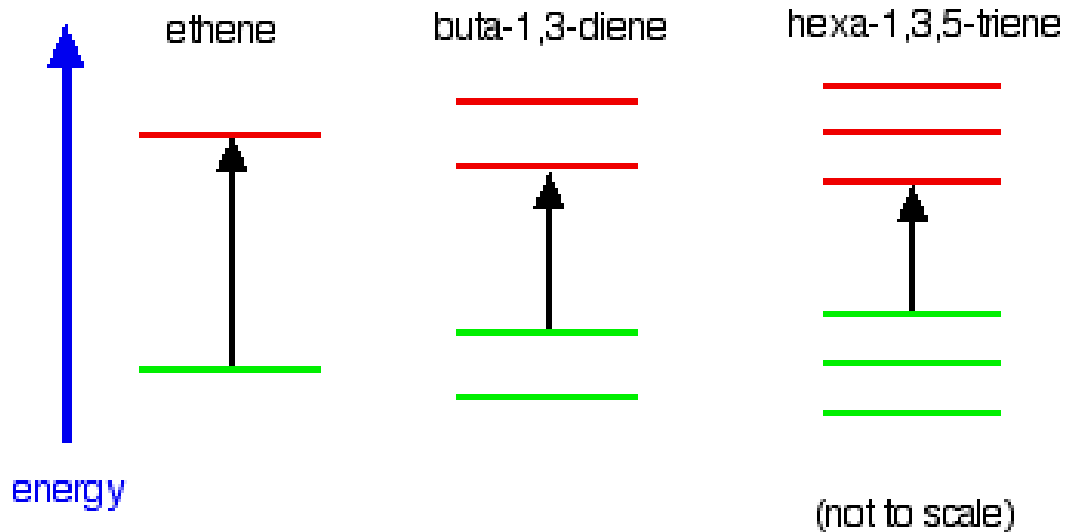


# $\beta$ -Caroteno

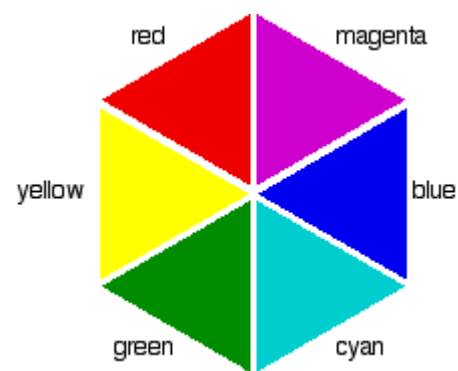


**11 duplas conjugadas**

$\lambda_{\max}$  460 nm ( $\epsilon$  139,000)



| colour region | wavelength (nm) |
|---------------|-----------------|
| violet        | 380 - 435       |
| blue          | 435 - 500       |
| cyan          | 500 - 520       |
| green         | 520 - 565       |
| yellow        | 565 - 590       |
| orange        | 590 - 625       |
| red           | 625 - 740       |

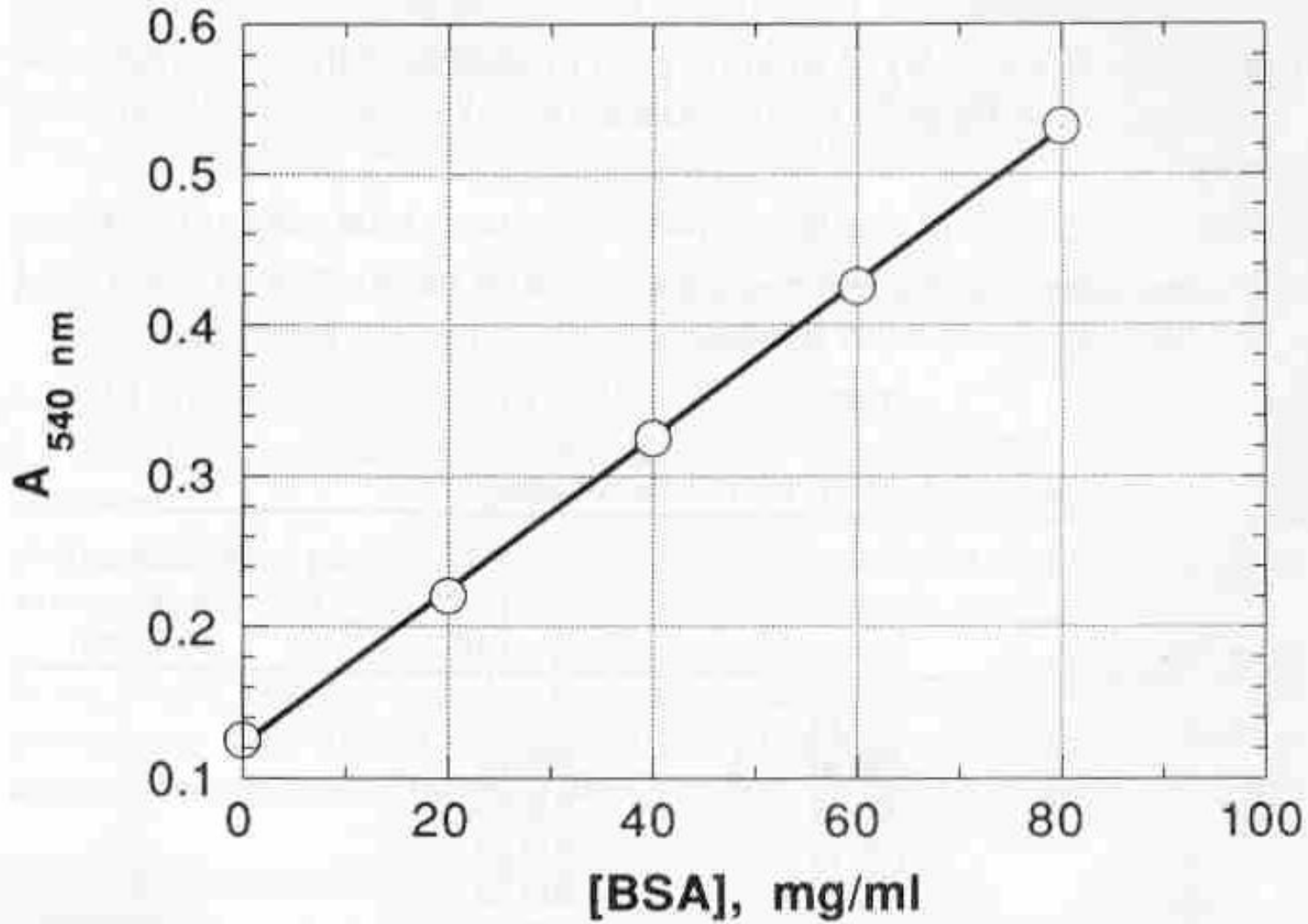


# Conjugação de Cromóforos

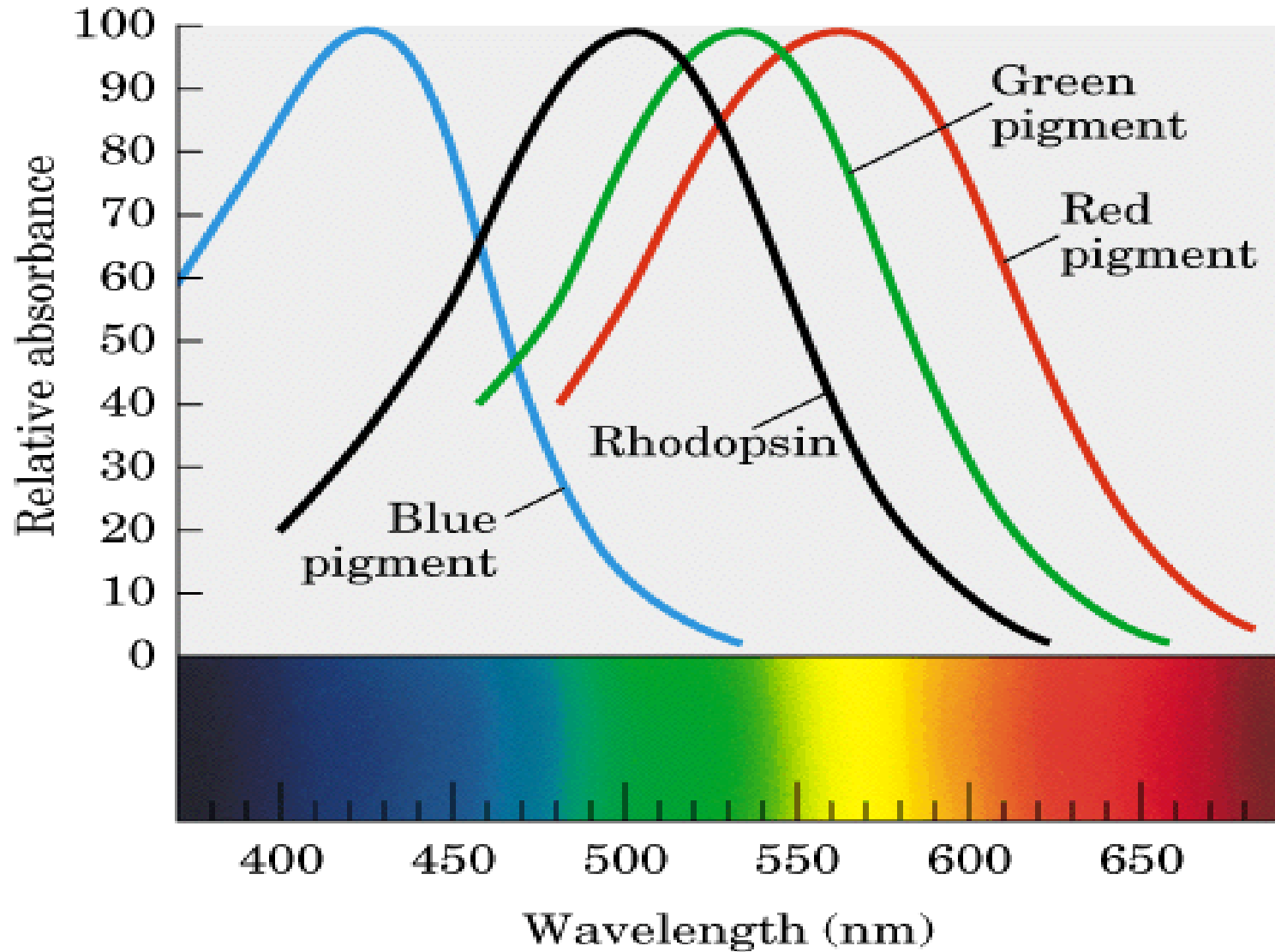
- **Deslocalização de elétrons  $\pi$** 
  - Envolvem 4 ou mais centros atômicos
  - Abaixamento do nível energético do orbital  $\pi^*$  → diminui as diferenças energéticas com deslocamento da absorção para o vermelho (comprimentos de onda maiores)

| Composto                          | Tipo                     | $\lambda_{max}(nm)$ | $\epsilon_{max}$ |
|-----------------------------------|--------------------------|---------------------|------------------|
| <chem>CH3CH2CH2CH=CH2</chem>      | Olefina                  | 184                 | 10000            |
| <chem>CH2=CHCH2CH2CH=CH2</chem>   | Diolefina (ñ conjugada)  | 185                 | 20000            |
| <chem>CH2=CHCH=CH2</chem>         | Diolefina (conjugada)    | 217                 | 21000            |
| <chem>CH2=CHCH=CHCH=CH2</chem>    | Triolefina (conjugada)   | 250                 | -                |
| <chem>CH3CH2CH2CH2(C=O)CH3</chem> | Cetona                   | 282                 | 27               |
| <chem>CH2=CHCH2CH2(C=O)CH3</chem> | Cetona insaturada (nc)   | 278                 | 30               |
| <chem>CH2=CH(C=O)CH3</chem>       | Cetona insaturada (conj) | 324                 | 24               |
|                                   |                          | 219                 | 3000             |

# Espectroscopia no Ultravioleta-visível



# Pigmentos e Proteínas



# Estudo Dirigido

1)

a)  $A = \log (p_0/p)$ . Calcule  $A = f(T\%)$

b) Usando (a) converta %T em A : 33,6% ; 92,1% ; 1,75%

2) Uma solução do composto x , tem  $c = 4,14 \text{ mm}$  possui transmitância de 0,126 quando analisada em uma célula de 20 mm. Qual seria a concentração do x quando o valor da transmitância x for de 3,5 vezes o valor original, em uma célula de análise de 1,5 de espessura.

3) O metal Ti, forma um complexo com  $\text{H}_2\text{O}_2$  (água oxigenada) que pode ser utilizada em análise colorimetro desse metal. A cor de uma solução desconhecida de Ti em  $\text{H}_2\text{O}_2$  foi comparada com uma solução de 25 ppm em Ti. Observou-se que as cores foram idênticas, quando o padrão de 25 ppm foi colocado em uma célula de 21,2 mm de espessura e a solução desconhecida em uma célula 29,2 mm. Calcule a concentração desconhecida de Ti.

4) A substancia presente em diversos seres vivos, NADH, é muito importante para o metabolismo de  $\text{O}_2$ . Essa substancia tem o máximo de absorção em 340nm. Utilizando a Tabela:

| NADH<br>unid/L | leitura | abs      |
|----------------|---------|----------|
| 0,1            | 2,24    | 0,009839 |
| 0,2            | 4,52    | 0,020088 |
| 0,3            | 6,63    | 0,029793 |
| 0,4            | 9,01    | 0,041006 |
| 0,5            | 10,94   | 0,050317 |
| 0,6            | 13,71   | 0,06404  |
| 0,7            | 15,49   | 0,073092 |
| 0,8            | 17,91   | 0,08571  |

a) Construa a curva de trabalho para o NADH

b) Encontre através da regressão linear a equação de Beer

c) Calcule o valor de  $\epsilon$  fazendo as seguintes considerações:

- leitura % absorvido - célula tem 1 cm

$$Ab_s = [ 2 - \log (100 - \text{leitura}) ]$$

# Espectroscopia no Infravermelho

# Espectroscopia no Infravermelho

## Introdução

- A interação da radiação com a matéria pode levar ao seu redirecionamento e/ou a transições entre os níveis de energia dos átomos e moléculas.

## Espectroscopia no Infravermelho

- Uma transição proveniente de um nível de energia mais alto para um nível mais baixo:
- **Emissão** se a energia é transferida para o campo de radiação, ou **decaimento** não radioativo se nenhuma radiação é emitida.
- Uma transição de um nível mais baixo para um nível mais alto com transferência de energia do campo de radiação para o átomo ou molécula é chamada de **absorção**.

## Espectroscopia no Infravermelho

- O resultado da interação da radiação com a matéria depende diretamente da energia incidente, associada ao comprimento de onda da radiação eletromagnética.
- $$E = h \nu \quad (7.10)$$
- Onde: E, representa energia da radiação incidente, h é a constante de Planck e  $\nu$ , a frequência da radiação.

## Espectroscopia no Infravermelho

- O comprimento de onda ( $\lambda$ ) e a frequência ( $\nu$ ) estão relacionados através da velocidade de propagação da luz ( $c$ ) no meio, conforme mostrado na Equação.
- $$c = \lambda \cdot \nu; \quad (7.11)$$

# Espectroscopia no Infravermelho

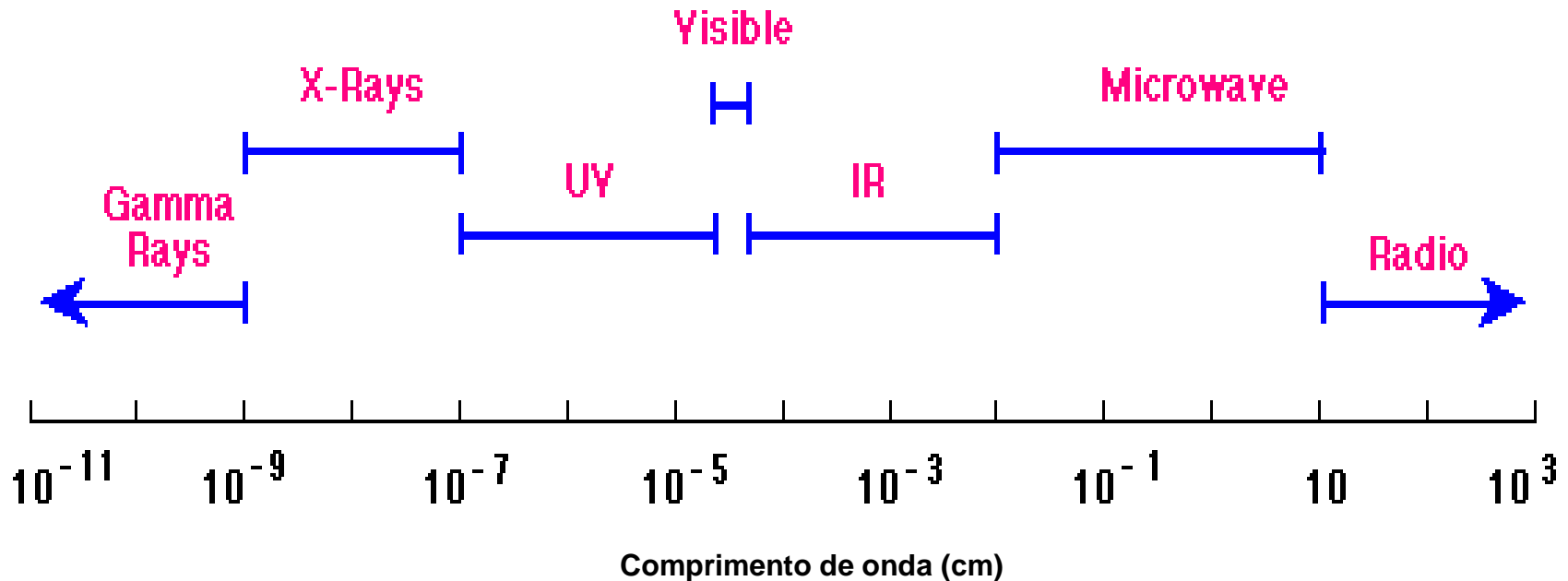


Figura.7.65. Espectro eletromagnético indicando a região do infravermelho

# Espectroscopia no Infravermelho

Tabela.7.2. Regiões do espectro de infravermelho.

| Região         | Comprimento de onda ( $\mu\text{m}$ ) | Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ) | Frequência (Hz)                             |
|----------------|---------------------------------------|-------------------------------------|---|
| próximo        | 0,78 a 2,5                            | 12800 a 4000                        | $3,8 \times 10^{14}$ a $1,2 \times 10^{14}$ |
| médio          | 2,5 a 50                              | 4000 a 200                          | $1,2 \times 10^{14}$ a $6,0 \times 10^{12}$ |
| distante       | 50 a 1000                             | 200 a 10                            | $6,0 \times 10^{12}$ a $3,0 \times 10^{11}$ |
| mais utilizado | 2,5 a 15                              | 4000 a 670                          | $1,2 \times 10^{14}$ a $2,0 \times 10^{13}$ |

### 7.3.3.1.1. Fontes de radiação na faixa do Infravermelho (IR)

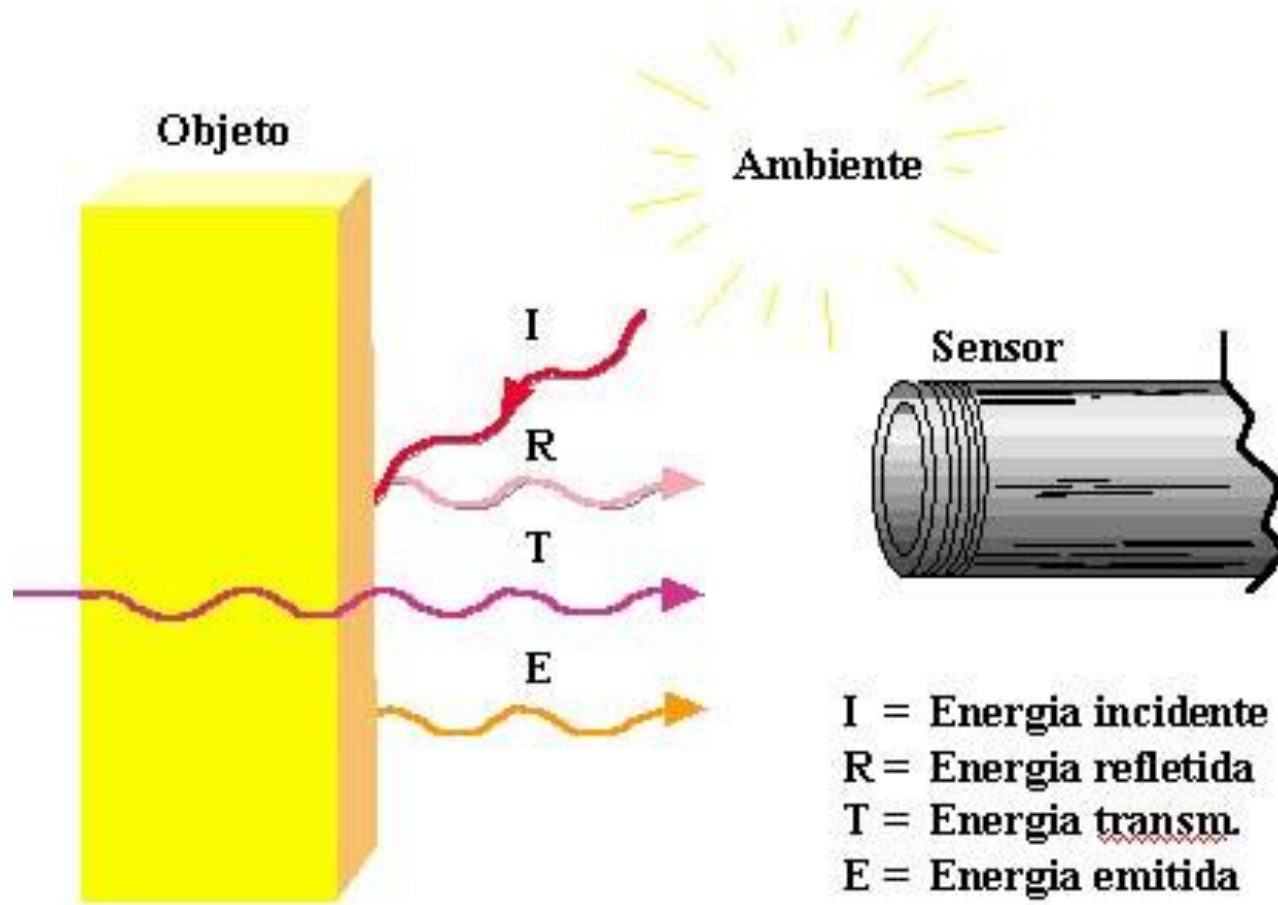


Figura.7.65a. Fontes de Energia do Infravermelho.

### 7.3.3.2. Mudanças de Dipolo Durante Vibrações e Rotações

- Uma molécula deve sofrer uma mudança no momento dipolo, como uma consequência de sua movimentação vibracional ou rotacional, para que ocorra a absorção da radiação no infravermelho.

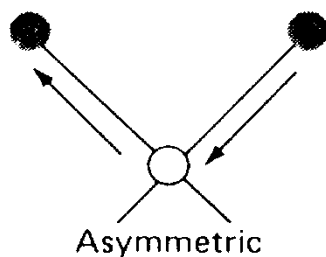
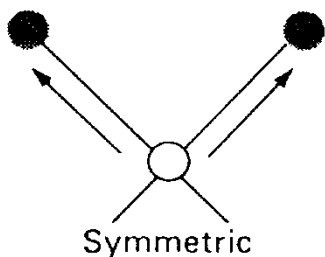
### 7.3.3.3. TRANSIÇÕES ROTACIONAIS

- A energia necessária para provocar uma mudança no nível de rotação é pequena e corresponde a radiações de cerca de  $100 \text{ cm}^{-1}$  ou menores.

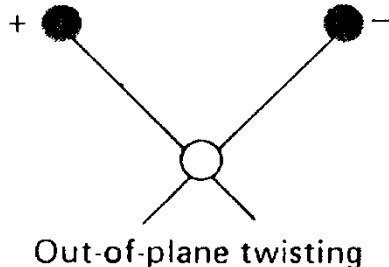
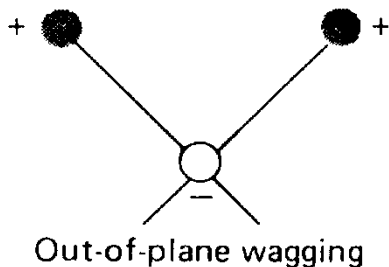
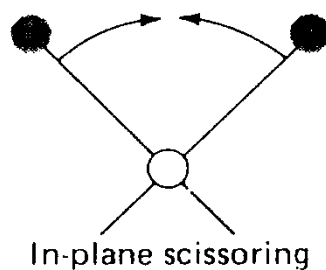
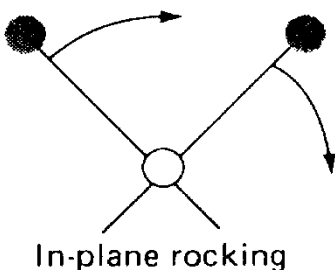
#### 7.3.3.4. TRANSIÇÕES VIBRACIONAIS-ROTACIONAIS

- Os níveis de energia vibracionais também são quantizados e para a maioria das moléculas a diferença de energia entre os estados quânticos corresponde à região do infravermelho médio.

### 7.3.3.5. TIPOS DE VIBRAÇÕES MOLECULARES



(a) vibrações de estiramento



(b) vibrações de dobramento

Figura.7.66. Tipos de vibrações moleculares.  
(Nota: + indica um movimento se aproximando do leitor; - indica um movimento se afastando do leitor).

### 7.3.3.6. MODELO MECÂNICO DE UMA VIBRAÇÃO DE ESTIRAMENTO EM UMA MOLÉCULA DIATÔMICA

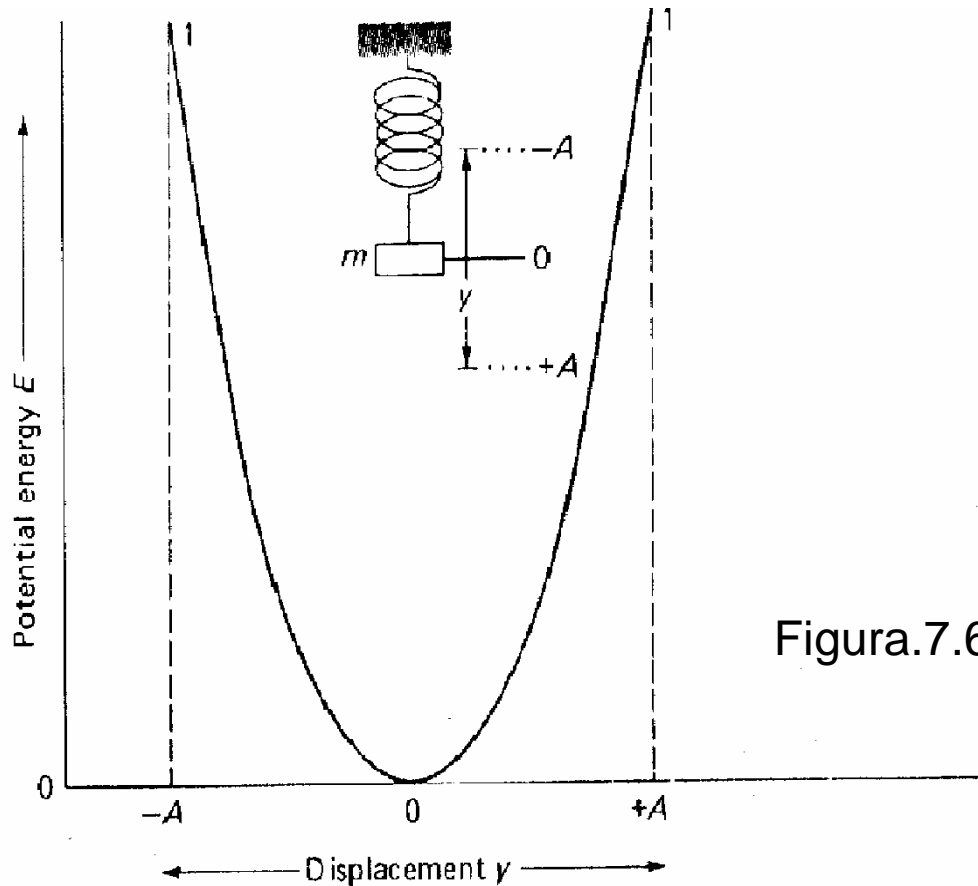


Figura.7.67a. Diagrama de energia potencial.

(a)

## Espectroscopia no Infravermelho

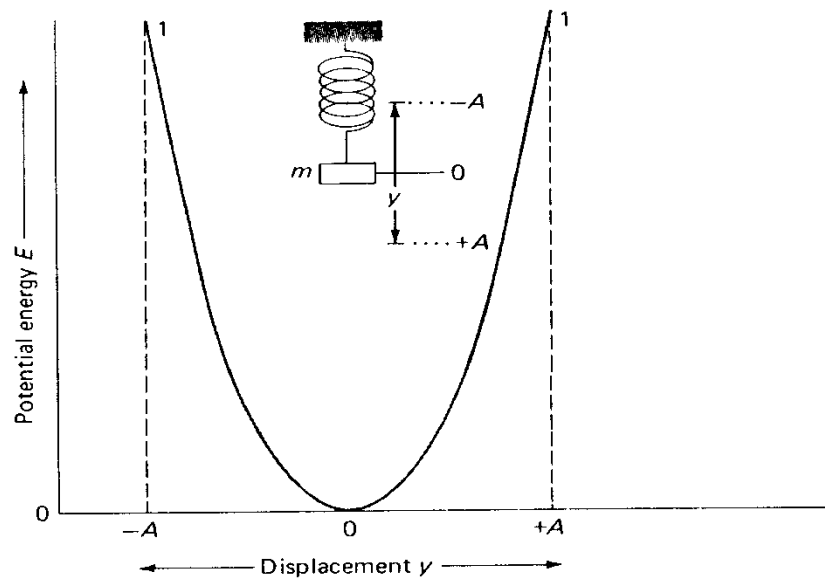
- Considerando a vibração de uma massa presa a uma mola que está suspensa a partir de um objeto imóvel, a força restauradora,  $F$ , é proporcional à distância,  $y$ , em relação à posição de equilíbrio (Equação 7.12, Lei de Hooke). Isto é,

$$F = -ky \quad (7.12)$$

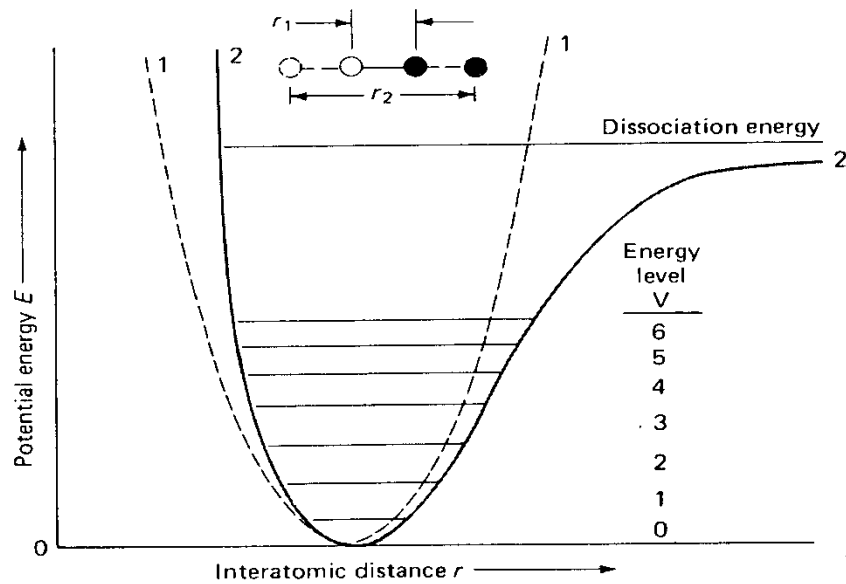
### 7.3.3.6.1. Energia Potencial de um Oscilador Harmônico

- A energia potencial é definida pela Equação.7.13:

$$E = \frac{1}{2} ky^2 ; \quad (7.13)$$



(a)



(b)

Figura.7.67. Diagramas de energia potencial.  
 Curva (a): oscilador harmônico;  
 Curva.(b): oscilador anarmônico.

### 7.3.3.7.1. Espectroscopia no Infravermelho por Reflexão Interna

- Espectroscopia de reflexão interna é uma técnica para obtenção de espectros de infravermelho de amostras que são difíceis de se lidar, tais como sólidos de solubilidade limitada, filmes, fios, pastas, adesivos e pós.

# Espectroscopia no Infravermelho

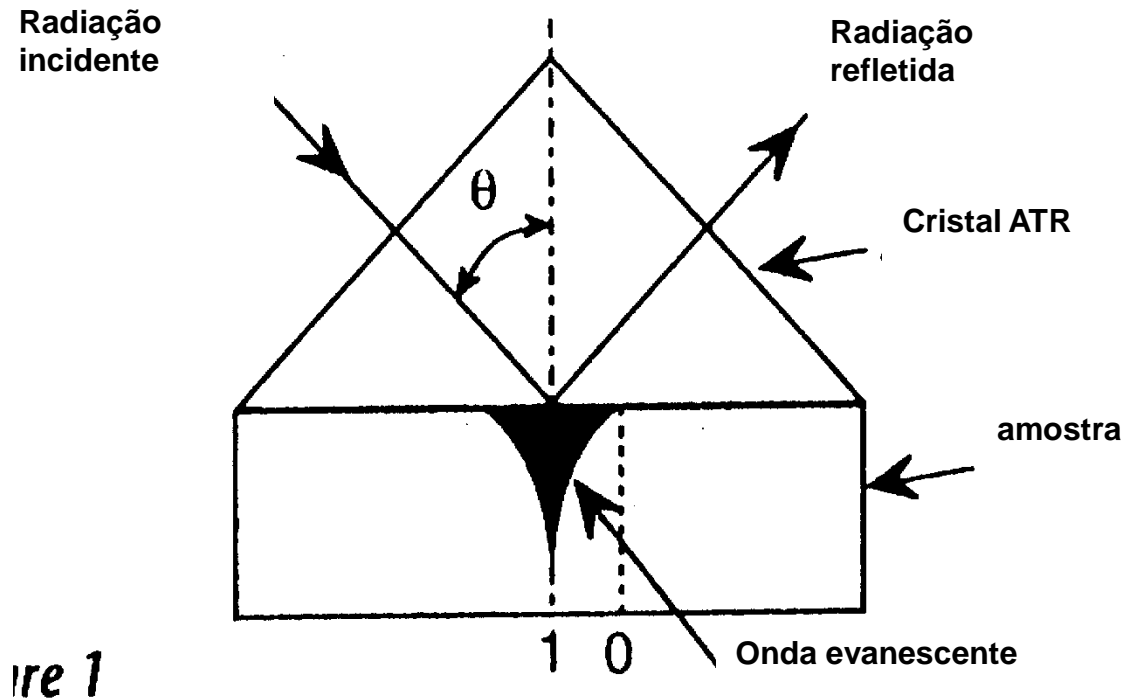


Figura.7.68 - Aparato de ATR.

# Espectroscopia no Infravermelho

## 7.3.3.7.2. Espectroscopia no Infravermelho por Refletância Difusa

- A espectroscopia de refletância difusa por transformada de Fourier (*DRIFTS*) oferece vantagens:

# Espectroscopia no Infravermelho

- Análise de amostras sem qualquer (ou com uma mínima) preparação prévia;
- Elevada sensibilidade (até poucos ppm);
- Habilidade de analisar a maioria dos materiais que não refletem, incluindo materiais de elevada opacidade ou materiais fracamente absorventes;
- Habilidade de analisar superfícies irregulares ou recobrimentos, tais como os recobrimentos poliméricos;
- Aplicabilidade para amostras muito grandes, através do uso de acessórios especiais.

# Espectroscopia no Infravermelho

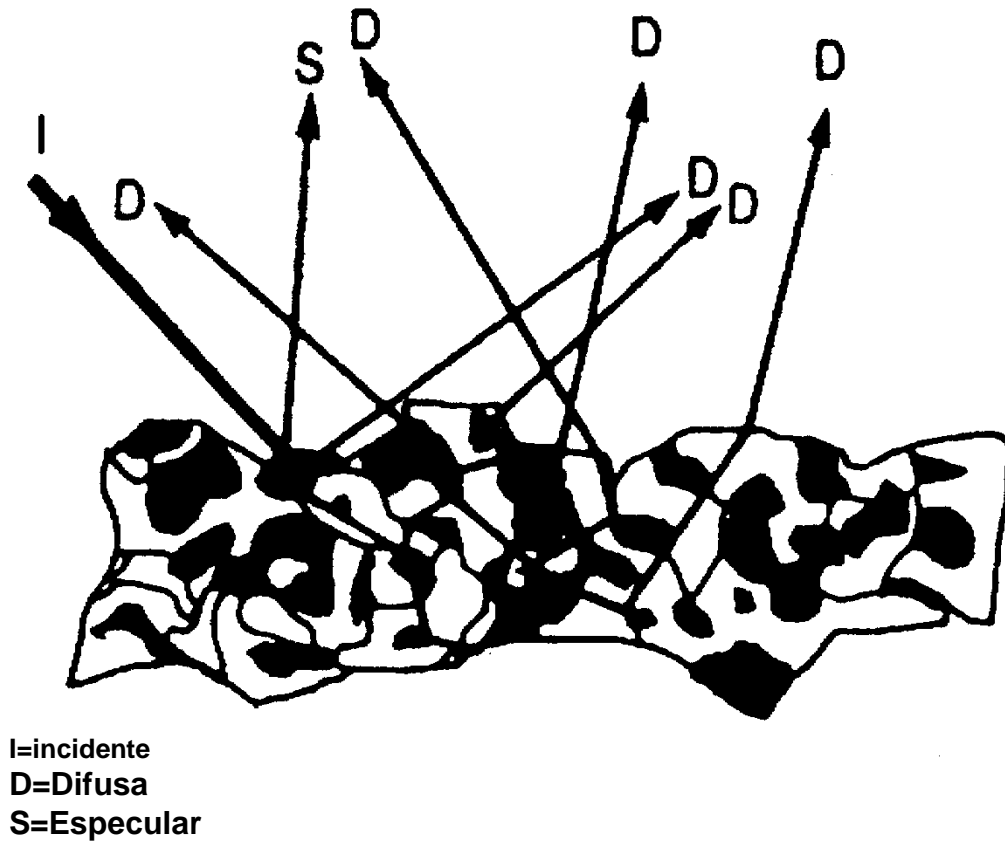


Figura.7.69. Esquema da reflexão difusa.

# Espectroscopia no Infravermelho

## Reflexão especular

- A técnica de reflexão especular coleta apenas aquela radiação refletida a partir da superfície frontal da amostra.

# Espectroscopia no Infravermelho

## 7.3.3.8. As vantagens do FT - IR (Transformada de Fourier)

- Espectrômetros de infravermelho operando com interferômetros (FT-IR)
- O FT-IR analisa um espectro inteiro no mesmo intervalo de tempo de que um IR convencional demoraria em analisar um simples elemento espectral.

# Espectroscopia no Infravermelho

## Aplicações de espectroscopia de infravermelho

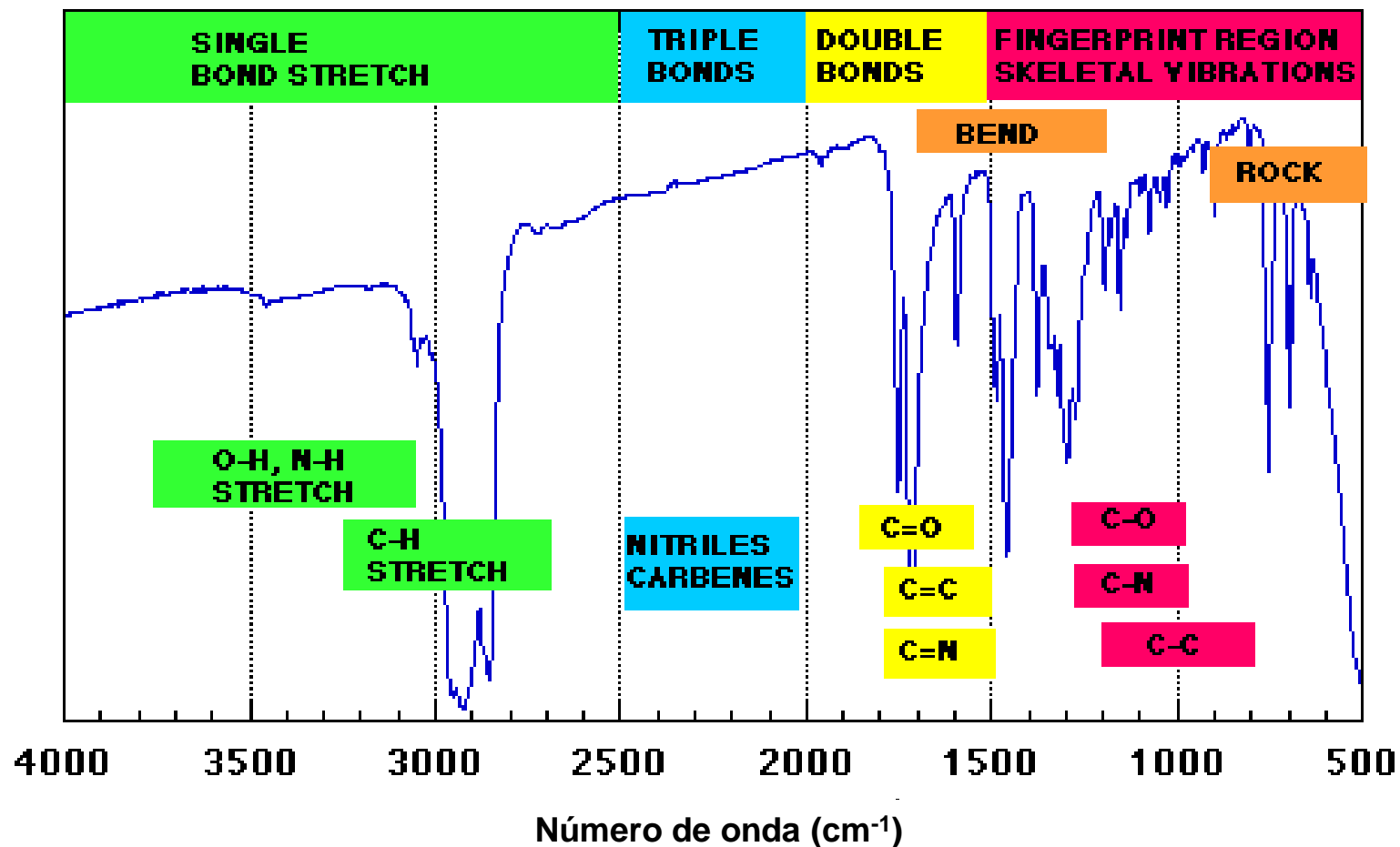


Figura.7.70. Espectro representativo de grupos funcionais orgânicos ativos no infravermelho.

# Espectroscopia no Infravermelho

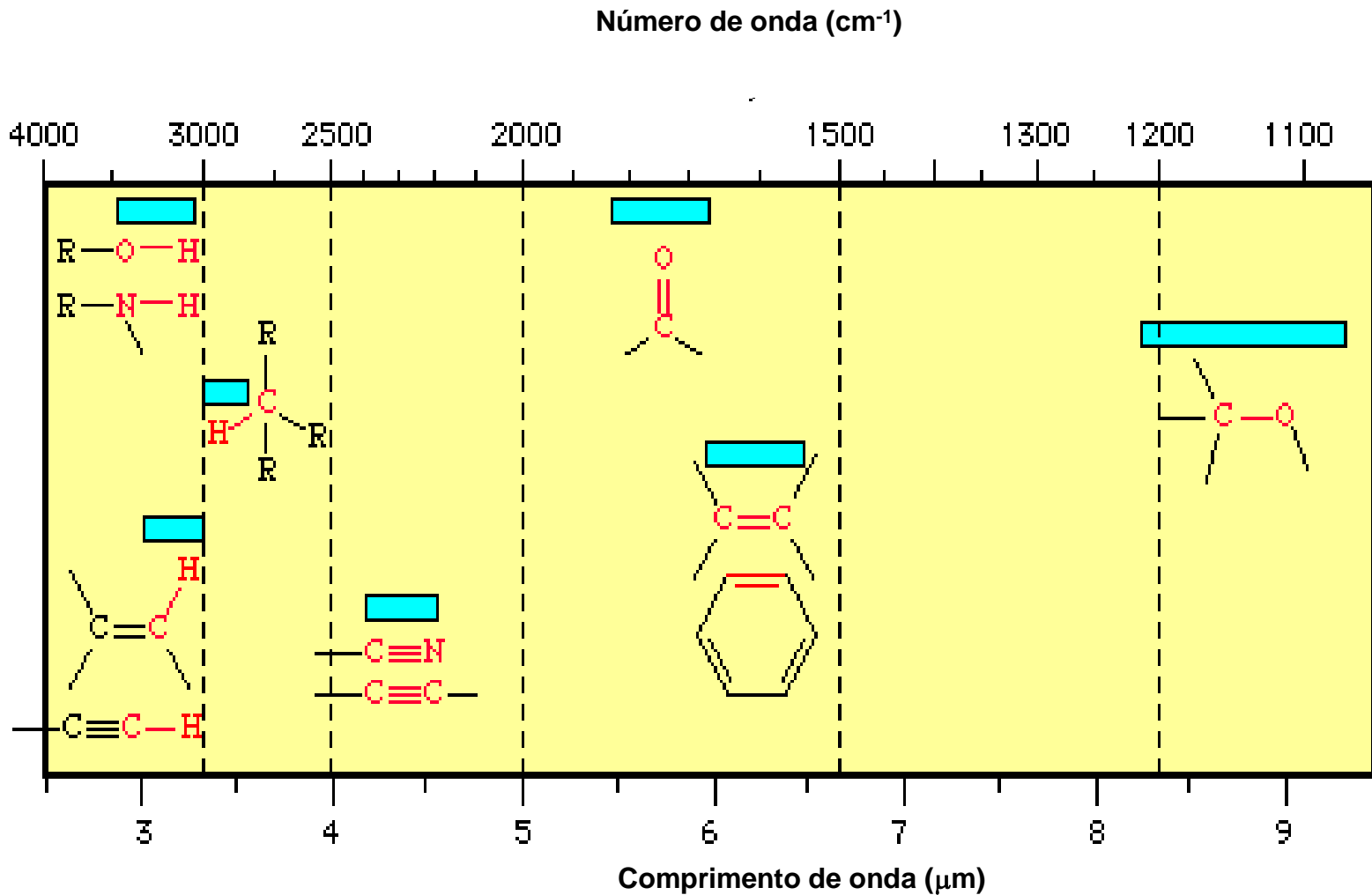
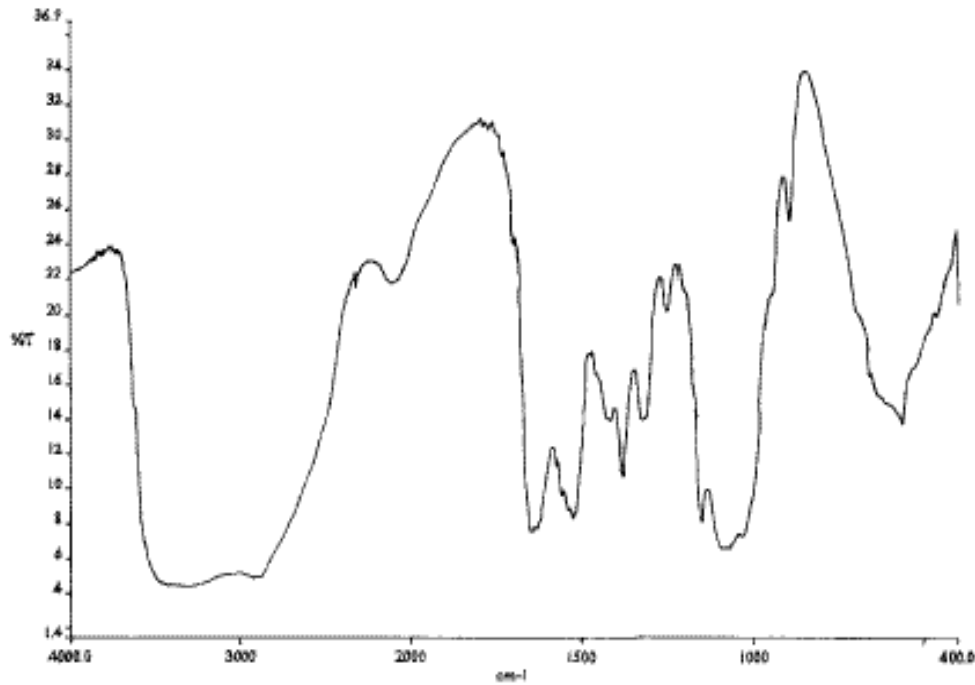
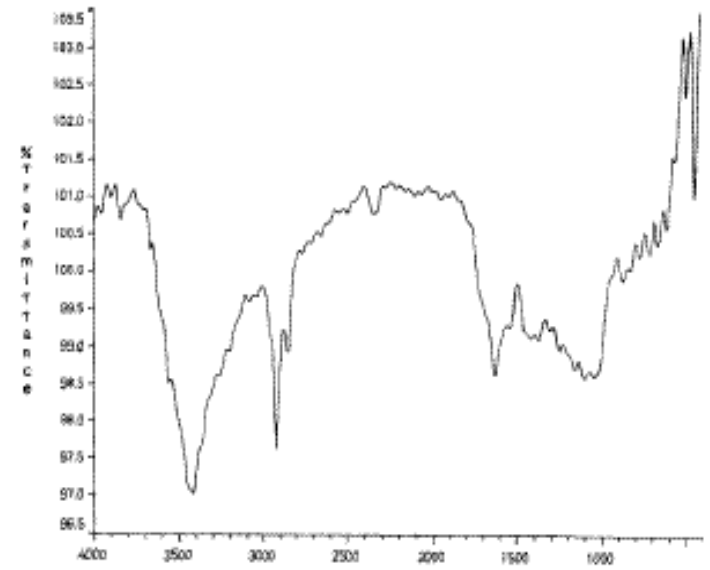


Figura.7.71. Faixa de energia de grupos funcionais orgânicos ativos no infravermelho.

# Espectroscopia no Infravermelho



(a)



(b)

Figura.7.72. Biomateriais: (a) carboidrato; (b) gelatina

# Espectroscopia no Infravermelho

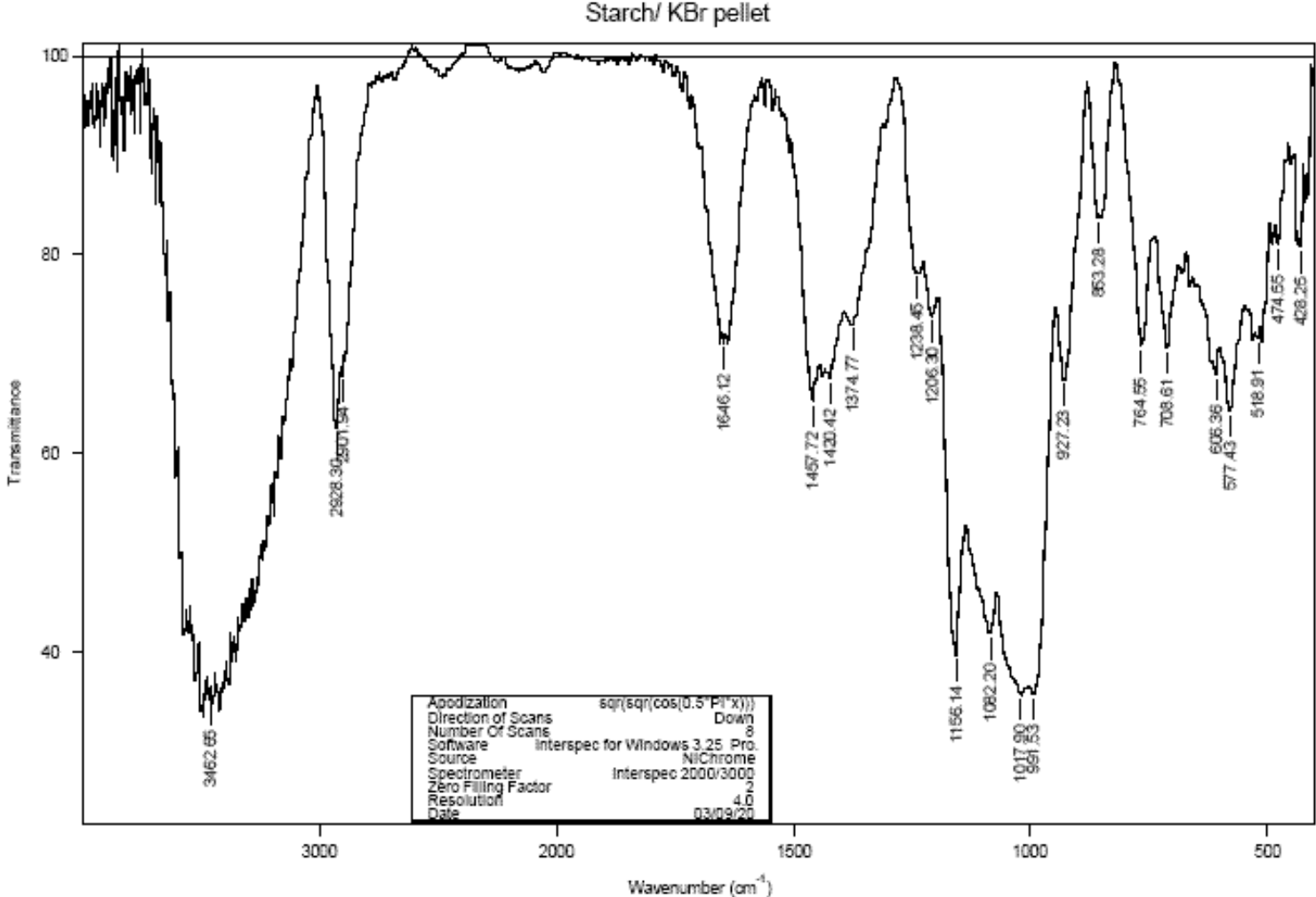


Figura.7.73. Biomateriais: Espectro do amido (carboidrato)

# Espectroscopia no Infravermelho

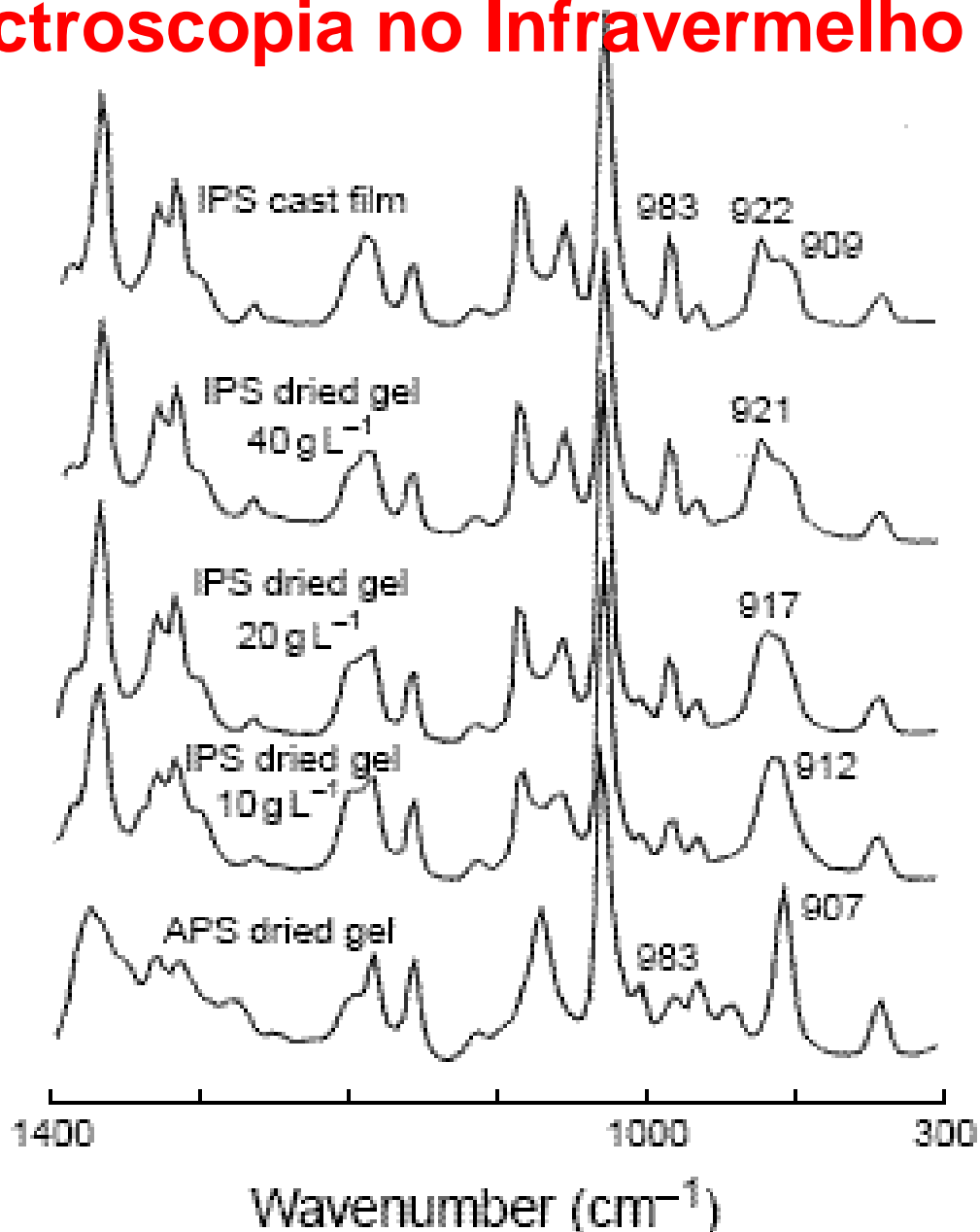


Figura.7.74. Biomateriais: evolução microestrutural de um polímero (poliestireno)

# Espectroscopia no Infravermelho

Polyamide/ KBr pellet

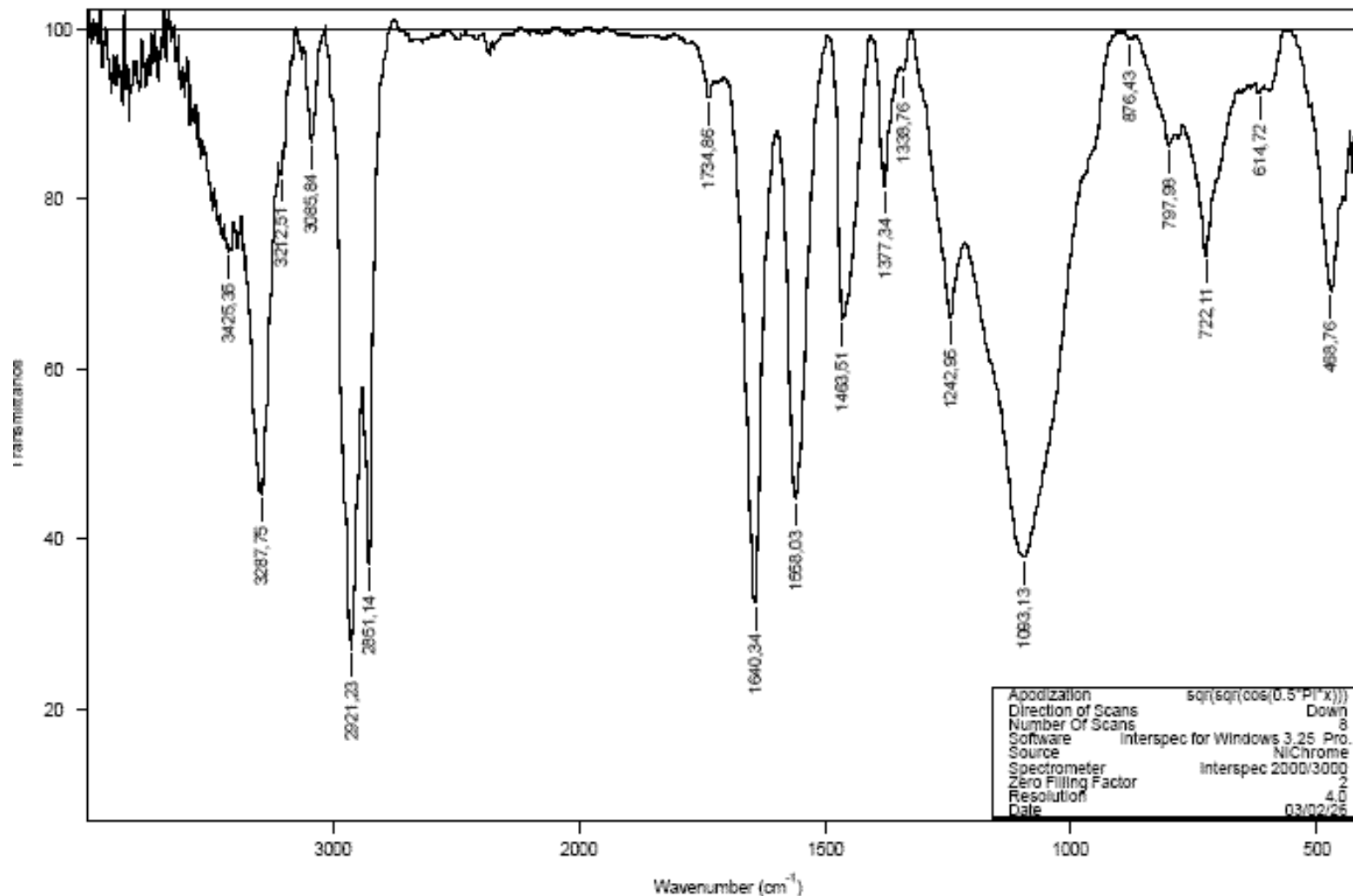


Figura.7.75. Espectro de polímero (poliamida).



---

# ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

Dra. Alexandra A P Mansur

Maio/2011

# Espectroscopia no Infravermelho

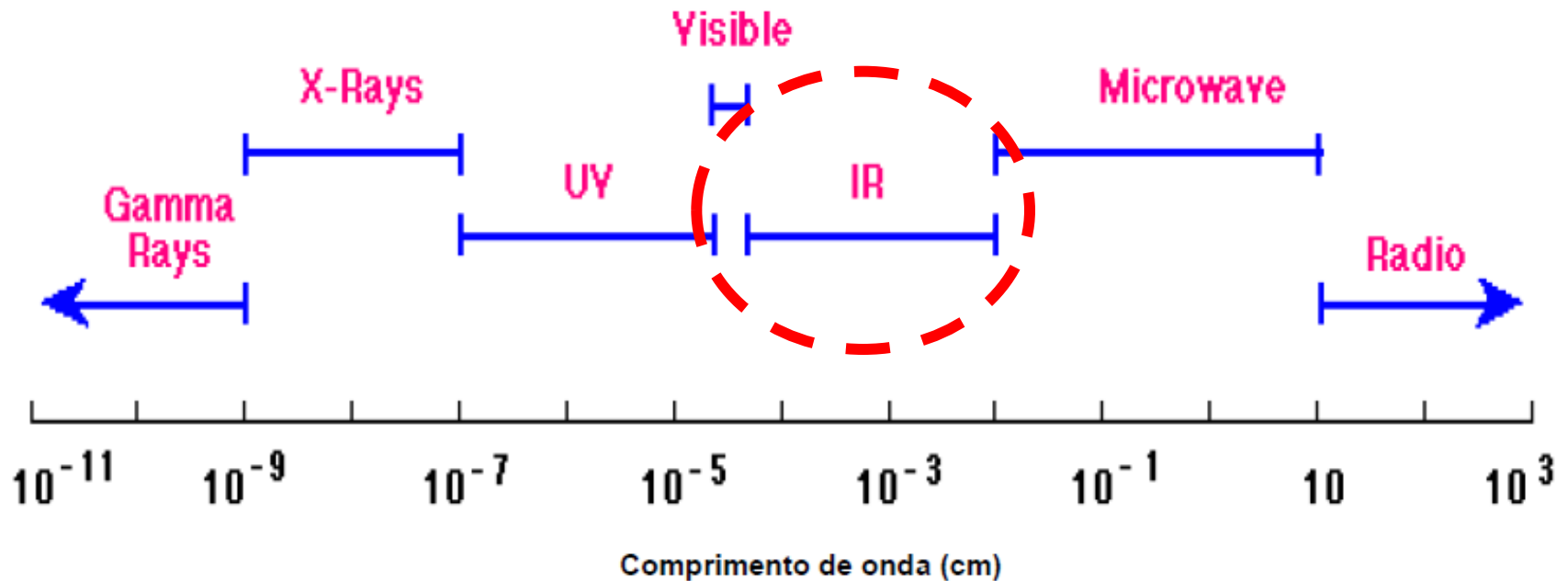


Figura.7.65. Espectro eletromagnético indicando a região do infravermelho

A interação da radiação com a matéria pode levar ao seu redirecionamento e/ou a transições entre os níveis de energia dos átomos e moléculas.

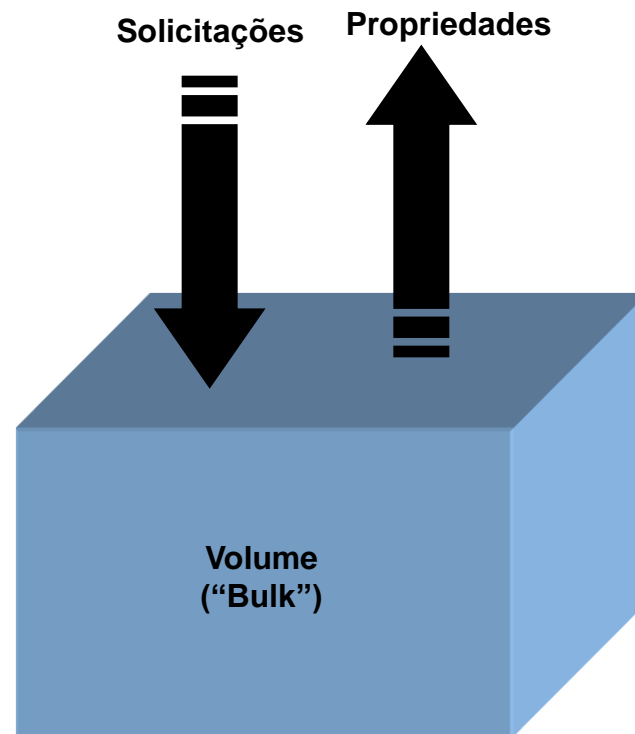
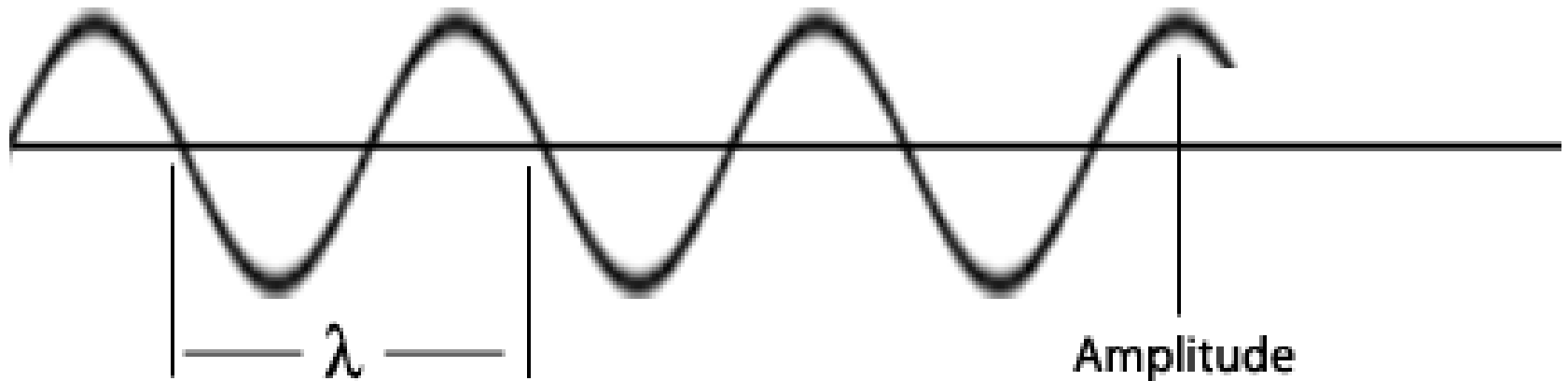


Diagrama representativo da caracterização de um material

# Radiação eletromagnética



**Período = tempo de uma oscilação completa (tempo, s)**

**Frequência ( $\nu$ ) = 1/Período (1/tempo, 1/s = Htz)**

**Número de onda = número de ondas por cm**

**Número de onda =  $1/\lambda$  (comprimento<sup>-1</sup>, cm<sup>-1</sup>)**

**Diagrama esquemático de uma onda eletromagnética**

- A relação da velocidade de propagação da onda ( $c$ ) com sua frequência de oscilação ( $\nu$ ) e o comprimento de onda ( $\lambda$ ) é dado por:

$$c = \lambda \cdot \nu$$

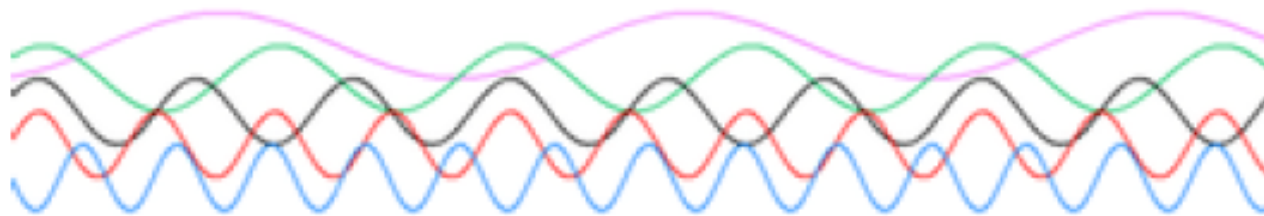
$$c = 3 \times 10^8 \text{ m/s (radiação no vácuo)}$$

- A energia de uma radiação ( $E$ ), está relacionada com a frequência de vibração ( $\nu$ ) e a constante de Planck ( $h$ ):

$$E = h \cdot \nu = h \cdot c / \lambda$$

$$h = 4,13566743 \times 10^{-15} \text{ eV.s}$$

# Espectroscopia no Infravermelho



$\downarrow E \quad \downarrow \nu \quad \uparrow \lambda$

$\uparrow E \quad \uparrow \nu \quad \downarrow \lambda$

Menor energia  
Menor frequência



Maior comprimento de onda



Menor número de onda

Maior energia  
Maior frequência  
(número de ondas)



Menor comprimento da onda



Maior número de onda

# Espectroscopia no Infravermelho

Tabela.7.2. Regiões do espectro de infravermelho.

| Região         | Comprimento de onda ( $\mu\text{m}$ ) | Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ) | Frequência (Hz)                             |
|----------------|---------------------------------------|-------------------------------------|---|
| próximo        | 0,78 a 2,5                            | 12800 a 4000                        | $3,8 \times 10^{14}$ a $1,2 \times 10^{14}$ |
| médio          | 2,5 a 50                              | 4000 a 200                          | $1,2 \times 10^{14}$ a $6,0 \times 10^{12}$ |
| distante       | 50 a 1000                             | 200 a 10                            | $6,0 \times 10^{12}$ a $3,0 \times 10^{11}$ |
| mais utilizado | 2,5 a 15                              | 4000 a 670                          | $1,2 \times 10^{14}$ a $2,0 \times 10^{13}$ |

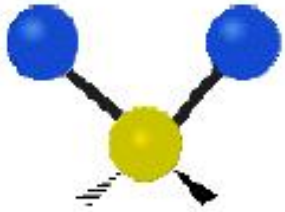
# Espectroscopia no Infravermelho

| FAIXA                | ENERGIA (eV) | EFEITO NA MATÉRIA                |
|----------------------|--------------|----------------------------------|
| Distante             | 0,001-0,02   | Rotações                         |
| Médio ou Fundamental | 0,5-0,02     | Rotações e Vibrações             |
| Próximo              | 1,6-0,5      | Múltiplos da energia vibracional |
| Mais utilizada       | 0,5-0,08     | Vibrações                        |

**A espectroscopia na região do infravermelho estuda transições entre os níveis energéticos da rotação e vibração molecular**

# Espectroscopia no Infravermelho

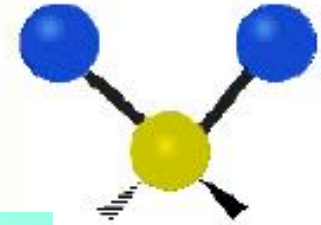
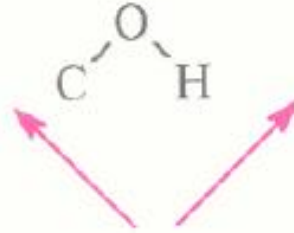
## MODOS DE VIBRAÇÃO



**ESTIRAMENTO**

(deformação axial)

Mudança na distância interatômica ao longo do eixo

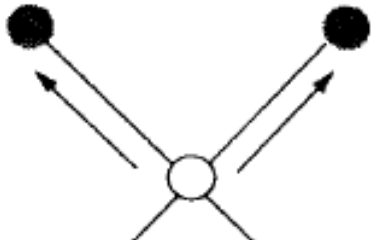


**DEFORMAÇÃO OU DOBRAMENTO**

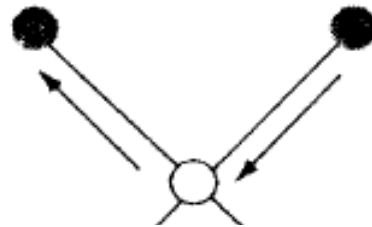
(deformação angular)

Mudança no ângulo entre duas ligações

# Espectroscopia no Infravermelho

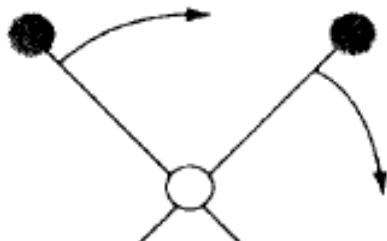


Simétrica ( $v_s$ )

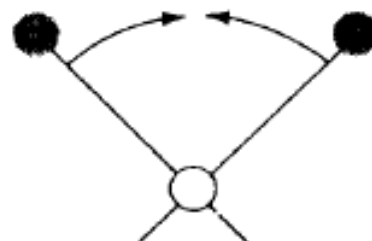


Assimétrica ( $v_{as}$ )

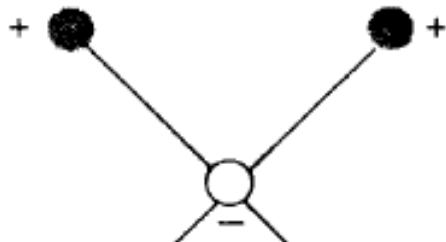
(a) vibrações de estiramento



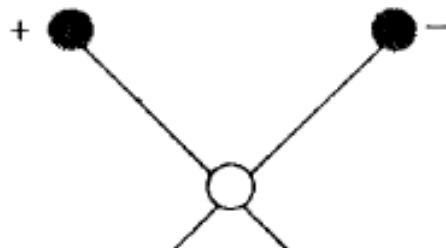
Balanço no plano ( $\rho$ )  
“rocking”



Tesoura no plano ( $\delta$ )  
“scissor”



Abano fora do plano ( $\pi, \omega$ )



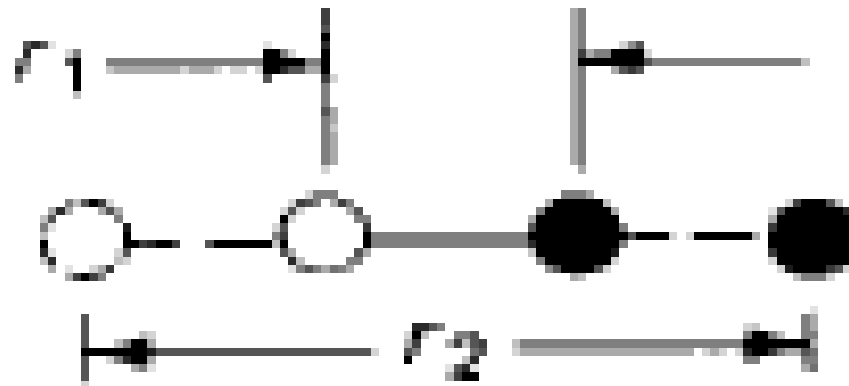
Torção fora do plano ( $\tau$ )

“wagging” (b) vibrações de dobramento “twisting”

Figura.7.66. Tipos de vibrações moleculares.  
(Nota: + indica um movimento se aproximando do leitor; - indica um movimento se afastando do leitor).

# Espectroscopia no Infravermelho

- Quando uma molécula absorve a radiação infravermelha, passa para um estado de energia excitado.



# Espectroscopia no Infravermelho

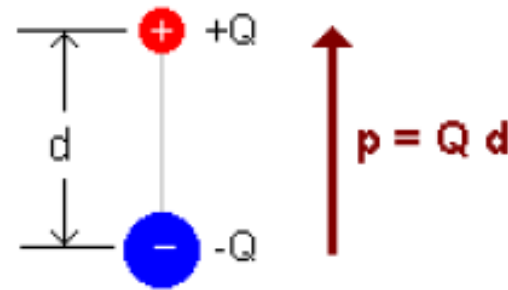
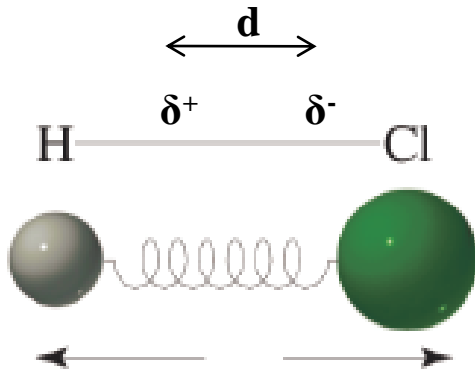
- Nem toda molécula absorve no infravermelho.
- Ligações químicas simétricas não absorvem no infravermelho ( $H_2$ ,  $Cl_2$ ,



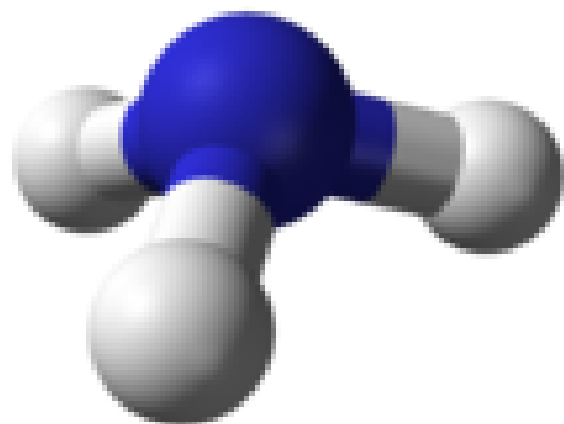
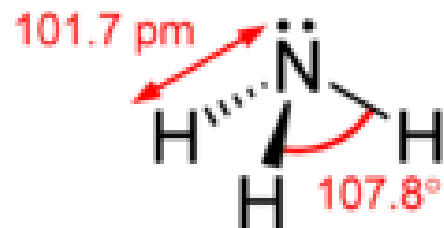
Sempre tem dipolo igual a zero e não absorve luz infravermelha

# Espectroscopia no Infravermelho

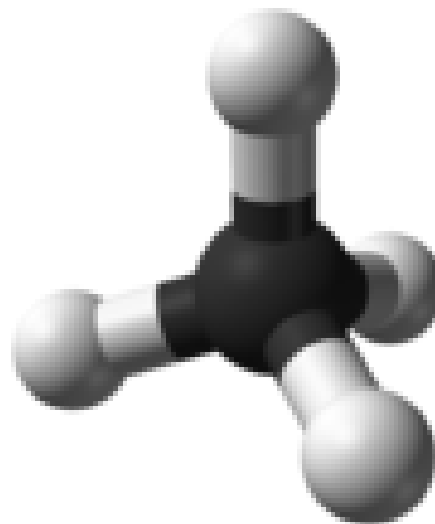
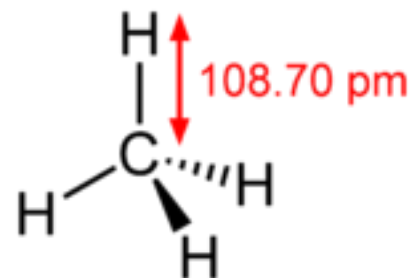
- Somente ligações químicas que apresentam momento dipolar resultante diferente de zero irão apresentar absorção no infravermelho.



# Espectroscopia no Infravermelho



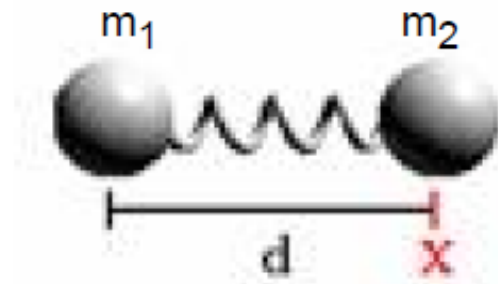
Amônia – Molécula polar



Metano – Molécula apolar

# Espectroscopia no Infravermelho

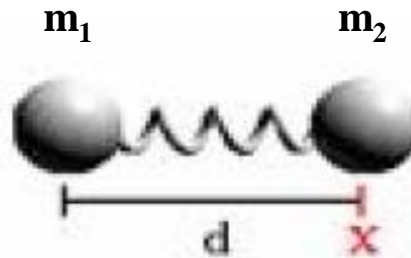
- A absorção se dá quando a energia da radiação infravermelha tem a mesma frequência que a vibração da ligação.



Modelo de uma molécula simples

Uma molécula diatômica pode ser modelada como uma mola, com força constante  $k$  ligada a duas bolas de massa  $m$

# Espectroscopia no Infravermelho



- A frequência da vibração  $\nu$  é relacionada a constante de força  $k$  e a massa  $m$  pela equação:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

↑ constante de força ( $k$ ) resulta ↑ frequência ( $\nu$ )

↓  $k$  resulta ↓  $\nu$

↑  $m$  resulta ↓  $\nu$

# Espectroscopia no Infravermelho

## CONSTANTES DE FORÇA ( k )

Ligação tripla  $\sim 15 \cdot 10^5$   $\equiv$

Ligação dupla  $\sim 10 \cdot 10^5$   $=$

Ligação simples  $\sim 5 \cdot 10^5$   $-$

| Ligação        | k                 |
|----------------|-------------------|
| - C $\equiv$ N | $18 \cdot 10^5$   |
| - C $\equiv$ C | $16 \cdot 10^5$   |
| - N = N -      | $13 \cdot 10^5$   |
| - C = O        | $12 \cdot 10^5$   |
| - C = N -      | $10,5 \cdot 10^5$ |
| - C = C-       | $10 \cdot 10^5$   |
| - O - H        | $7,5 \cdot 10^5$  |
| - N - H        | $6,2 \cdot 10^5$  |
| $\equiv$ C - H | $5,9 \cdot 10^5$  |
| = C - H        | $5,3 \cdot 10^5$  |
| - C - H        | $4,3 \cdot 10^5$  |
| - S - H        | $3,8 \cdot 10^5$  |
| - C - F        | $5,7 \cdot 10^5$  |
| - C - O -      | $5,1 \cdot 10^5$  |
| - C - N -      | $4,7 \cdot 10^5$  |
| - C - C -      | $4,5 \cdot 10^5$  |
| - C - Cl       | $3,5 \cdot 10^5$  |
| - C - Si       | $2,8 \cdot 10^5$  |

Valores médios (em dinas/cm) das constantes de força de estiramento de algumas ligações químicas

# Espectroscopia no Infravermelho

Ligação - C - H

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

$$k = 5 \cdot 10^5 \text{ dinas/cm}$$

$$\mu = m_C \cdot m_H / m_C + m_H = 12 \times 1 / 12 + 1 = 0,923$$

$$\nu = 4,12 \sqrt{5 \cdot 10^5 / 0,923} = 3032 \text{ cm}^{-1} \text{ (calculado)}$$

$$\nu = 3000 \text{ cm}^{-1} \text{ (experimental)}$$

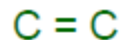
# Espectroscopia no Infravermelho

$$\nu \propto k$$

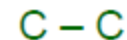
## FREQUÊNCIA DE ACORDO COM k DA LIGAÇÃO



$2150 \text{ cm}^{-1}$



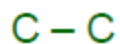
$1650 \text{ cm}^{-1}$



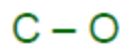
$1200 \text{ cm}^{-1}$

$$\nu \propto 1/m$$

## FREQUÊNCIA DE ACORDO COM A MASSA DOS ÁTOMOS



$1200 \text{ cm}^{-1}$



$1100 \text{ cm}^{-1}$



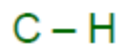
$750 \text{ cm}^{-1}$



$500 \text{ cm}^{-1}$

$$\uparrow \nu$$

## FREQUÊNCIA DE ACORDO COM O MODO DE VIBRAÇÃO



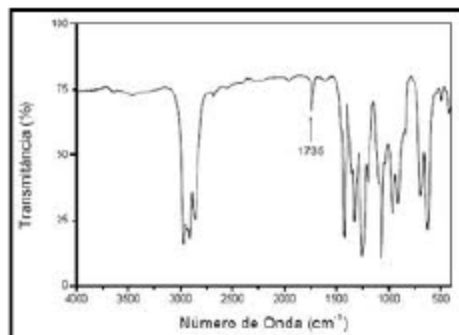
estiramento

$3000 \text{ cm}^{-1}$



deformação

$1340 \text{ cm}^{-1}$



## FREQUÊNCIA DE ACORDO COM A HIBRIDIZAÇÃO



$3300 \text{ cm}^{-1}$



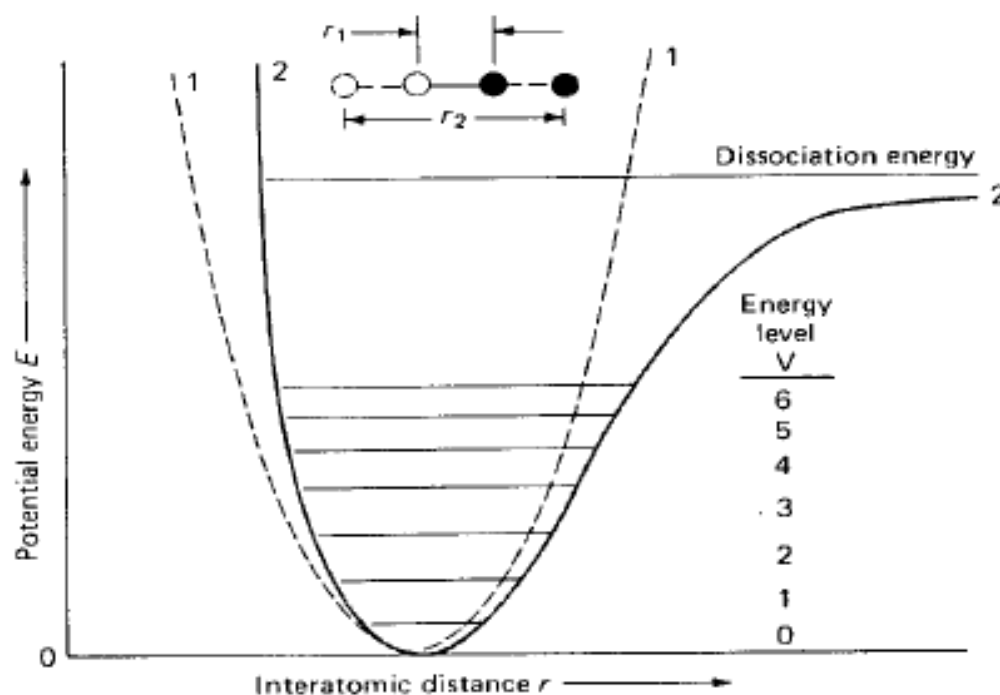
$3100 \text{ cm}^{-1}$



$2900 \text{ cm}^{-1}$

# Espectroscopia no Infravermelho

- Os níveis de energia vibracionais também são quantizados e para a maioria das moléculas a diferença de energia entre os estados quânticos corresponde à região do infravermelho médio.



# Espectroscopia no Infravermelho

U F  G

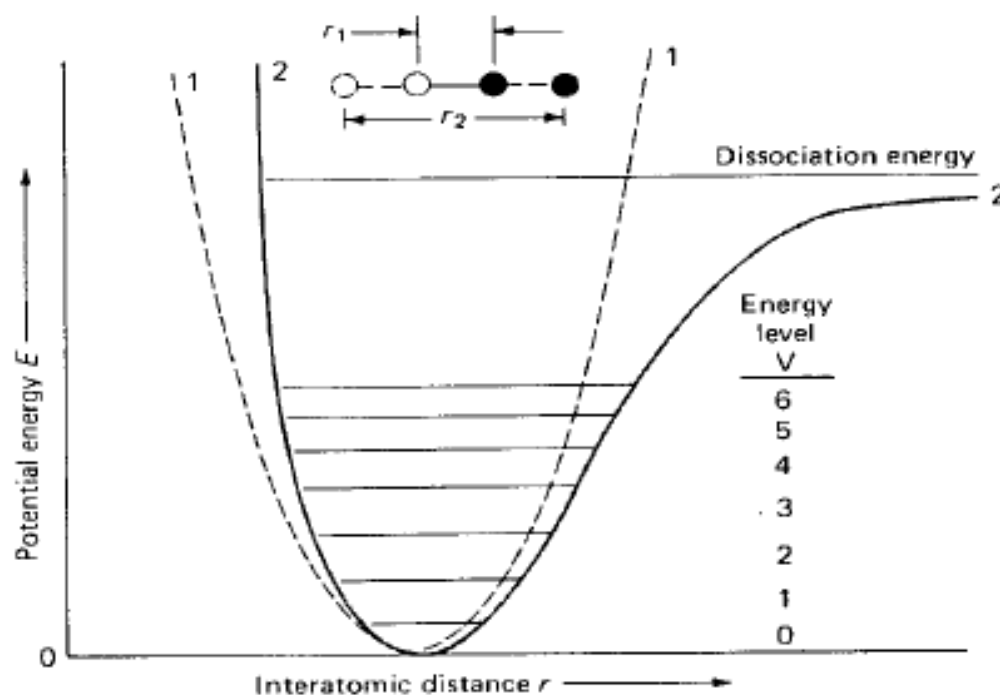
 AS  AT

# Espectroscopia no Infravermelho

- As energias são baixas e as **interações intra e intermoleculares** podem ter uma forte influência no número de onda e intensidade das absorções. Isto implica na **sensibilidade do espectro FIR ao estado físico da substância e conformação de suas moléculas**. Isto é vantajoso para os casos dos polímeros com mesma estrutura química mas com diferentes conformações ou cristalinidade.

# Espectroscopia no Infravermelho

- Os níveis de energia vibracionais também são quantizados e para a maioria das moléculas a diferença de energia entre os estados quânticos corresponde à região do infravermelho médio.

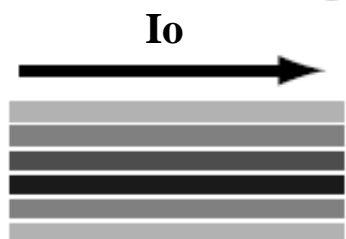


# Espectroscopia no Infravermelho

## The Spectrometer



Source



$I_0$

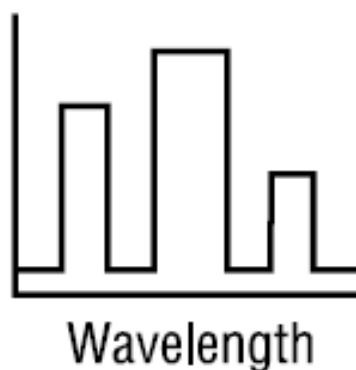
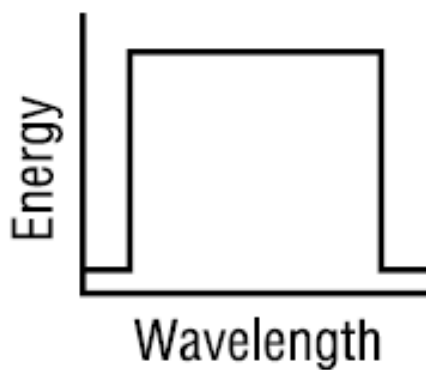
Sample



$I$

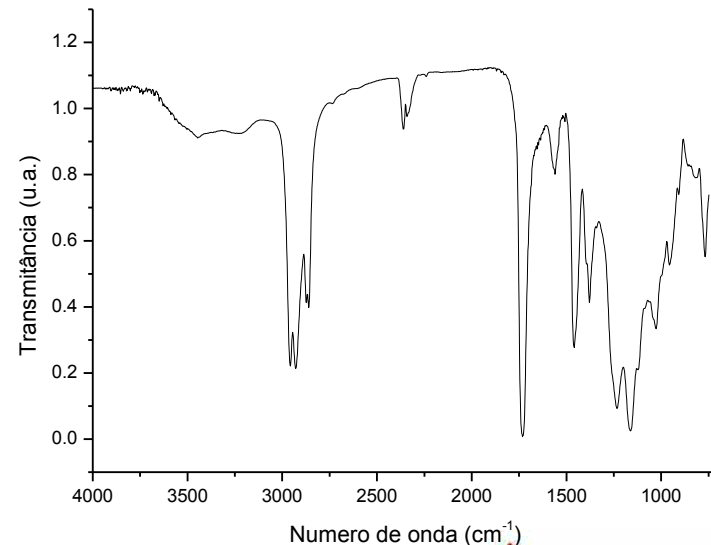
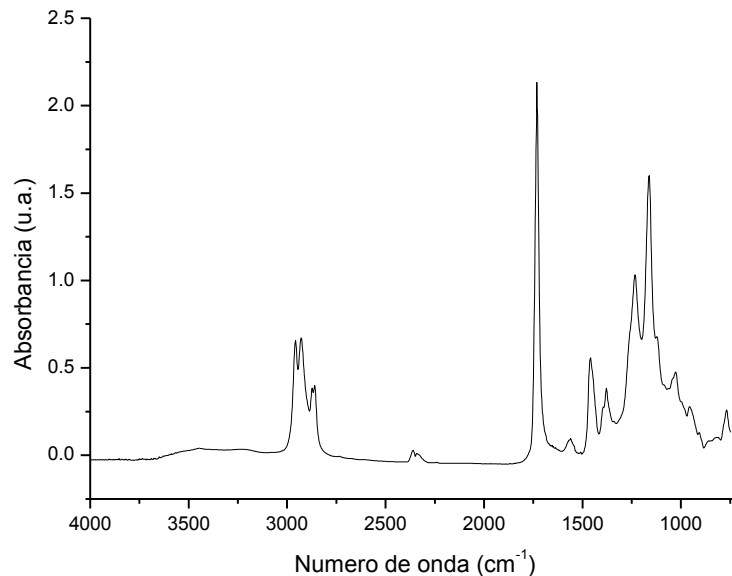


Detector



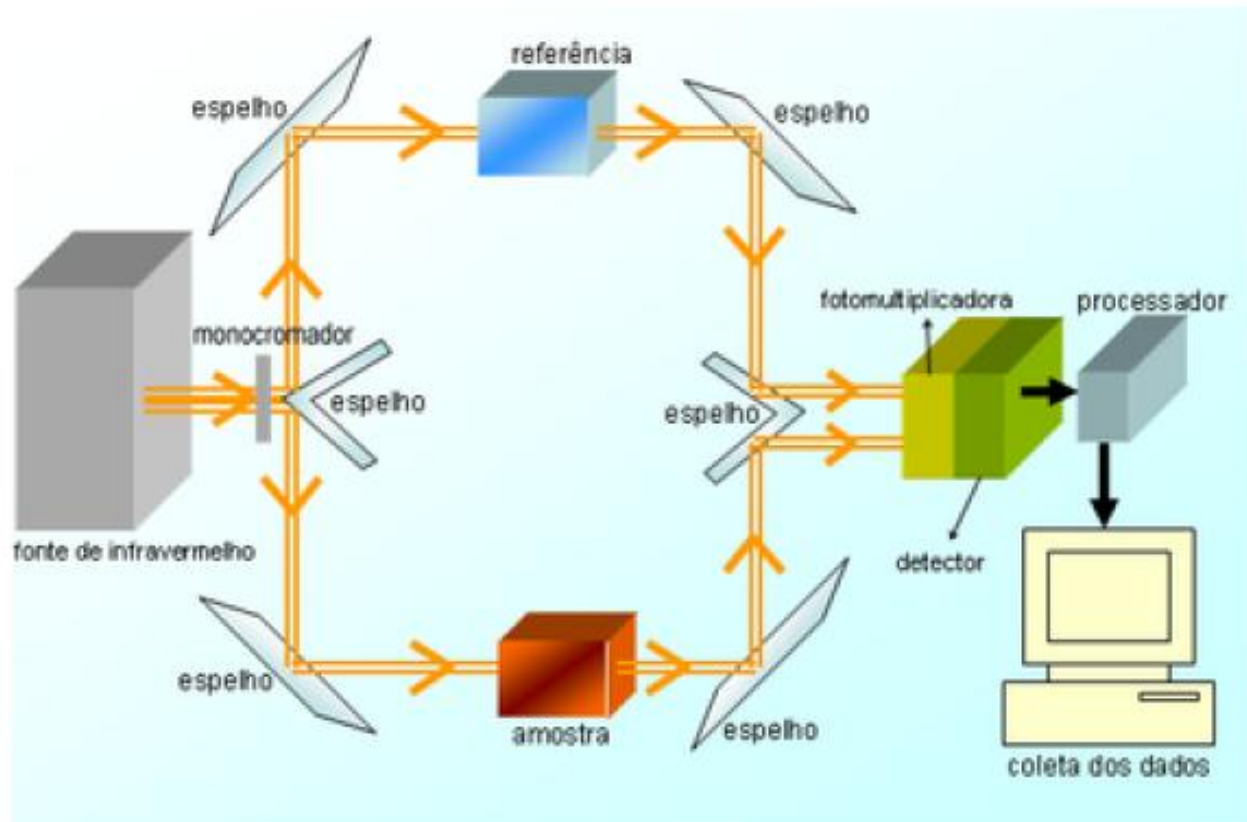
# Espectroscopia no Infravermelho

- $A = -\log T = -\log (I / I_0)$ ; (7.7)
- Sendo, A:absorbância; T: transmitância;  $I_0$ : intensidade da radiação incidente; I: intensidade da radiação transmitida.



# Espectroscopia no Infravermelho

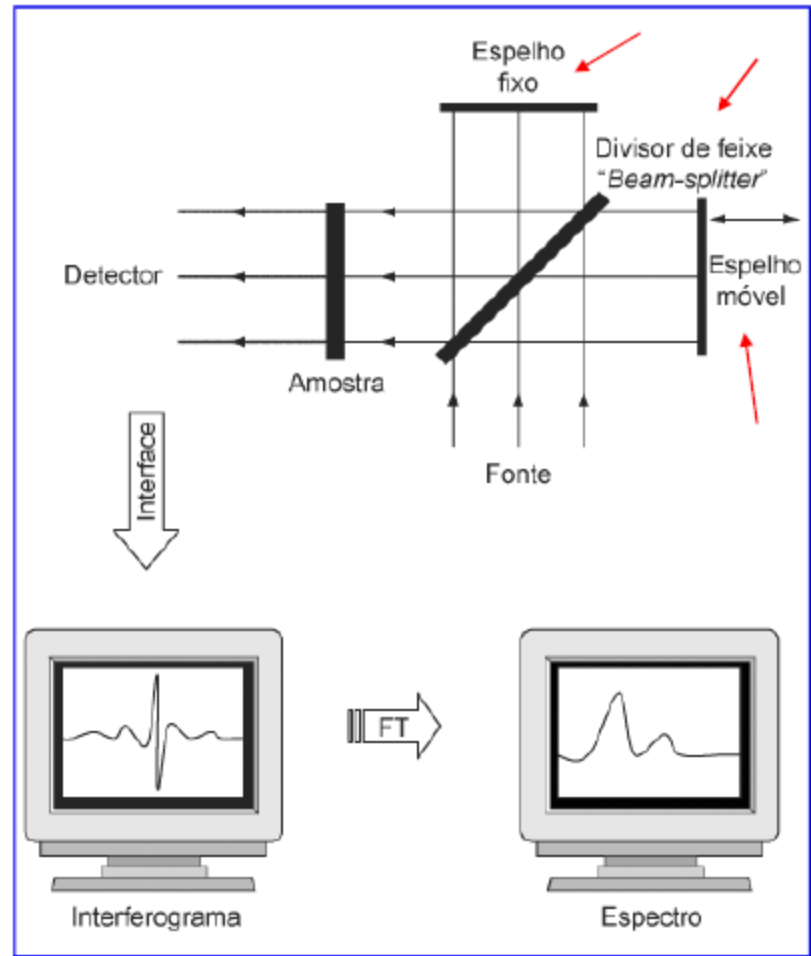
## Espectrofotômetro convencional (dispersivo)



# Espectroscopia no Infravermelho

## Espectrofotômetro com Transformada de Fourier

- 1 - Coleta luz infravermelha em todos comprimentos de onda que é guiada através de um interferômetro.  
Todo o domínio espectral é analisado simultaneamente.
- 2 - Depois de passar pela amostra o sinal medido é um interferograma.
- 3 - Realizando-se uma Transformada de Fourier no sinal, este resulta em um espectro idêntico ao da espectroscopia IV convencional (dispersiva).

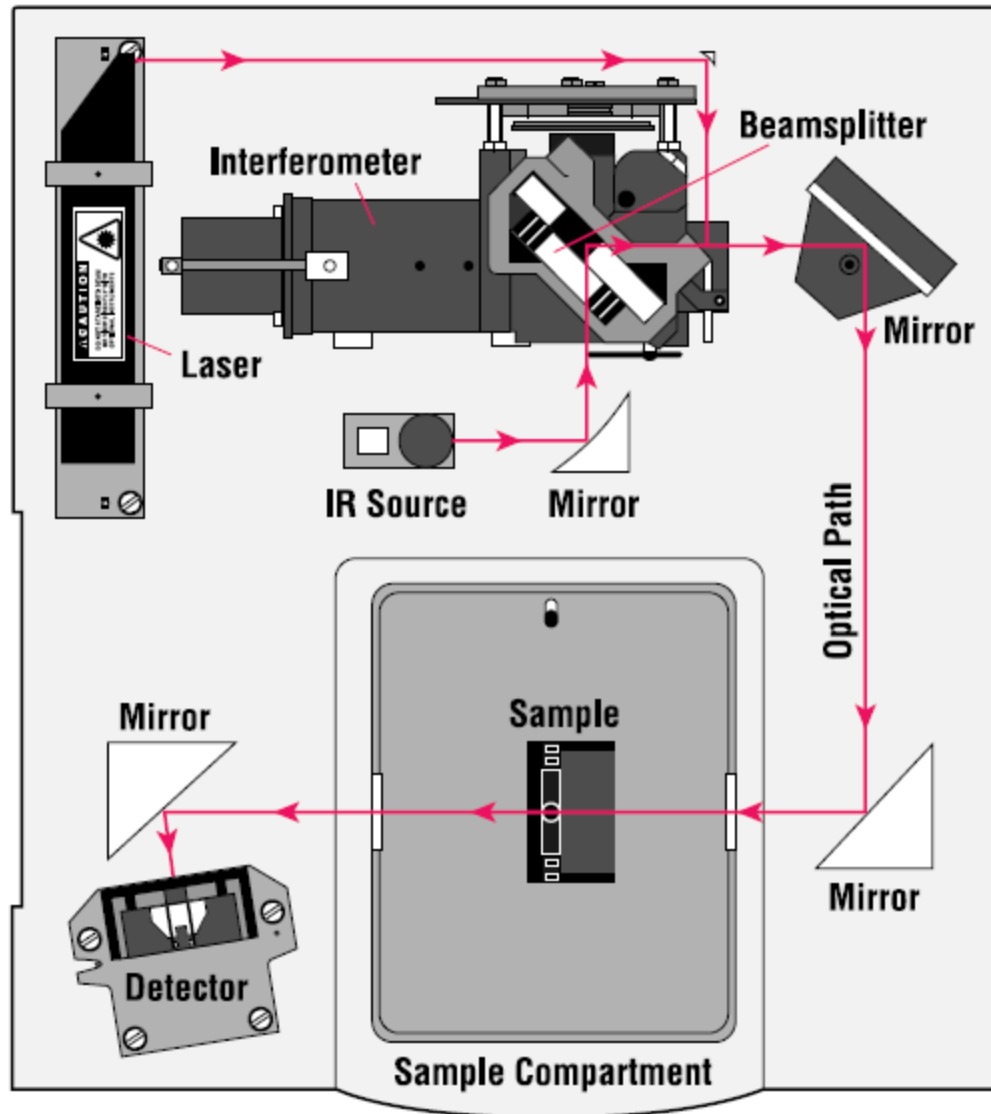


# Espectroscopia no Infravermelho

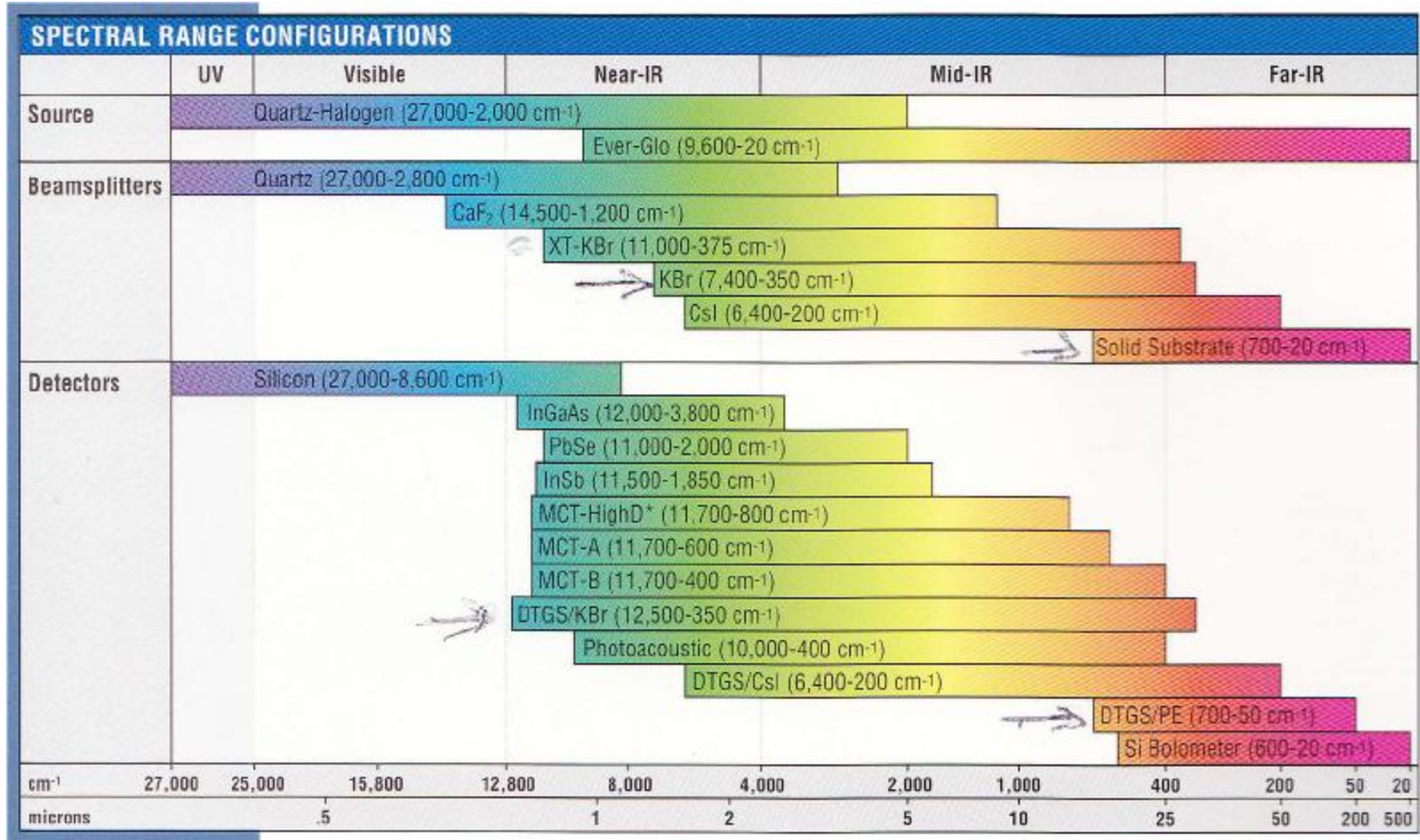
**QUADRO 2** Comparação entre IV dispersivo e FTIR

| <b>Infravermelho dispersivo</b>   | <b>FTIR</b>   |
|---|---|
| Grande número de partes móveis com tolerância mecânica e desgastes associados   | Somente um espelho se movimenta durante o experimento.  |
| Somente pequena fração de frequência é detectada por unidade de tempo. Requer de 10 a 15 minutos para varredura completa de todo o espectro | Todas as frequências são detectadas simultaneamente (vantagem de Fellgett). Fornece um espectro em menos de 1 segundo.    |
| Baixa velocidade de varredura. O instrumento não é adequado para experimentos cinéticos.  | Rápida velocidade de varredura. O sistema interferométrico permite monitoração de experimentos cinéticos.                 |
| Para aumentar a resolução, apenas uma pequena fração do feixe deve passar através das fendas.   | Usa feixe largo; não há fendas no sistema para definir a resolução (vantagem de Jacquinot)                                |
| Não há referência interna para verificar a exatidão das frequências. É necessária calibração com espectros de referência                    | O uso de um de He-Ne propicia um sistema de calibração interno com exatidão e precisão na faixa de $0,01 \text{ cm}^{-1}$ |
| Luz espúria no instrumento pode causar leituras inexatas de absorbância.  | Não há equivalente à luz espúria porque cada frequência é modulada individualmente.                                       |
| A amostra localiza-se próxima da fonte e, por isso, há maiores chances de ocorrerem problemas térmicos                                      | A amostra é localizada longe da fonte e há poucos problemas com efeitos térmicos  |

# Espectroscopia no Infravermelho



# Espectroscopia no Infravermelho



# Espectroscopia no Infravermelho

## Técnicas:

- . Transmissão direta
- . Reflexão difusa (DRIFT)
- . Reflexão atenuada (ATR)
- . Micro-ATR

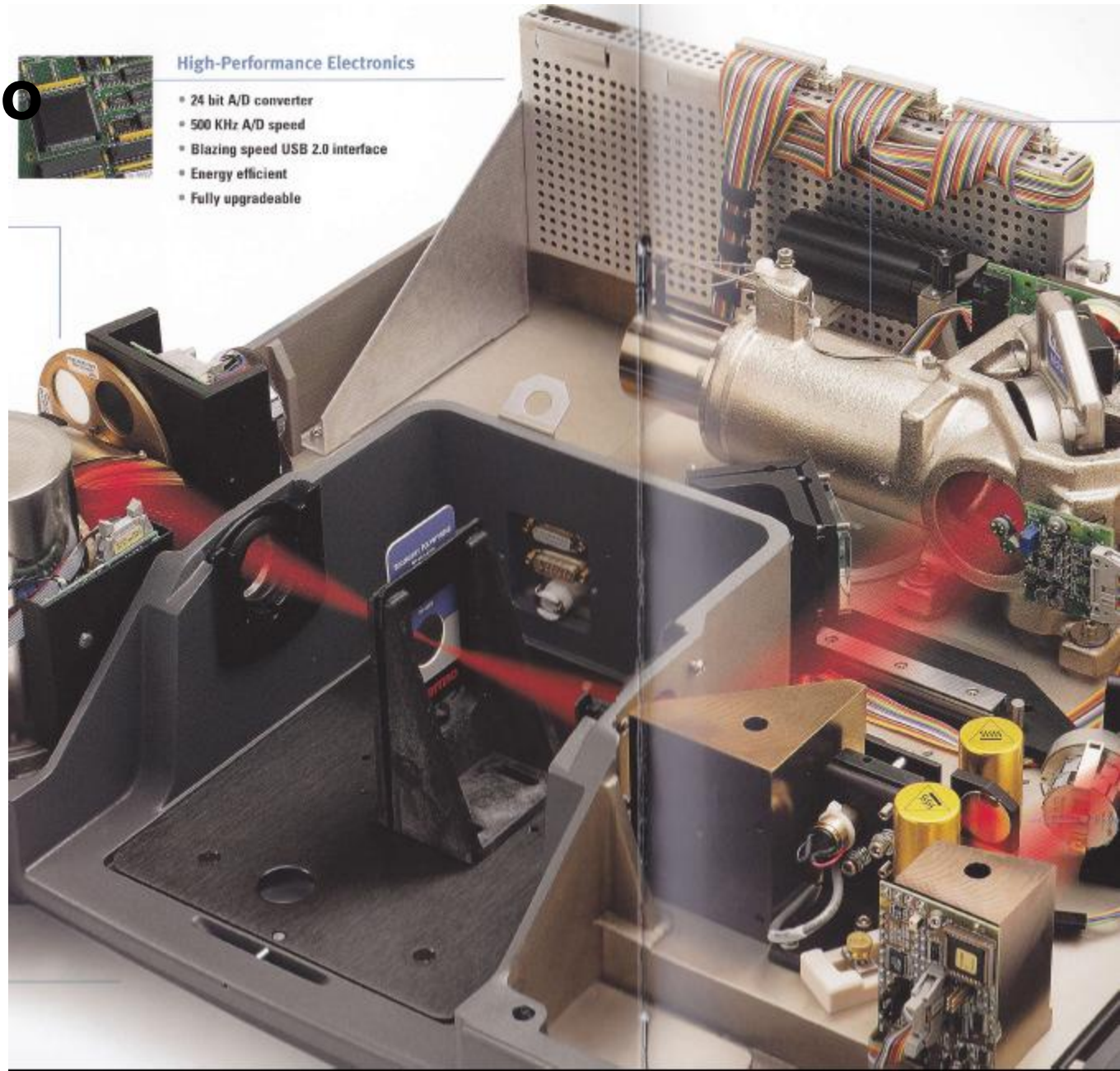
# Espectroscopia no Infravermelho

Transmissão  
direta:



## High-Performance Electronics

- 24 bit A/D converter
- 500 KHz A/D speed
- Blazing speed USB 2.0 interface
- Energy efficient
- Fully upgradeable

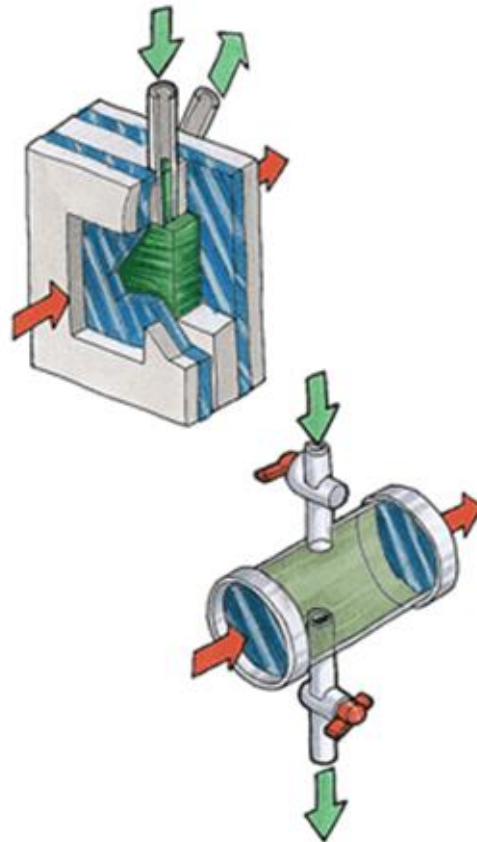


# Espectroscopia no Infravermelho

## Transmissão direta:

### Amostras de Gás

O espectro de gás pode ser obtido ao permitir que a amostra se expanda em uma cela, também chamada cuvette.



# Espectroscopia no Infravermelho

## Transmissão direta:

Líquidos, lamas e filmes



Sealed Cell and Demountable Cell



# Espectroscopia no Infravermelho

## Transmissão direta:

| Window Material Refractive       | Transmission Range $\mu\text{m}$ | $\text{cm}^{-1}$ | Refractive Index at $1000 \text{ cm}^{-1}$ | Solubility G/100 G $\text{H}_2\text{O}$ at $20 \text{ }^\circ\text{C}$ |
|----------------------------------|----------------------------------|------------------|--|--|
| Sodium Chloride, NaCl            | 0.25 - 16                        | 40,000 - 625     | 1.49                                       | 36.0   |
| Potassium Bromide, KBr           | 0.25 - 26                        | 40,000 - 385     | 1.52                                       | 65.2   |
| Potassium Chloride, KCl          | 0.25 - 20                        | 40,000 - 500     | 1.46                                       | 34.7   |
| Cesium Iodide, CsI               | 0.30 - 50                        | 33,000 - 200     | 1.74                                       | 160.0 (at $61 \text{ }^\circ\text{C}$ )                                |
| Fused Silica, $\text{SiO}_2$     | 0.20 - 4                         | 50,000 - 2,500   | 1.42 (at $3,333 \text{ cm}^{-1}$ )         | Insoluble  |
| Calcium Fluoride, $\text{CaF}_2$ | 0.20 - 9                         | 50,000 - 1,100   | 1.39 (at $2,000 \text{ cm}^{-1}$ )         | $1.51 \times 10^{-3}$  |
| Barium Fluoride, $\text{BaF}_2$  | 0.20 - 13                        | 50,000 - 770     | 1.42                                       | 0.12 (at $25 \text{ }^\circ\text{C}$ )                                 |
| Thallium Bromide-iodide, KRS-5   | 0.60 - 40                        | 16,600 - 250     | 2.37                                       | $< 4.76 \times 10^{-2}$  |
| Silver Bromide, AgBr             | 0.50 - 35                        | 20,000 - 285     | 2.00                                       | $12 \times 10^{-6}$  |
| Zinc Sulfide, ZnS (Cleartran)    | 1.0 - 14                         | 10,000 - 715     | 2.20                                       | Insoluble  |
| Zinc Selenide, ZnSe (Irtran-4)   | 1.0 - 19.5                       | 10,000 - 515     | 2.41                                       | Insoluble  |
| Polyethylene (high-density)      | 16 - 333                         | 625 - 30         | 1.54 (at $5,000 \text{ cm}^{-1}$ )         | Insoluble  |

# Espectroscopia no Infravermelho

## Transmissão direta:

Sólidos



Manual Hydraulic Press



KBr é transparente (não tem significante linhas de absorção) desde próximo do [ultravioleta](#) a longos [comprimentos de onda](#) do [infravermelho](#) ( $40.000-400\text{cm}^{-1}$ )

# Espectroscopia no Infravermelho

## Procedimento para preparação de pastilha de KBr

1. Colocar 400 mg de KBr em um almofariz e moer até obtenção de um pó fino e homogêneo, de tamanho igual ou menor a 2,5  $\mu\text{m}$ . Para moagem rápida e eficiente pode-se utilizar um moinho elétrico (Wig-L-Bug).
2. Colocar de 2 a 4 mg de amostra (cerca de 0,5 a 1,0 % da quantidade de KBr) em um almofariz e moer até obtenção de um pó fino e homogêneo. Após moagem, misturar com o pó de KBr até obtenção de uma solução sólida homogênea.
3. Montar o molde conforme descrito no manual (Instruction manual for KBr tablet die, 206-96470K). Colocar quantidade suficiente da mistura de KBr e amostra no molde de amostra, aproximadamente 200 mg, sem excessos.
4. Pressionar o molde por cerca de 5-10 minutos, utilizando prensa hidráulica, a fim de formar a pastilha. Aplica-se em geral uma pressão de 8 toneladas, sob purga de vácuo no molde do pastilhador.
5. Desmontar o molde e retirar cuidadosamente o disco de KBr formado, evitando sua quebra e colocando-o imediatamente no suporte de pastilha.
6. Antes da leitura da amostra no espectrofotômetro é necessário realizar a leitura de background. Recomenda-se a utilização de background obtido com pastilha de KBr sem a presença de amostra. Entretanto deve-se observar que discos de KBr de diferentes espessuras e empacotamentos podem ter propriedades óticas muito distintas. Por tal motivo deve-se seguir um procedimento padrão para preparação dos discos de KBr. Eventualmente, pode-se utilizar dados de background obtidos da leitura sem pastilha de KBr.

# Espectroscopia no Infravermelho

## Notas

- ✓ Recomenda-se a utilização de KBr de boa qualidade, preferencialmente grau espectroscópico, armazenado em dessecador a vácuo.
- ✓ Quando for observado sinal de umidade no KBr, pode-se colocá-lo em estufa a 120-150 °C por 12-24 horas, mantendo em dessecador após retirada da estufa.
- ✓ Recomenda-se não manter o frasco de KBr aberto por tempo demasiado, em função da elevada higroscopicidade do material. Para evitar a absorção de umidade, recomenda-se a abertura do frasco de KBr sob iluminação direta de uma luminária.
- ✓ Partículas de KBr ou amostra maiores que 2,5  $\mu\text{m}$  podem dispersar a radiação infravermelha, ocasionando possíveis variações de linha de base. Após a etapa de moagem, pode-se selecionar o tamanho de partícula passando-se o material triturado em uma peneira (inclusa no P/N 202-32010).
- ✓ Purga a vácuo do pastilhador durante a preparação da pastilha elimina possíveis contaminações com ar e umidade na amostra, resultando em um disco mais homogêneo.

# Espectroscopia no Infravermelho

## Transmissão direta:

Discos de KBr e filmes

Suportes magnéticos



Chapa aquecedora com controle de temperatura

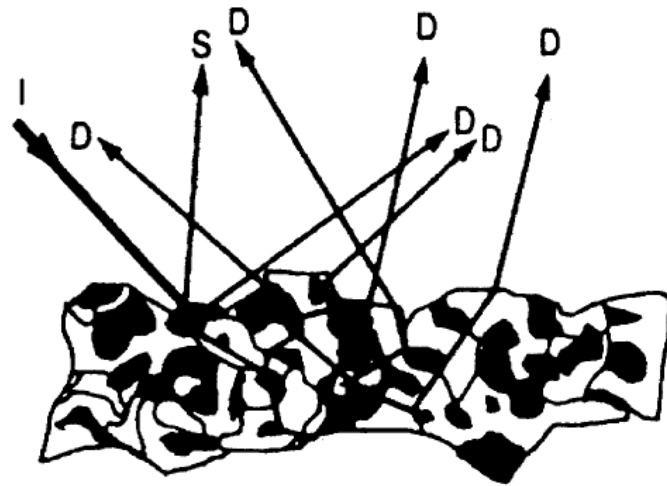


# Espectroscopia no Infravermelho

## Refletância difusa:

*Ideal for Measurement of Opaque or Highly Scattering Samples*

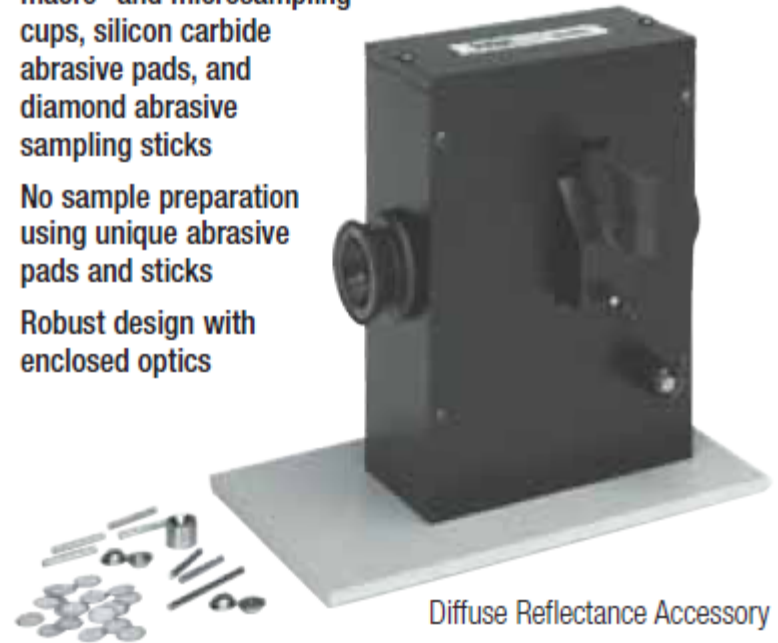
Diffuse Reflectance Accessory provides a convenient and sensitive method for analyzing opaque or highly scattering solid samples such as pharmaceuticals, food products, soap powders, coal, clay, paper, painted surfaces, polymer foam, and catalysts.



I=incidente  
D=Difusa  
S=Especular

Figura.7.69. Esquema da reflexão difusa.

- Fast, reproducible measurement; no alignment
- Flexibility for different sample holders to accommodate macro- and microsampling cups, silicon carbide abrasive pads, and diamond abrasive sampling sticks
- No sample preparation using unique abrasive pads and sticks
- Robust design with enclosed optics



Diffuse Reflectance Accessory

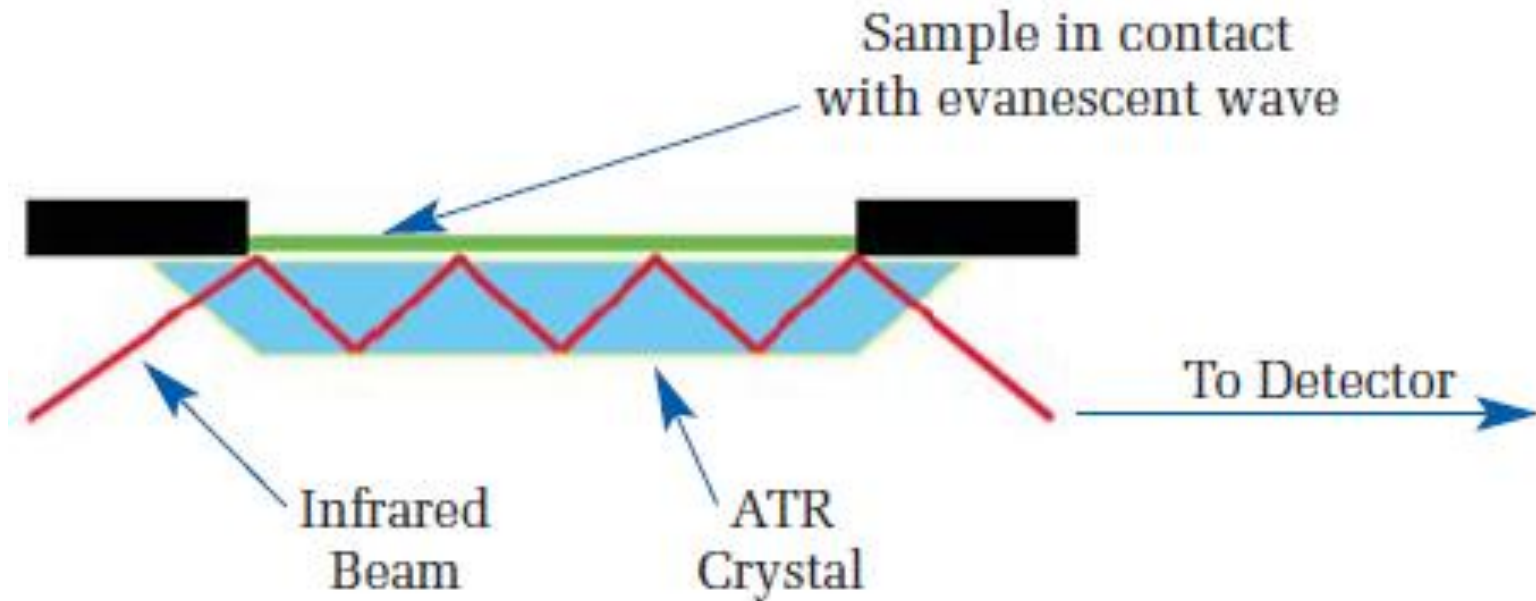
# Espectroscopia no Infravermelho

## Reflexão difusa:

- Análise de amostras sem qualquer (ou com uma mínima) preparação prévia;
- Elevada sensibilidade (até poucos ppm);
- Habilidade de analisar a maioria dos materiais que não refletem, incluindo materiais de elevada opacidade ou materiais fracamente absorventes;
- Habilidade de analisar superfícies irregulares ou recobrimentos, tais como os recobrimentos poliméricos;
- Aplicabilidade para amostras muito grandes, através do uso de acessórios especiais.

# Espectroscopia no Infravermelho

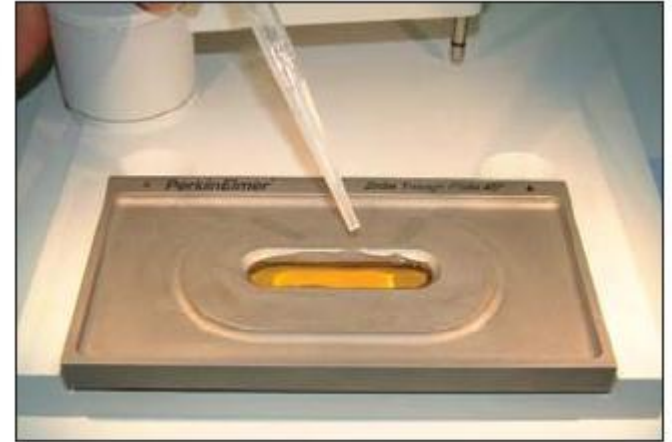
## Reflexão Atenuada:



- . Amostra em contato direto com cristal
- . Cristal com elevado índice de reflexão
- . Multi-bounce: 5 a 10 reflexões

# Espectroscopia no Infravermelho

## Reflexão atenuada:



# Espectroscopia no Infravermelho

## Reflexão atenuada:

|                      | <b>n1</b> | <b>LWL, cm-1</b> | <b>Dp</b> | <b>Water Solubility, g/100g</b> | <b>pH Range</b> | <b>Hardness, Kg/mm2</b> |
|----------------------|-----------|------------------|-----------|---------------------------------|-----------------|-------------------------|
| <b>AMTIR</b>         | 2.5       | 625              | 1.46      | Insoluble                       | 1-9             | 170                     |
| <b>Diamond/ZnSe</b>  | 2.4       | 525              | 1.66      | Insoluble                       | 1-14            | 5,700                   |
| <b>Diamond/KRS-5</b> | 2.4       | 250              | 1.66      | Insoluble                       | 1-14            | 5,700                   |
| <b>Germanium</b>     | 4         | 780              | 0.65      | Insoluble                       | 1-14            | 550                     |
| <b>KRS-5</b>         | 2.37      | 250              | 1.73      | 0.05                            | 5-8             | 40                      |
| <b>Silicon</b>       | 3.4       | 1500             | 0.84      | Insoluble                       | 1-12            | 1150                    |
| <b>Silicon/Znse</b>  | 3.4       | 525              | 0.84      | Insoluble                       | 1-12            | 1150                    |
| <b>ZnS</b>           | 2.2       | 850              | 2.35      | Insoluble                       | 5-9             | 240                     |
| <b>ZnSe</b>          | 2.4       | 525              | 1.66      | Insoluble                       | 5-9             | 120                     |

**n1** = refractive index of ATR crystal

**LWL** = long wave length cut-off

**dp** = depth of penetration in microns @ 1000 cm-1

# Espectroscopia no Infravermelho

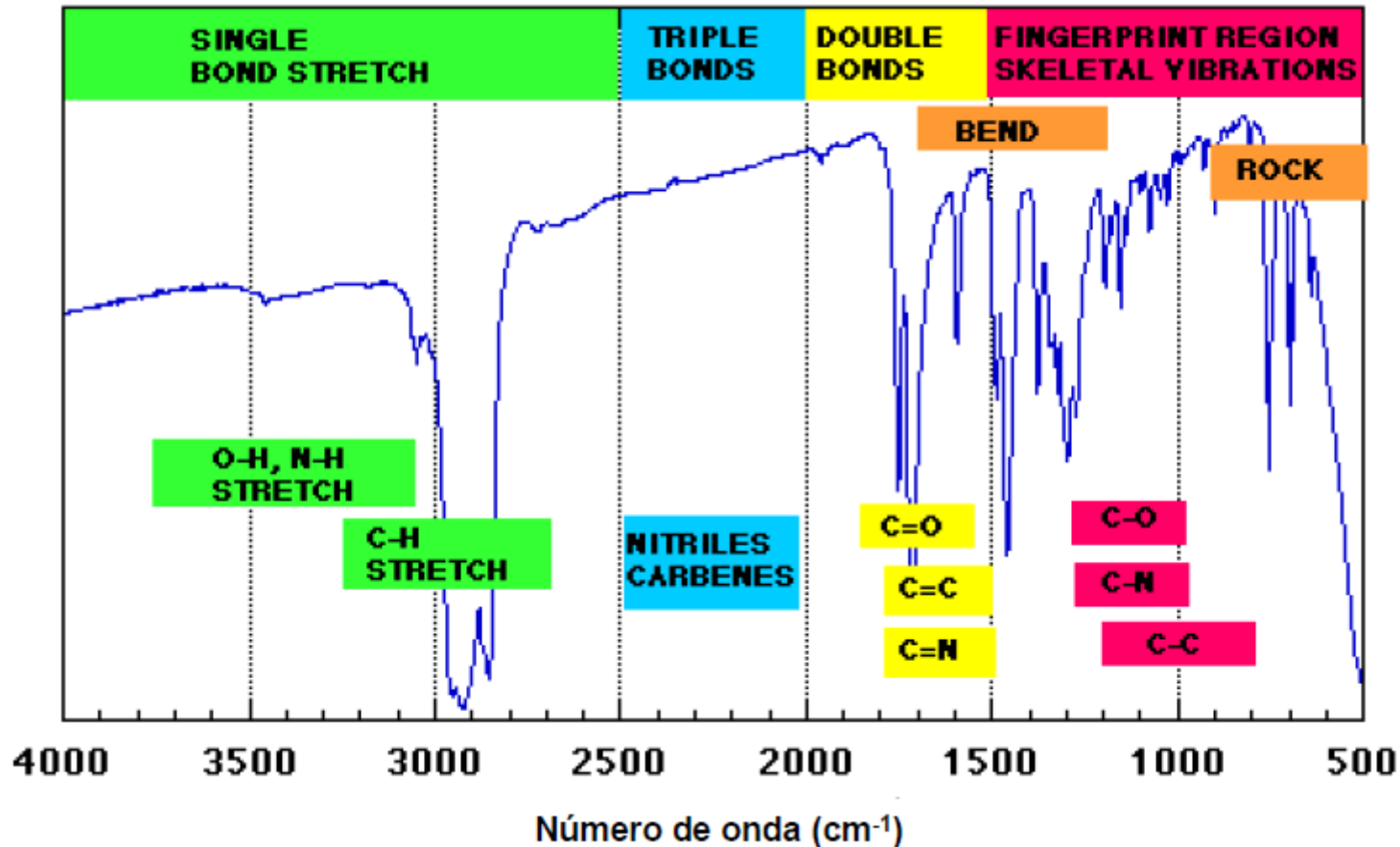
## Micro-ATR:



- Ensaio não destrutivo
- Excelente contato da amostra com o cristal
- Torque controlável
- Acessório modular

# Espectroscopia no Infravermelho

## Análise dos espectros: orgânicos



# Espectroscopia no Infravermelho

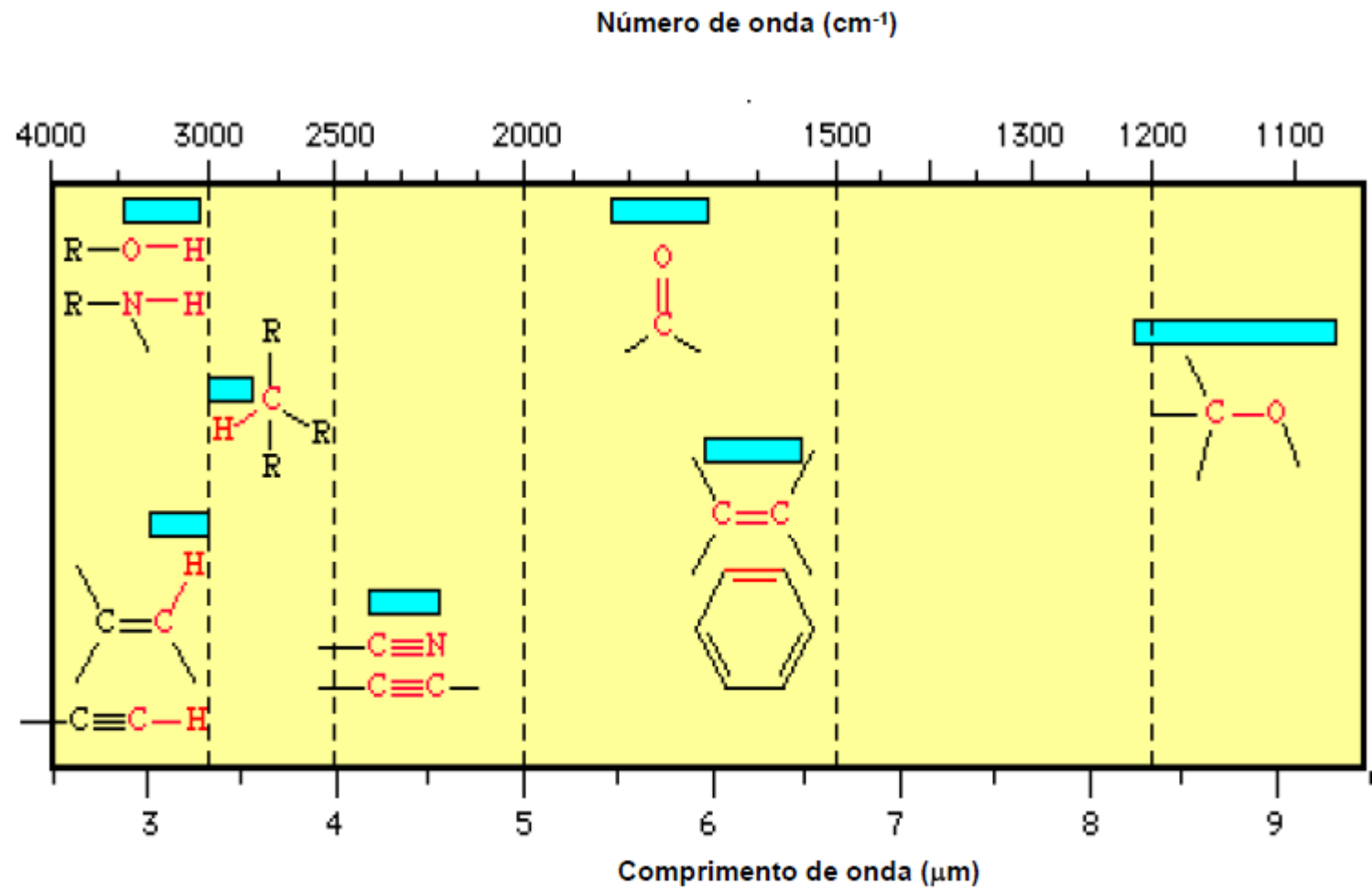


Figura.7.71. Faixa de energia de grupos funcionais orgânicos ativos no infravermelho.

# Espectroscopia no Infravermelho

## Reflexão atenuada:

|                      | n1   | LWL, cm-1 | Dp   | Water Solubility,<br>g/100g | pH Range | Hardness,<br>Kg/mm2 |
|----------------------|------|-----------|------|-----------------------------|----------|---------------------|
| <b>AMTIR</b>         | 2.5  | 625       | 1.46 | Insoluble                   | 1-9      | 170                 |
| <b>Diamond/ZnSe</b>  | 2.4  | 525       | 1.66 | Insoluble                   | 1-14     | 5,700               |
| <b>Diamond/KRS-5</b> | 2.4  | 250       | 1.66 | Insoluble                   | 1-14     | 5,700               |
| <b>Germanium</b>     | 4    | 780       | 0.65 | Insoluble                   | 1-14     | 550                 |
| <b>KRS-5</b>         | 2.37 | 250       | 1.73 | 0.05                        | 5-8      | 40                  |
| <b>Silicon</b>       | 3.4  | 1500      | 0.84 | Insoluble                   | 1-12     | 1150                |
| <b>Silicon/Znse</b>  | 3.4  | 525       | 0.84 | Insoluble                   | 1-12     | 1150                |
| <b>ZnS</b>           | 2.2  | 850       | 2.35 | Insoluble                   | 5-9      | 240                 |
| <b>ZnSe</b>          | 2.4  | 525       | 1.66 | Insoluble                   | 5-9      | 120                 |

**n1** = refractive index of ATR crystal

**LWL** = long wave length cut-off

**dp** = depth of penetration in microns @ 1000 cm-1

# Espectroscopia no Infravermelho

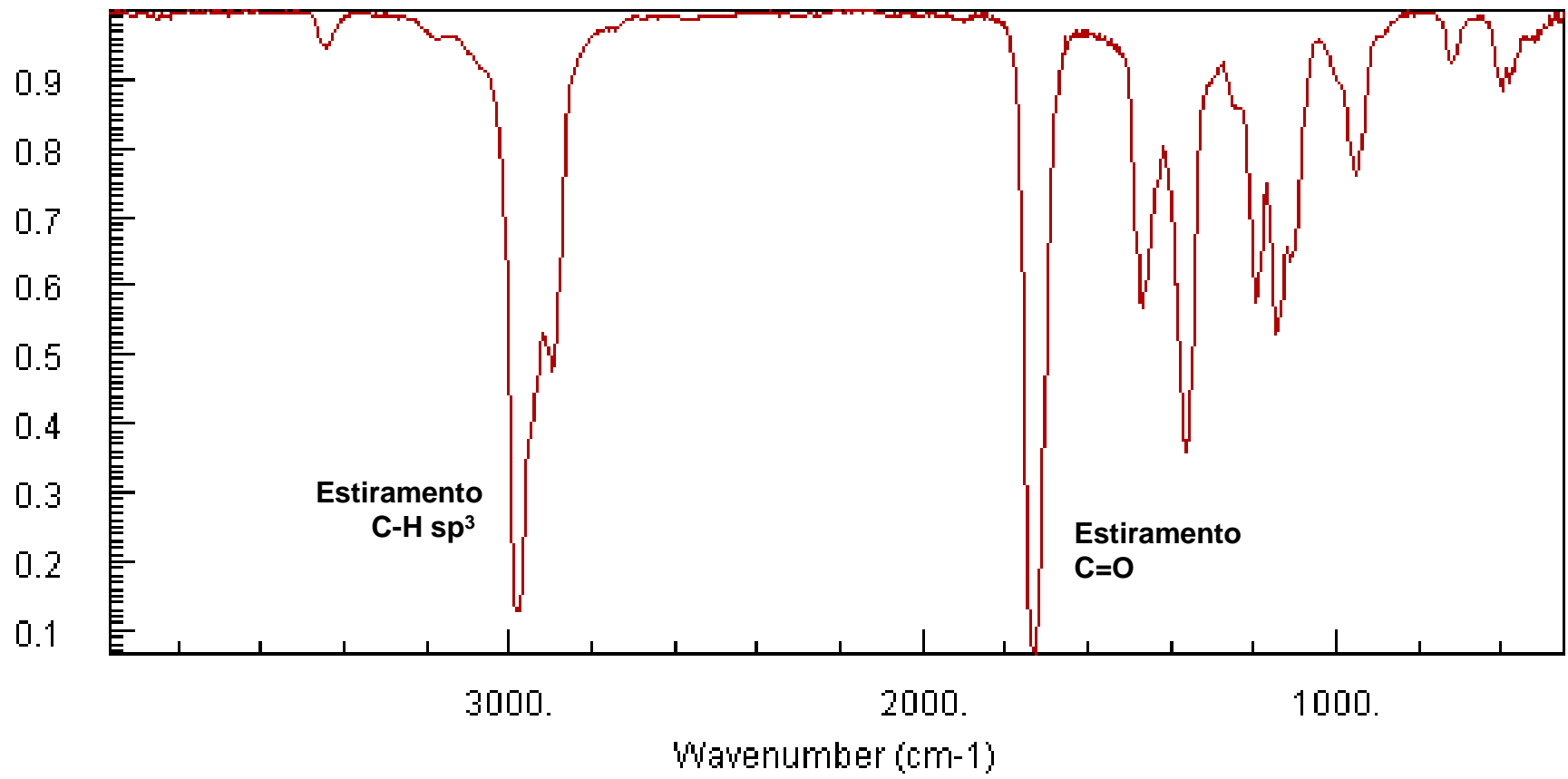
O equipamento produz um gráfico entre a intensidade de absorção *versus* o número de onda. Este gráfico corresponde ao Espectro de Infravermelho

# Espectroscopia no Infravermelho

2-Butanone, 3-methyl-

INFRARED SPECTRUM

Transmittance



# Espectroscopia no Infravermelho

## Características das Absorções

- Num espectro deve ser observadas algumas características das bandas (picos) de absorção.
- Caracteriza-se pela *Intensidade e forma*
  - Quando uma absorção *intensa e estreita* aparece em  $1715\text{cm}^{-1}$  é característico de estiramento de ligação C=O (carbonila)

# Espectroscopia no Infravermelho

## Características das Absorções

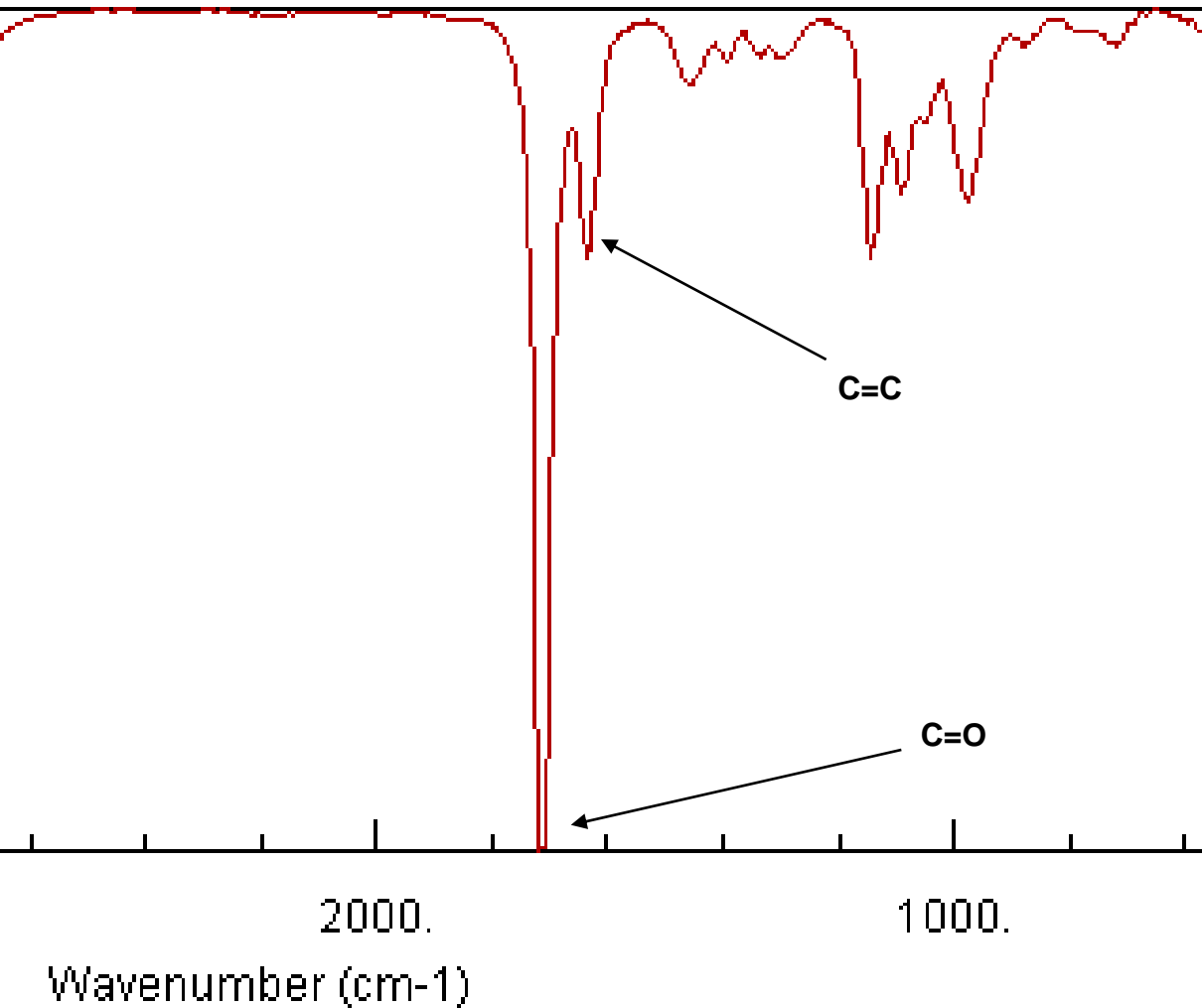
- Só o número de onda pode não ser suficiente para caracterizar uma ligação. O C=O e C=C absorvem na mesma região do espectro de infravermelho, porém não se confundem!

C = O 1850 – 1630cm<sup>-1</sup>

C = C 1680 – 1620cm<sup>-1</sup>

# Espectroscopia no Infravermelho

INFRARED SPECTRUM



Enquanto a  
ligação C=O  
absorve  
intensamente, a  
ligação C=C,  
absorve apenas  
fracamente,  
evitando assim  
qualquer  
confusão

# Espectroscopia no Infravermelho

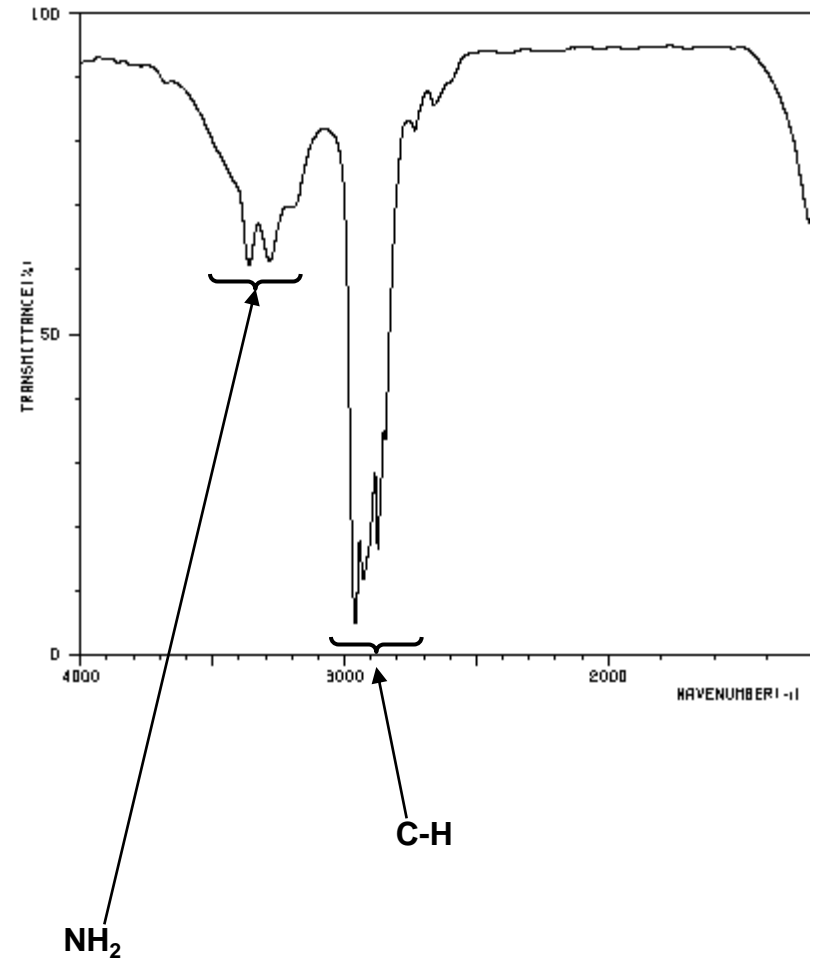
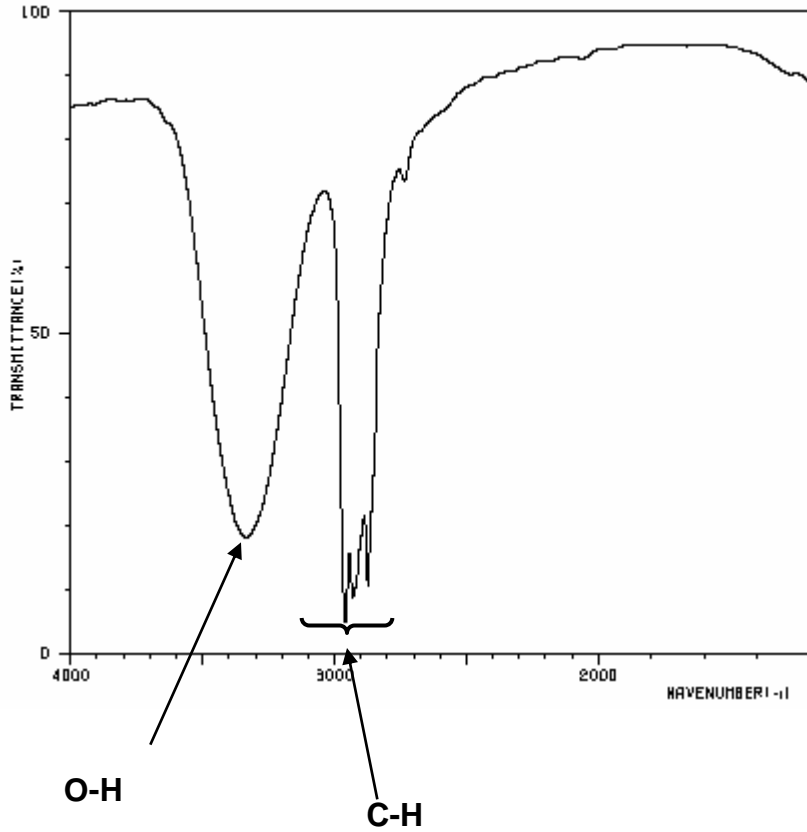
## Características das Absorções

- No que se refere à forma, esta também é importante, pois pode caracterizar melhor uma ligação.
- Neste caso as regiões das ligações N – H e O – H se sobrepõem

O – H      3640-3200cm<sup>-1</sup>

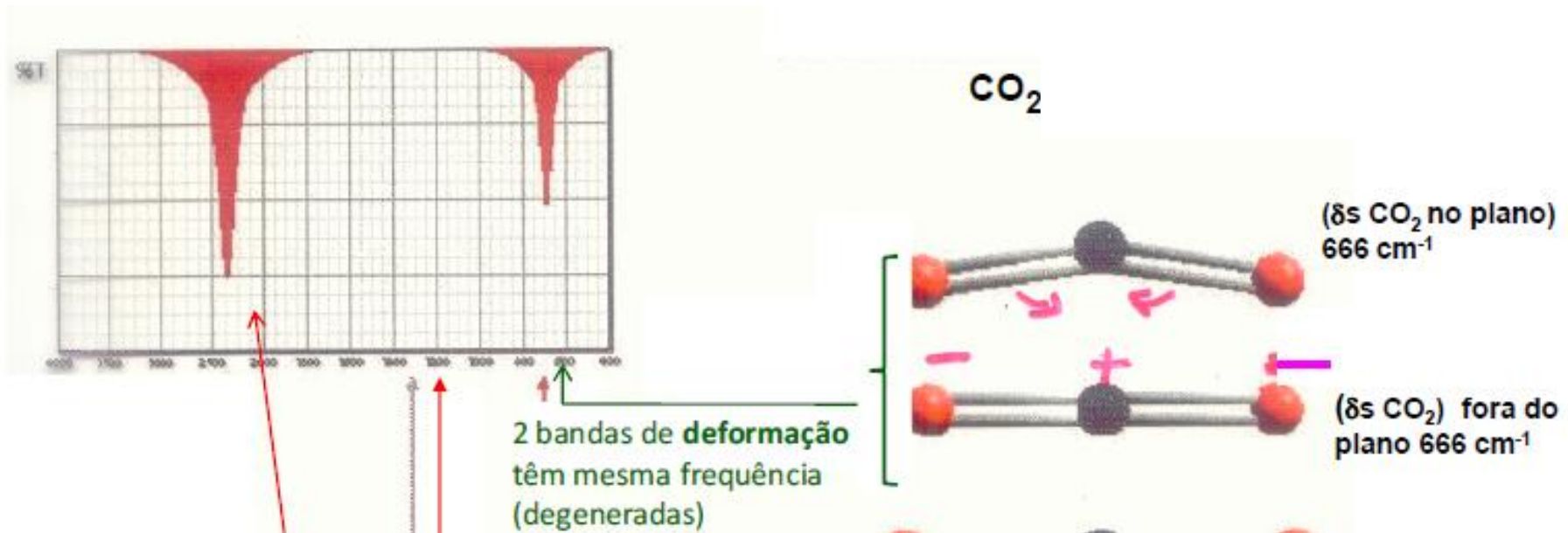
N – H      3500-3300cm<sup>-1</sup>

# Espectroscopia no Infravermelho



# Espectroscopia no Infravermelho

- Bandas degeneradas



# Espectroscopia no Infravermelho

## Tabelas de Correlação

### Single Bonds to Hydrogen

| Bond       | Wavenumber/cm <sup>-1</sup> | Notes  |
|------------|-----------------------------|--|
| C-H        | 3000 – 2850                 | Saturated alkanes, limited value as most organic compounds contain C-H   |
| =C-H       | 3100 – 3000                 | Unsaturated alkene or aromatic   |
| ≡C-H       | 3300                        | Terminal Alkyne  |
| O=C-H      | 2800 and 2700               | Aldehyde, two weak peaks   |
| O-H        | 3400 – 3000                 | Alcohols and Phenols. If hydrogen bonding present peak will be broad 3000–2500 ( <i>e.g.</i> carboxylic acids) |
| O-H (free) | ~3600                       |  |
| N-H        | 3450 – 3100                 | Amines: Primary - several peaks, Secondary - one peak, tertiary - no peaks                                     |

# Espectroscopia no Infravermelho

## Double Bonds

| Bond | Wavenumber/cm <sup>-1</sup> | Notes                     |
|------|-----------------------------|---------------------------|
| C=O  | 1840 – 1800 & 1780 – 1740   | Anhydrides                |
| C=O  | 1815 – 1760                 | Acyl halides              |
| C=O  | 1750 – 1715                 | Esters                    |
| C=O  | 1740 – 1680                 | Aldehydes                 |
| C=O  | 1725 – 1665                 | Ketones                   |
| C=O  | 1720 – 1670                 | Carboxylic acids          |
| C=O  | 1690 – 1630                 | Amides                    |
| C=C  | 1675 – 1600                 | Often weak                |
| C=N  | 1690 – 1630                 | Often difficult to assign |
| N=O  | 1560 – 1510 & 1370 – 1330   | Nitro compounds           |

# Espectroscopia no Infravermelho

## Triple Bonds

| Bond | Wavenumber/cm <sup>-1</sup> | Notes                   |
|------|-----------------------------|-------------------------|
| C≡C  | 2260 – 2120                 | Alkynes, bands are weak |
| C≡N  | 2260 - 2220                 | Nitriles                |

## Single Bonds (not to Hydrogen)

| Bond      | Wavenumber/cm <sup>-1</sup> | Notes                                 |
|-----------|-----------------------------|---------------------------------------|
| C–C       | Variable                    | No diagnostic value                   |
| C–O, C–N  | 1400 – 1000                 | Difficult to assign                   |
| C–Cl      | 800 – 700                   | Difficult to interpret                |
| C–Br, C–I | Below 650                   | Often out of range of instrumentation |

# Espectroscopia no Infravermelho

## Bending Vibrations

| Bond  | Wavenumber/cm <sup>-1</sup> | Notes  |
|-------|-----------------------------|--|
| R-N-H | 1650 – 1500                 | Take care not to confuse N-H bend with the C=O stretch in amides |
| R-C-H | 1480 – 1350                 | Saturated alkanes and alkyl groups                               |
| R-C-H | 1000 – 680                  | Unsaturated alkenes and aromatics                                |

# Espectroscopia no Infravermelho

- **Materiais inorgânicos:**
  - regiões características de ligações químicas: carbonatos, silicatos, óxidos, hidróxidos, mas a variedade dos elementos é muito grande
  - comparação com padrões de materiais inorgânicos e com a literatura.
  - água adsorvida e de cristalização

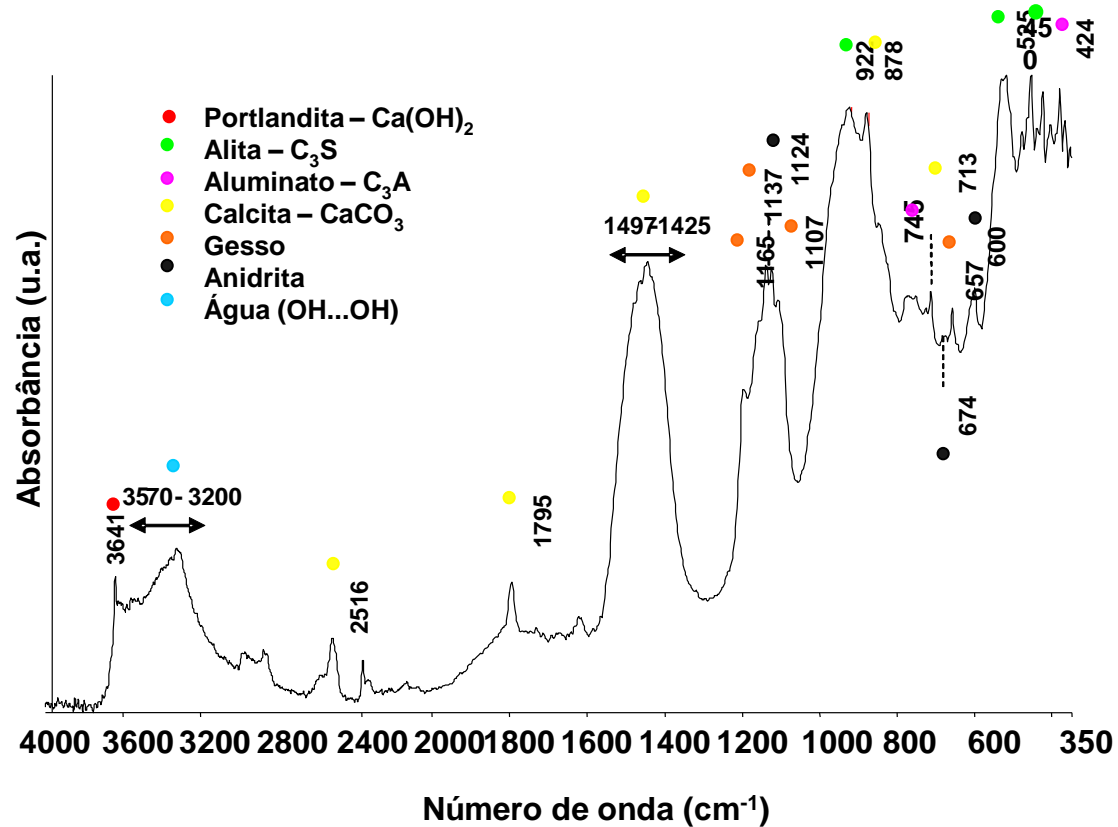
# Espectroscopia no Infravermelho

- **Aplicações**

- **Identificação de materiais em diversas aplicações: análise de falhas, controle de qualidade, indústria farmacêutica, etc.**
- **Análises qualitativa e quantitativa de componentes em uma mistura**
- **Acompanhamento de reações químicas**
- **Avaliação de processos de oxidação**
- **Caracterização de cristalinidade**

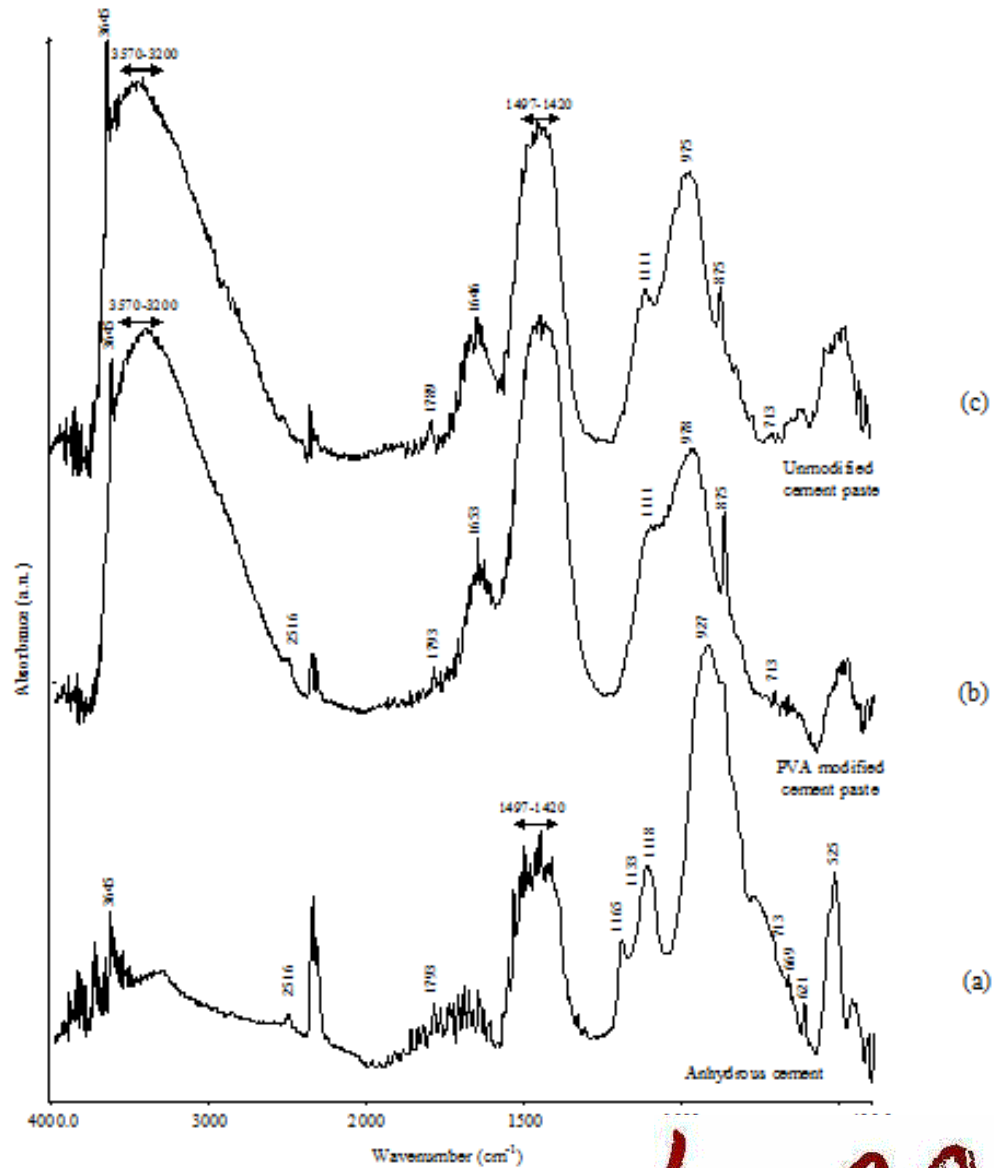
# Espectroscopia no Infravermelho

- Aplicações: caracterização de matéria-prima



# Espectroscopia no Infravermelho

- Aplicações



# Espectroscopia no Infravermelho

- Aplicações

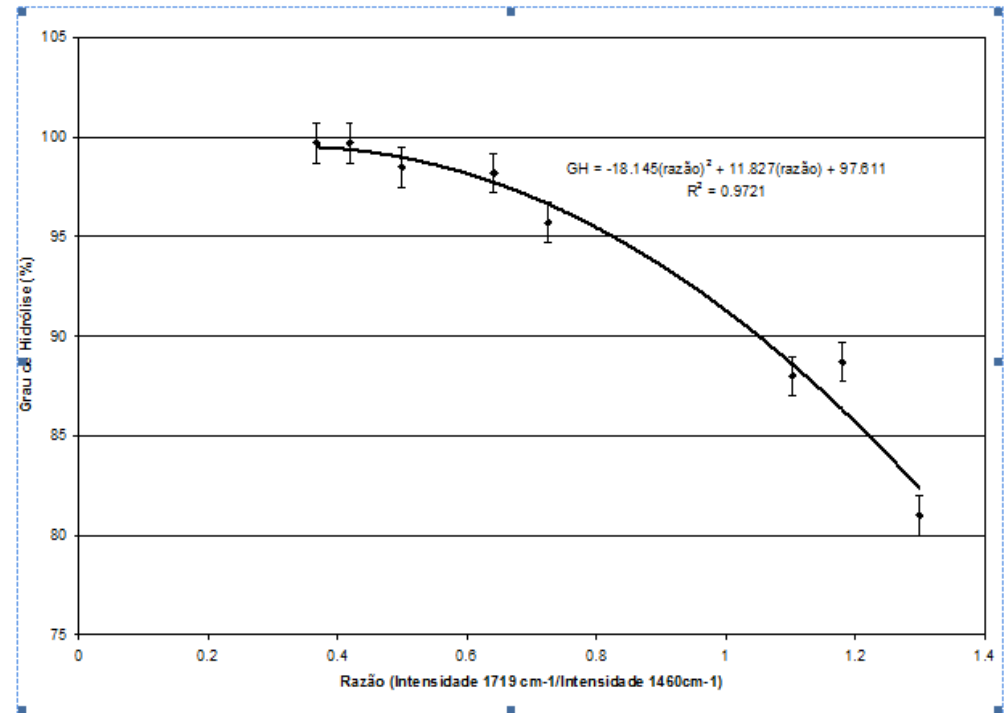
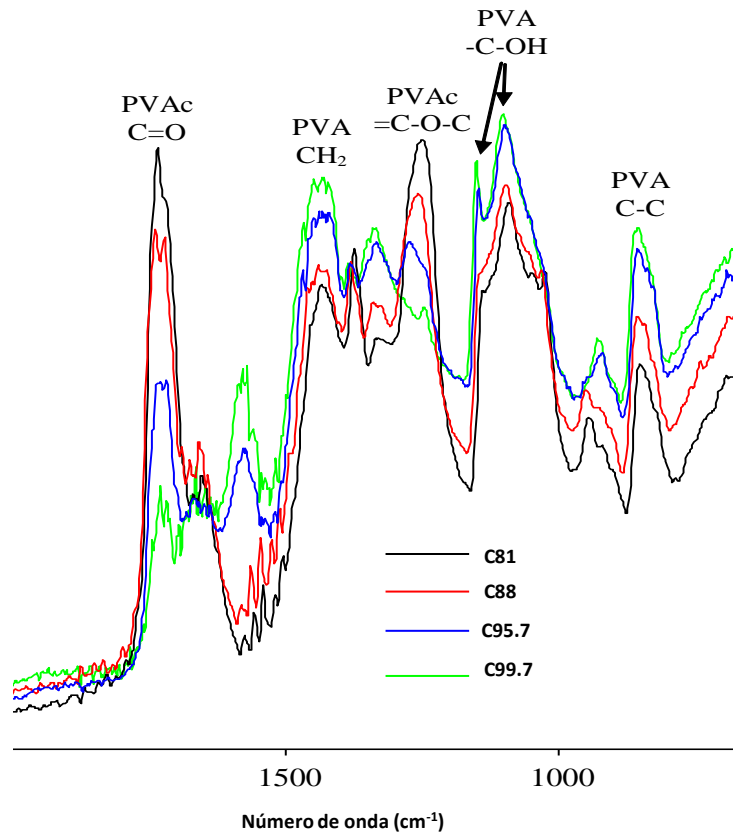
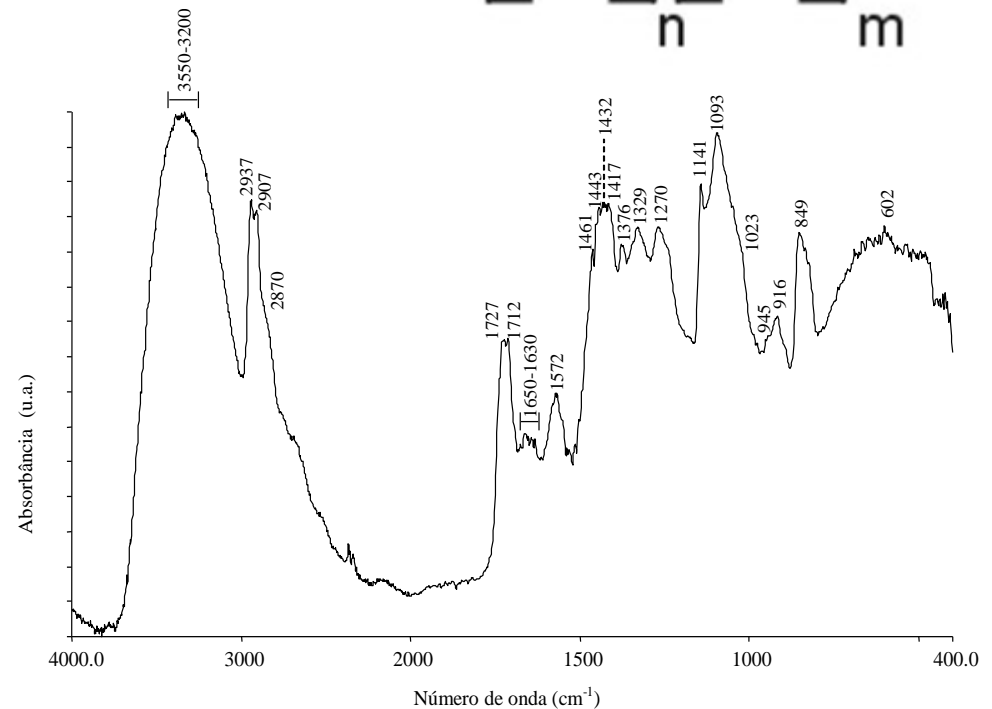
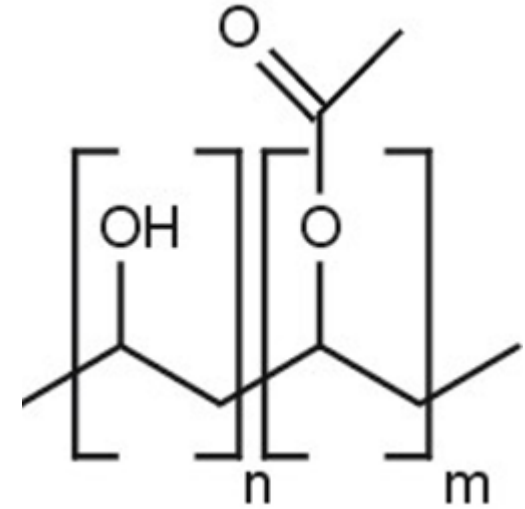


Figura 3 – Curva de calibração: GH x Razão  $1719\text{cm}^{-1}/1458\text{cm}^{-1}$ .

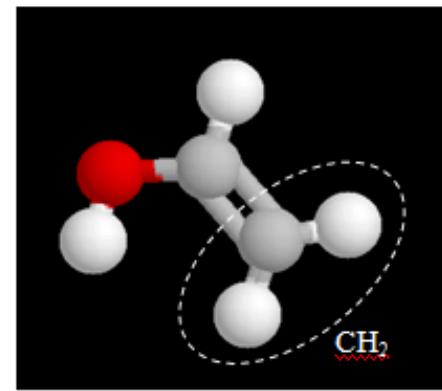
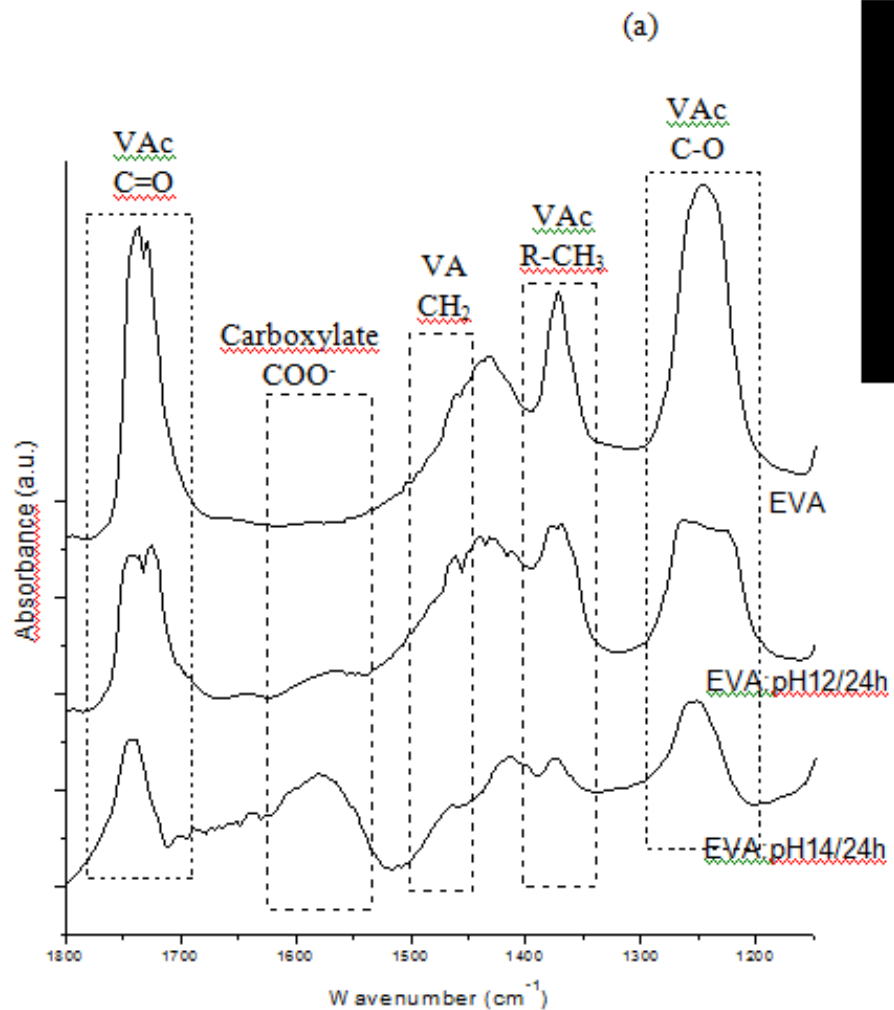
# Espectroscopia no Infravermelho

## • Aplicações

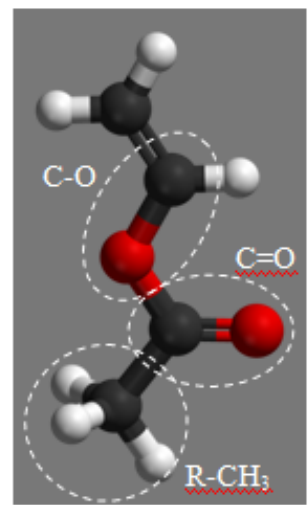
| Número de Onda (cm <sup>-1</sup> ) | Grupo Característico              | Polímero Correspondente |
|------------------------------------|-----------------------------------|-------------------------|
| 3550-3200                          | $\nu$ (OH) OH...OH                | PVA e PVAc              |
| 2937-2870                          | $\nu$ (CH)                        | PVA e PVAc              |
| 1730-1712                          | $\nu$ (C=O)                       | PVAc                    |
| 1650-1630                          | $\delta$ (OH) OH...OH             | PVA e PVAc              |
| 1558-1568                          | (-COO <sup>-</sup> )              | PVA*                    |
| 1461-1417                          | $\delta$ (CH) - CH <sub>2</sub>   | PVA                     |
| 1376                               | $\delta$ (CH) - R-CH <sub>3</sub> | PVAc                    |
| 1329                               | $\delta$ (OH) - C-OH              | PVA                     |
| 1270                               | $\nu_{as}$ (=C-O-C)               | PVAc                    |
| 1141                               | $\nu$ (C-O)                       | PVA                     |
| 1093-1096                          | $\nu$ (C-O) - C-OH                | PVA                     |
| 1023                               | $\nu_s$ (=C-O-C)                  | PVAc                    |
| 945                                | (C-C)                             | PVAc                    |
| 916                                | $\delta$ (CH) - CH <sub>2</sub>   | PVA e PVAc              |
| 849                                | $\nu$ (C-C)                       | PVA                     |
| 602                                | (C=O)                             | PVAc                    |



# Espectroscopia no Infravermelho



VA Monomer



VAc Monomer

(b)

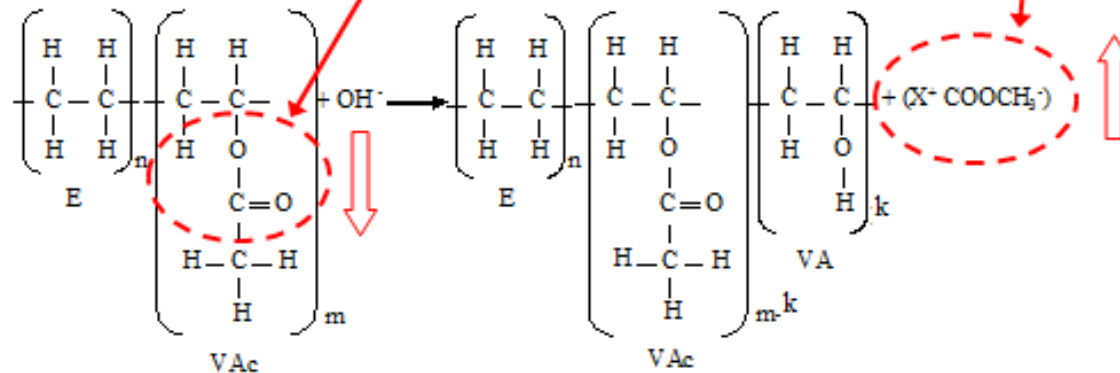
# Espectroscopia no Infravermelho

Extension of Hydrolysis (EH) was measured as

$$EH = \frac{A_{\text{carboxylate}}}{A_{1240}}$$

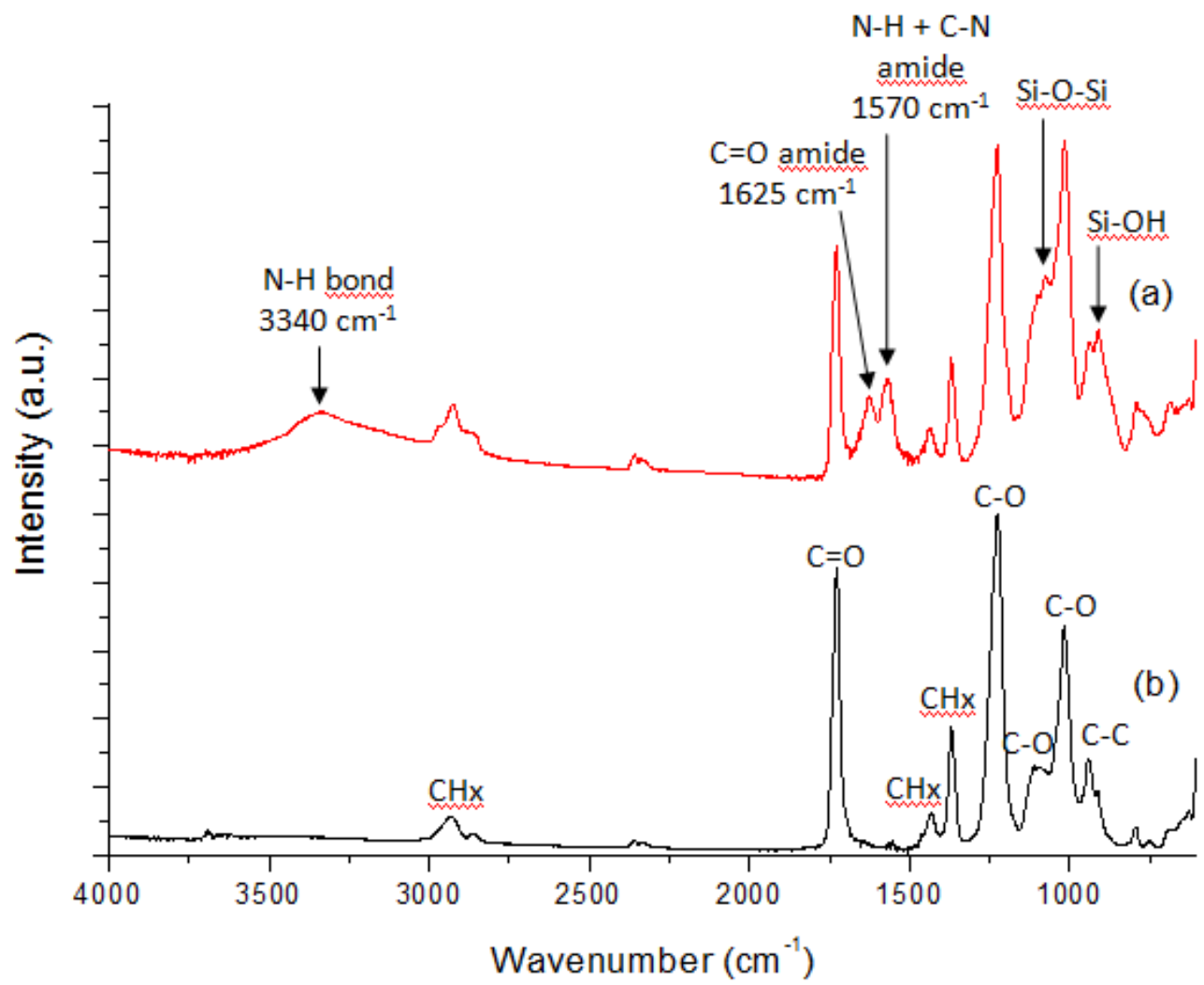
Peak area in the region of 1556-1562  $\text{cm}^{-1}$  associated with the carboxylate anion region ( $\text{COO}^-$ ), whose presence is due the alkaline hydrolysis of EVA

Area of the peak centred at 1240  $\text{cm}^{-1}$  which is attributed to C=O and C-O vibrations of carbonyl groups of vinyl acetate units, that should reduce or even disappear due EVA saponification.

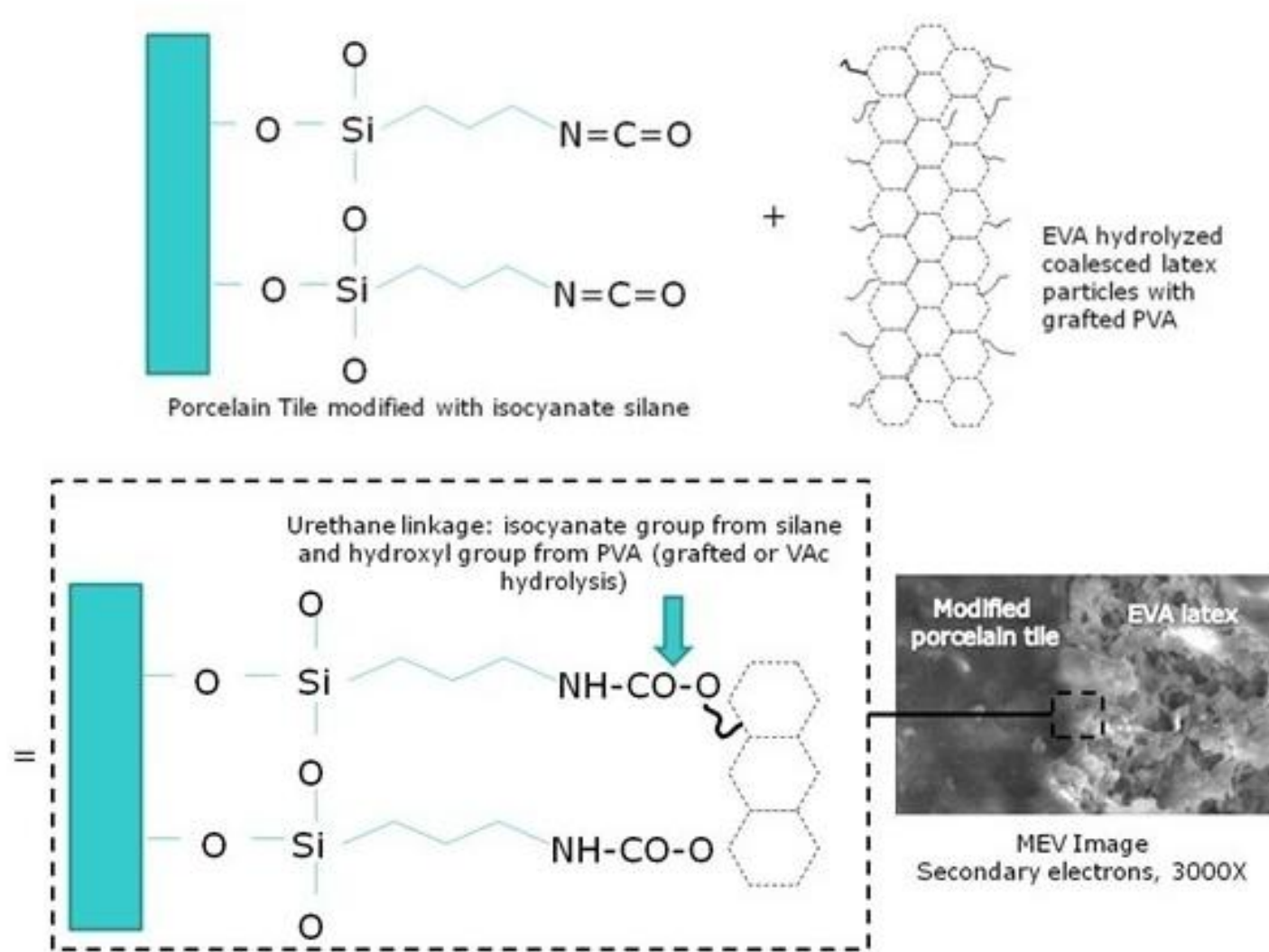


Higher the value calculated for EH higher is the alkalinity of the cementitious system

# Espectroscopia no Infravermelho



# Espectroscopia no Infravermelho



# Espectroscopia no Infravermelho

$$I_{Ox} = \frac{A_{ox}}{A_{norm}}$$

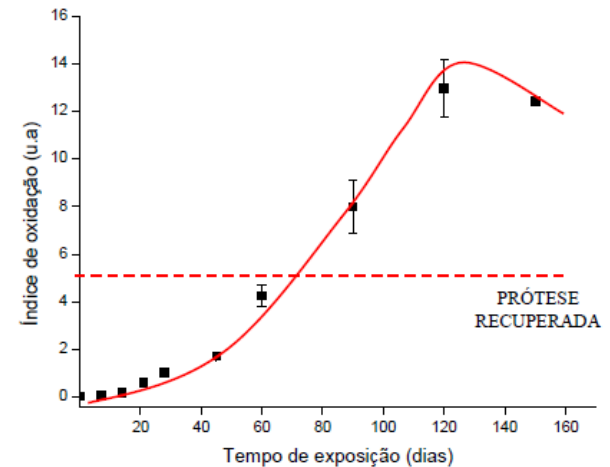
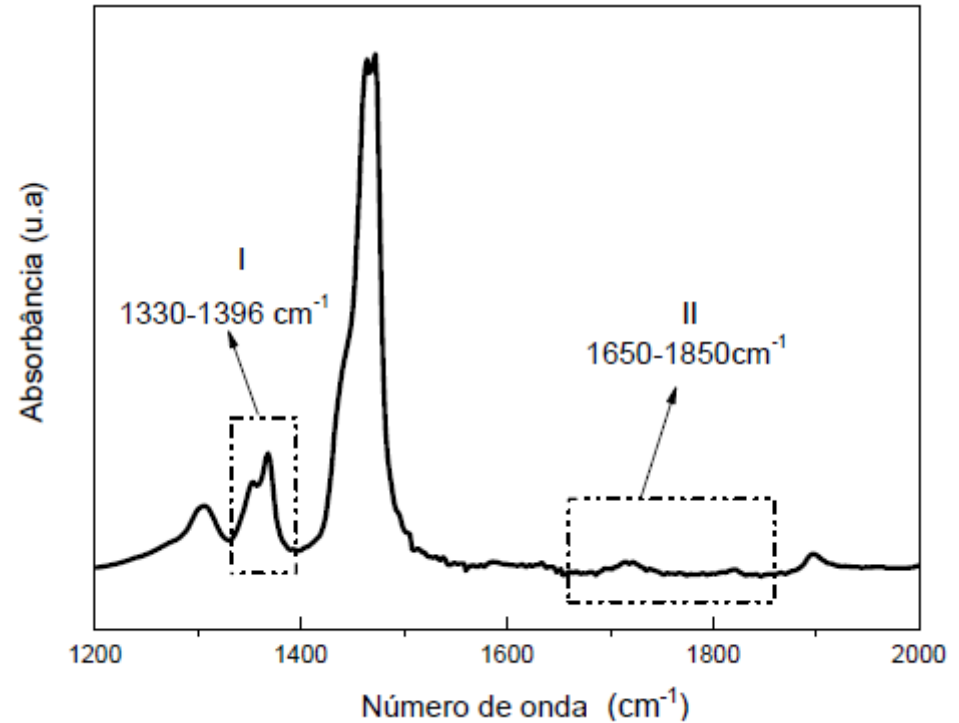
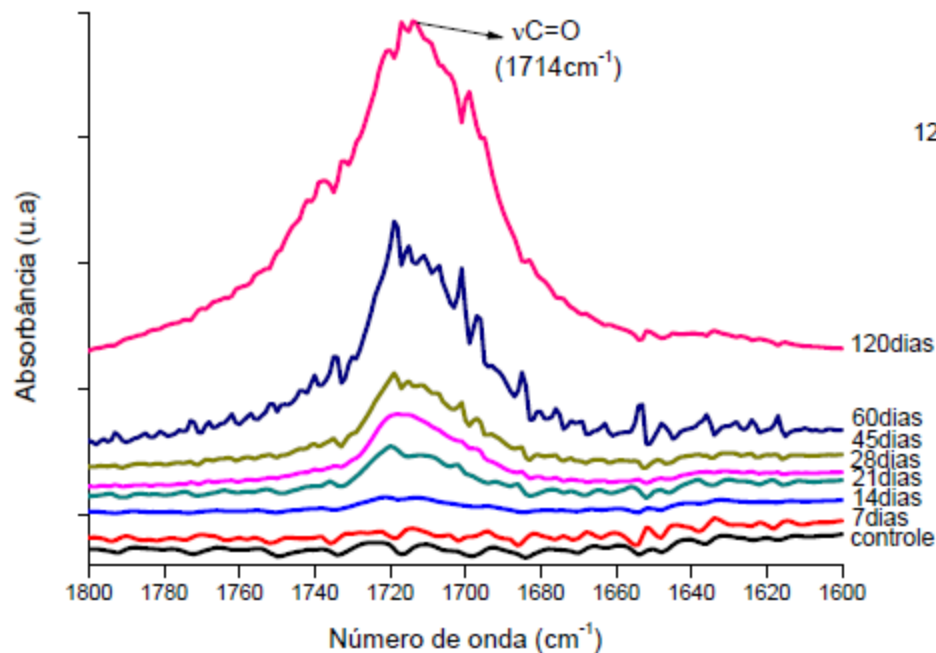


Figura 5.8: Espectro de FTIR do PEUAPM controle e oxidado com peróxido de hidrogênio no período de 0 a 120 dias.

# Espectroscopia no Infravermelho

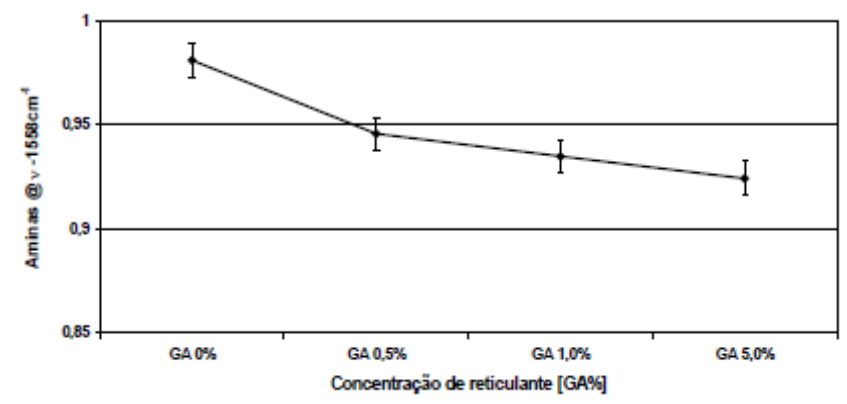
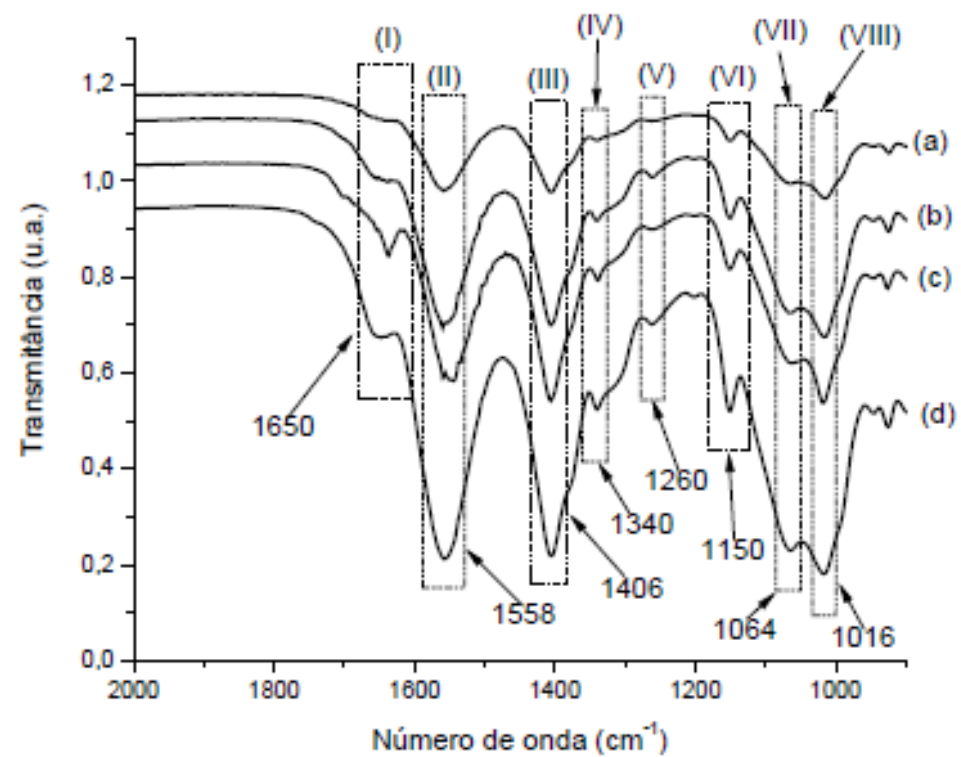
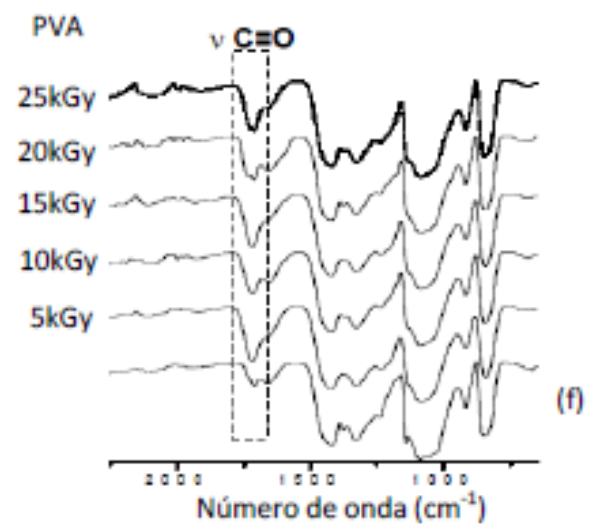
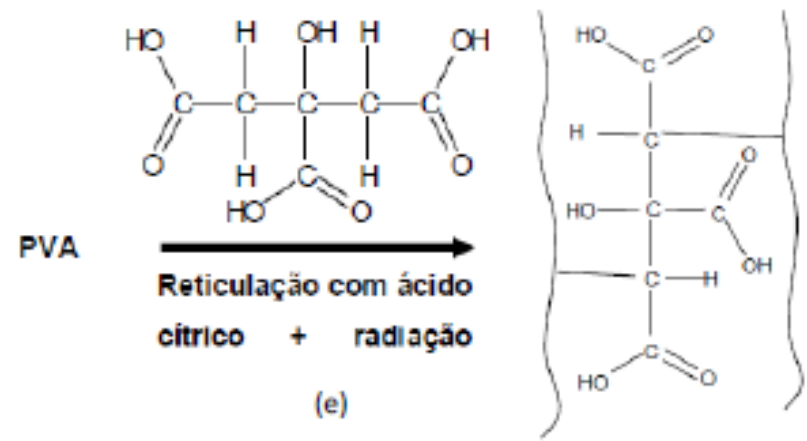
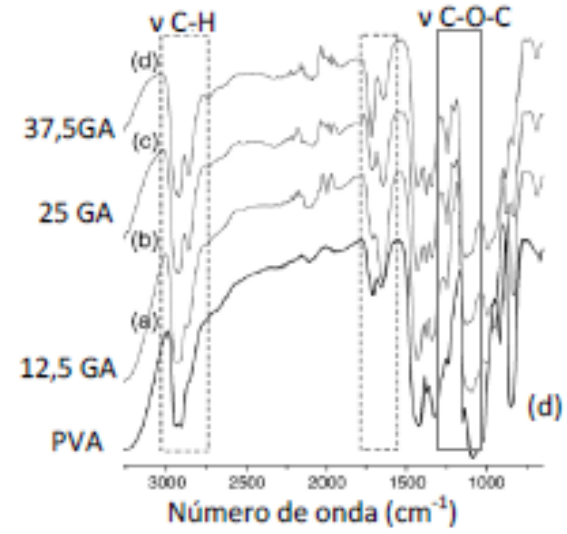
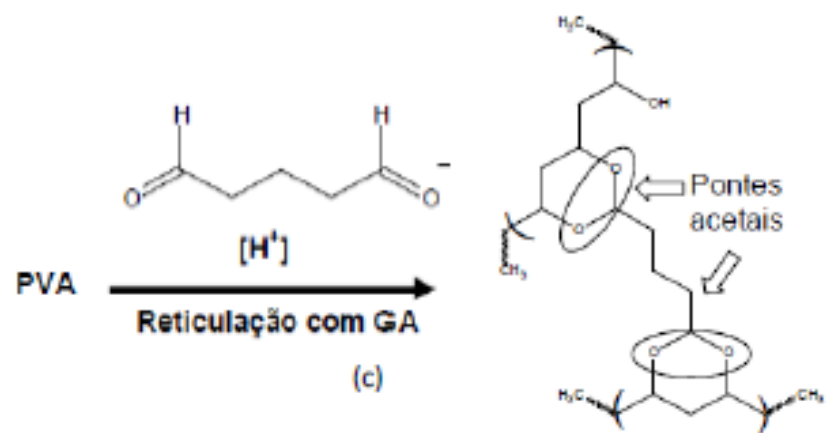


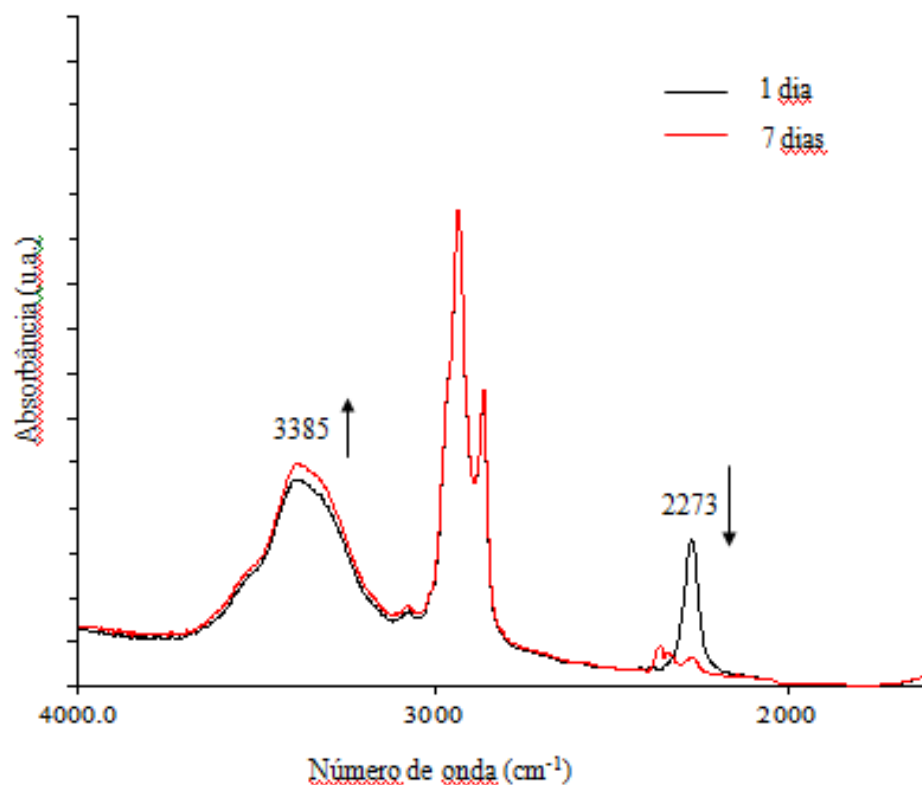
FIGURA 5.8 Espectros de FTIR dos filmes Q/P/G(1:0:0) (a); Q/P/G(1:0:0,5) (b); Q/P/G (1:0:1) (c) e Q/P/G (1:0:5) (d).

# Espectroscopia no Infravermelho

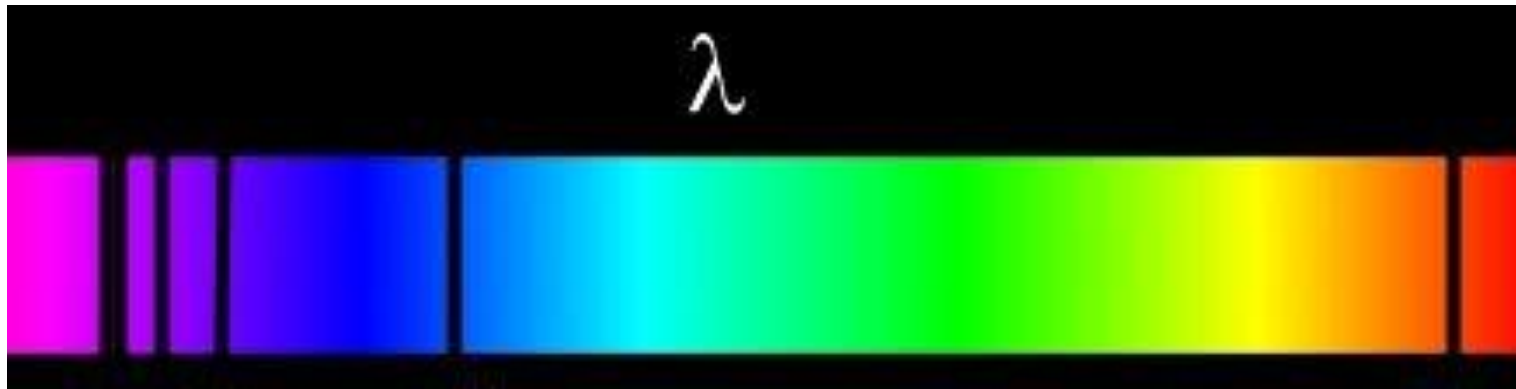


# Espectroscopia no Infravermelho

Em acabamentos à base de poliuretano, como o produto utilizado, um componente é um isocianato e o outro é um poliál. Em função dos grupos químicos característicos, a reação de cura do poliuretano pode ser acompanhada através de FTIR observando o desaparecimento do isocianato ( $N=C=O$  em  $2273\text{ cm}^{-1}$ ) e um leve aumento da banda em  $3387\text{ cm}^{-1}$  associada à formação do  $N-H$  decorrente da polimerização do poliuretano. Na Figura 17 podem ser observadas as curvas obtidas para o poliuretano marinho após 1 e 7 dias da aplicação.

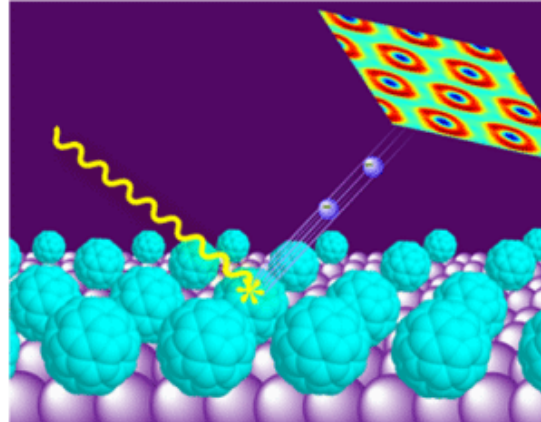


# Espectroscopia de Fotoelétrons XPS ou ESCA



# Métodos Espectroscópicos

Interação luz-matéria



**Resultados possíveis:**

Espalhamento da luz

Absorção da luz

**Emissão de elétrons**

etc

**Espectroscopia Fotoeletrônica (PES): efeito fotoelétrico**

**Fonte de luz: Ultra-violeta (UPS)**

**Raios X (XPS)**

## O que é XPS?

**X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), ou Electron Spectroscopy for Chemical Analysis (ESCA), é uma técnica de uso geral para investigar a composição química de materiais (camada de ~ 50 Å, ou seja, próximo à superfície)**

**A técnica XPS, baseada no efeito fotoelétrico, foi desenvolvida em meados da década de 1960 por Kai Siegbahn e seu grupo na Universidade de Uppsala, Suécia**

**K. Siegbahn, Et. Al., Nova Acta Regiae Soc.Sci., Ser. IV, Vol. 20 (1967). Prêmio Nobel de Física em 1981**

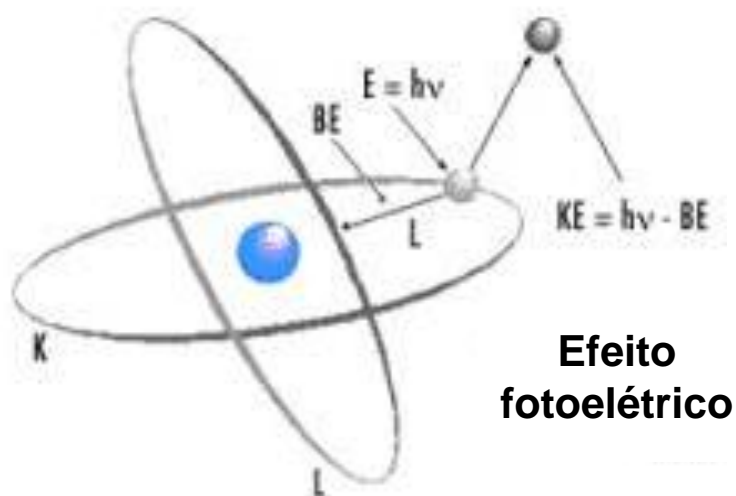
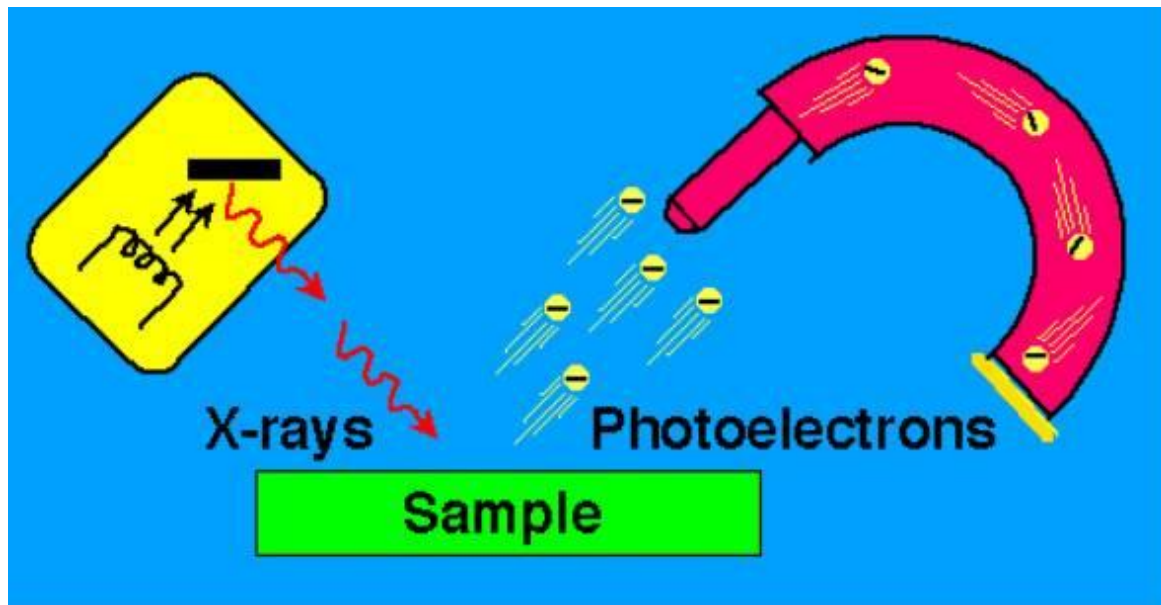


Fig.7.83. Diagrama representativo do fenômeno envolvido na técnica de XPS

### 7.3.5. Espectroscopia de Fotoelétrons (XPS, ESCA)

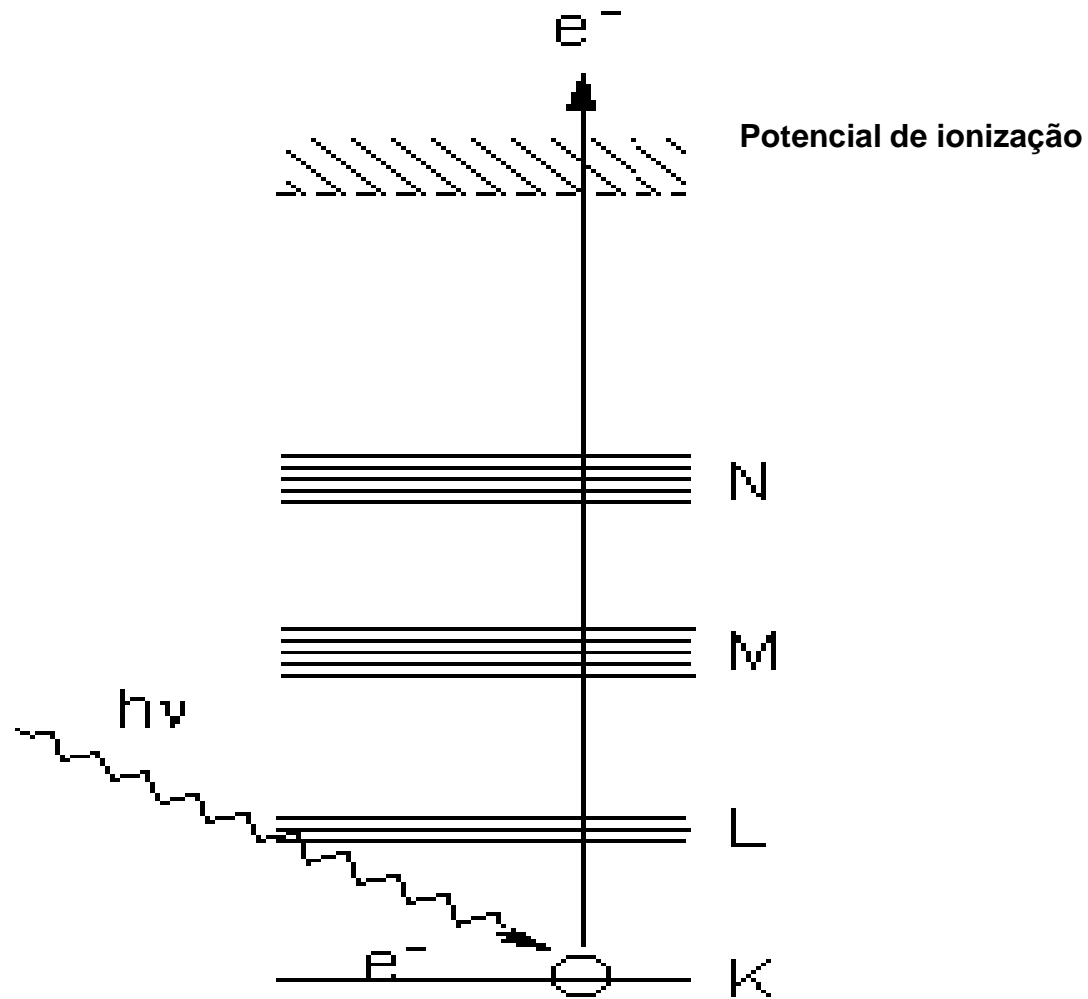
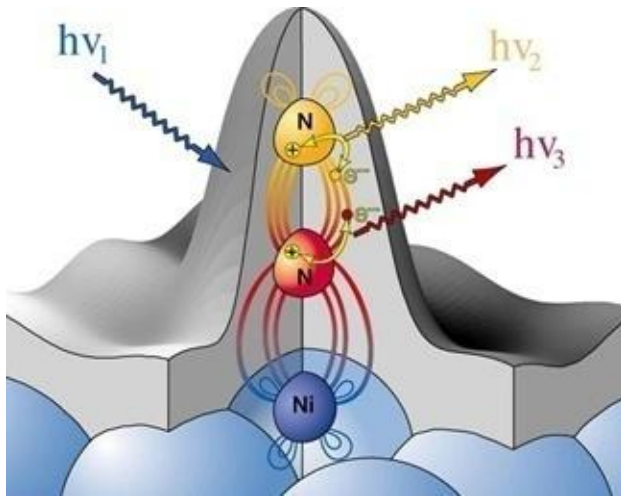
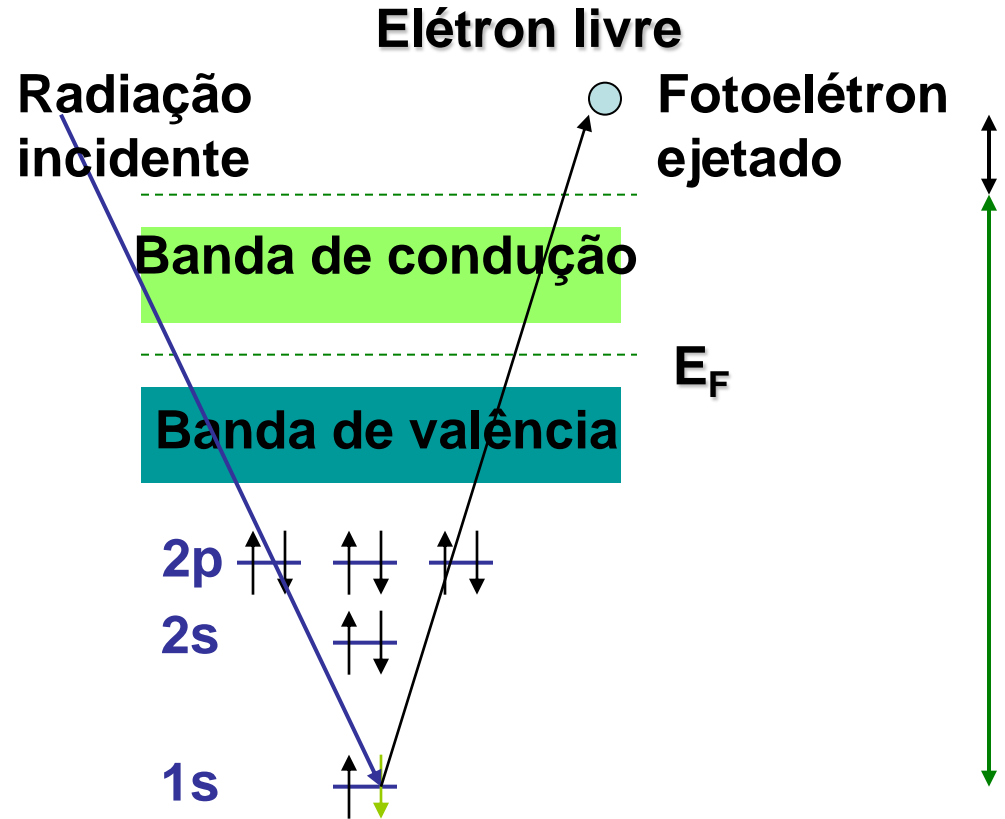


Figura.7.82. Diagrama de níveis energéticos envolvidos em transições XPS.

# Processo de fotoemissão



O instrumento XPS mede as energias cinéticas de todos os elétrons coletados



Conservação da energia:

$$h\nu = E_B + K$$

- A energia cinética,  $E_k$ , destes elétrons ejetados é determinada pela diferença entre o valor da energia da radiação incidente,  $h\nu$ , e a energia de ligação do elétron,  $E_b$ , segundo a equação:

$$E_k = h\nu - E_b \quad (7.14)$$

- Podemos resumir as seguintes características da técnica de XPS:
- Análise química elementar quantitativa;
- Análise da superfície da amostra;
- Análise materiais condutores ou isolantes;
- Análise do estado de oxidação;
- Ambiente químico com presença de grupos e ligantes
- Sensibilidade de 0,1 a 1,0 %
- **Requer materiais estáveis em alto vácuo (desidratados)**

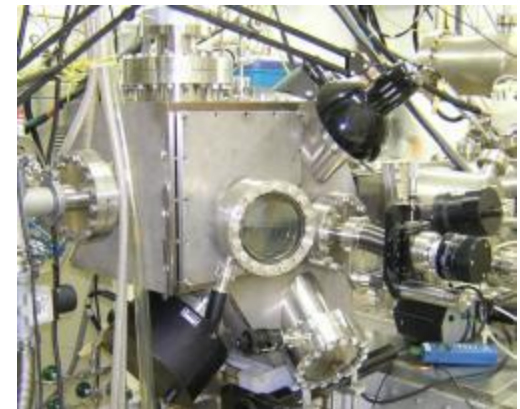
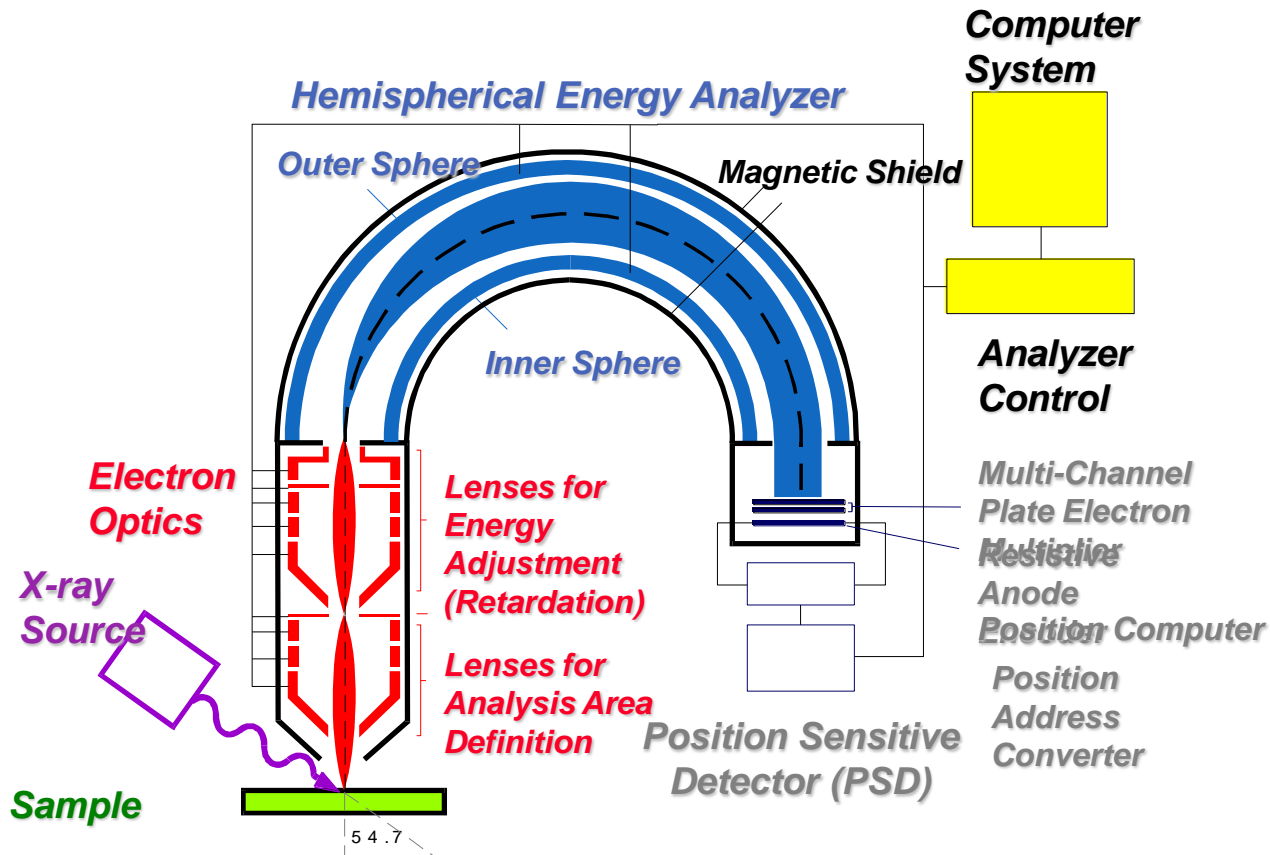
# Detalhes experimentais

| Degree of Vacuum  | Pressure<br>Torr |
|-------------------|------------------|
| Low Vacuum        | $10^2$           |
| Medium Vacuum     | $10^{-1}$        |
| High Vacuum       | $10^{-4}$        |
| Ultra-High Vacuum | $10^{-8}$        |
|                   | $10^{-11}$       |

**As medidas são realizadas em ultra alto vácuo:**

- **Remove gases adsorvidos na superfície**
- **Previne a formação de arco elétrico**
- **Aumenta o caminho livre médio dos fotoelétrons**

# Detalhes experimentais



F. Alvarez (IFGW-UNICAMP)

[www.if.unicamp.br/~alvarez/Plasma-LIITS](http://www.if.unicamp.br/~alvarez/Plasma-LIITS)

# Energias de ligação

## Escala de energias

$$E_B \approx Z^2$$

A atração elétron-núcleo ajuda a identificar os elementos químicos

| <i>Binding Energy (eV)</i> |                         |           |          |
|----------------------------|-------------------------|-----------|----------|
| <i>Element</i>             | <i>2p<sub>3/2</sub></i> | <i>3p</i> | $\Delta$ |
| Fe                         | 707                     | 53        | 654      |
| Co                         | 778                     | 60        | 718      |
| Ni                         | 853                     | 67        | 786      |
| Cu                         | 933                     | 75        | 858      |
| Zn                         | 1022                    | 89        | 933      |

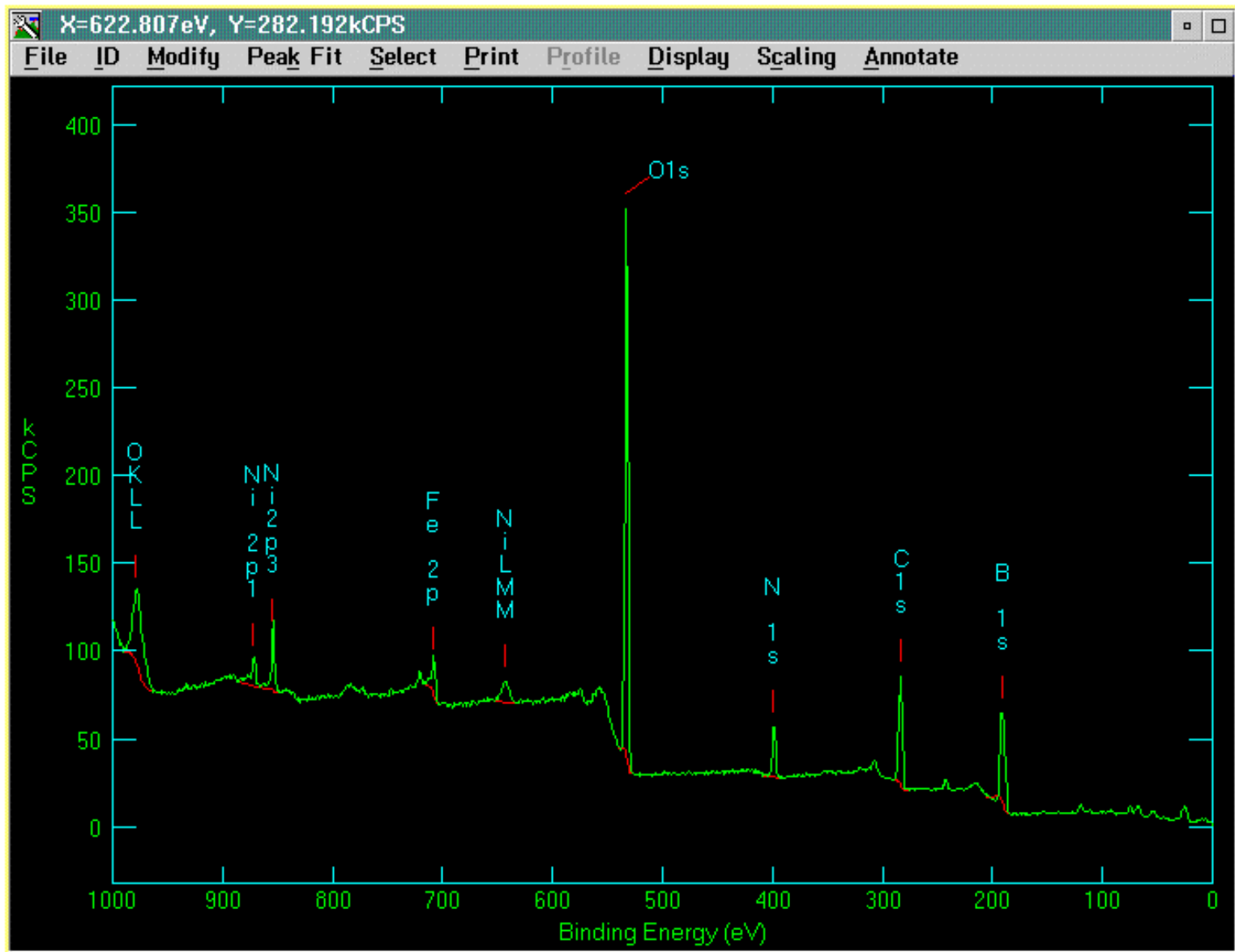


Fig.7.84. Aplicação de XPS para análise quantitativa de uma liga ferrosa (Fe-Ni-C)

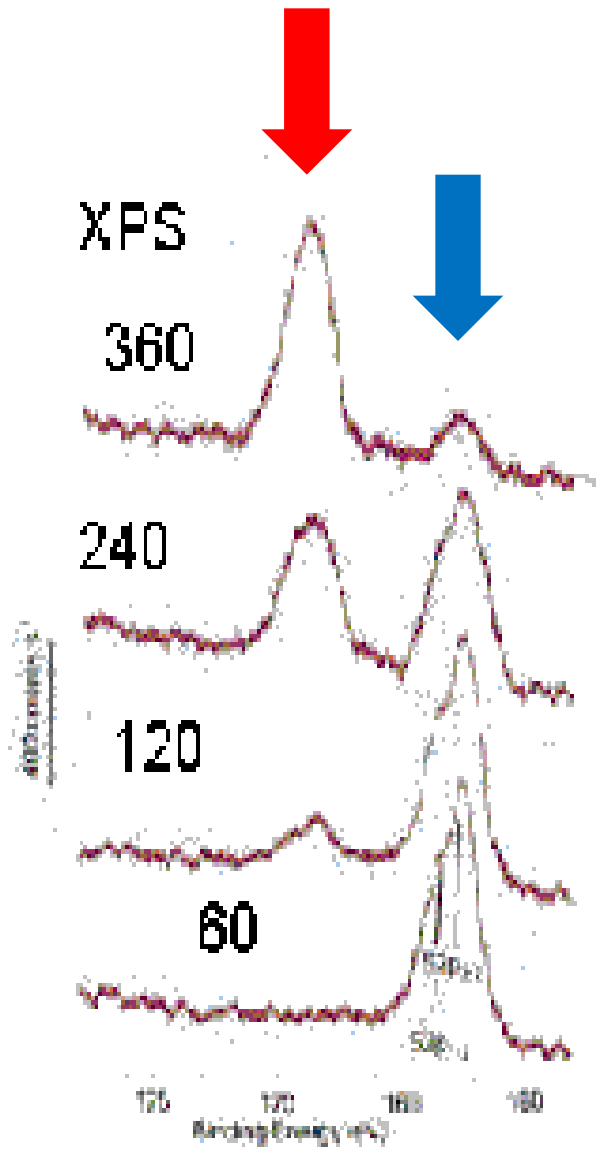


Fig.7.85. Aplicação de XPS para avaliação de estado de oxidação de uma peça de alumínio (ligações Al-O, aumentam com o tempo de exposição à atmosfera de O<sub>2</sub>)

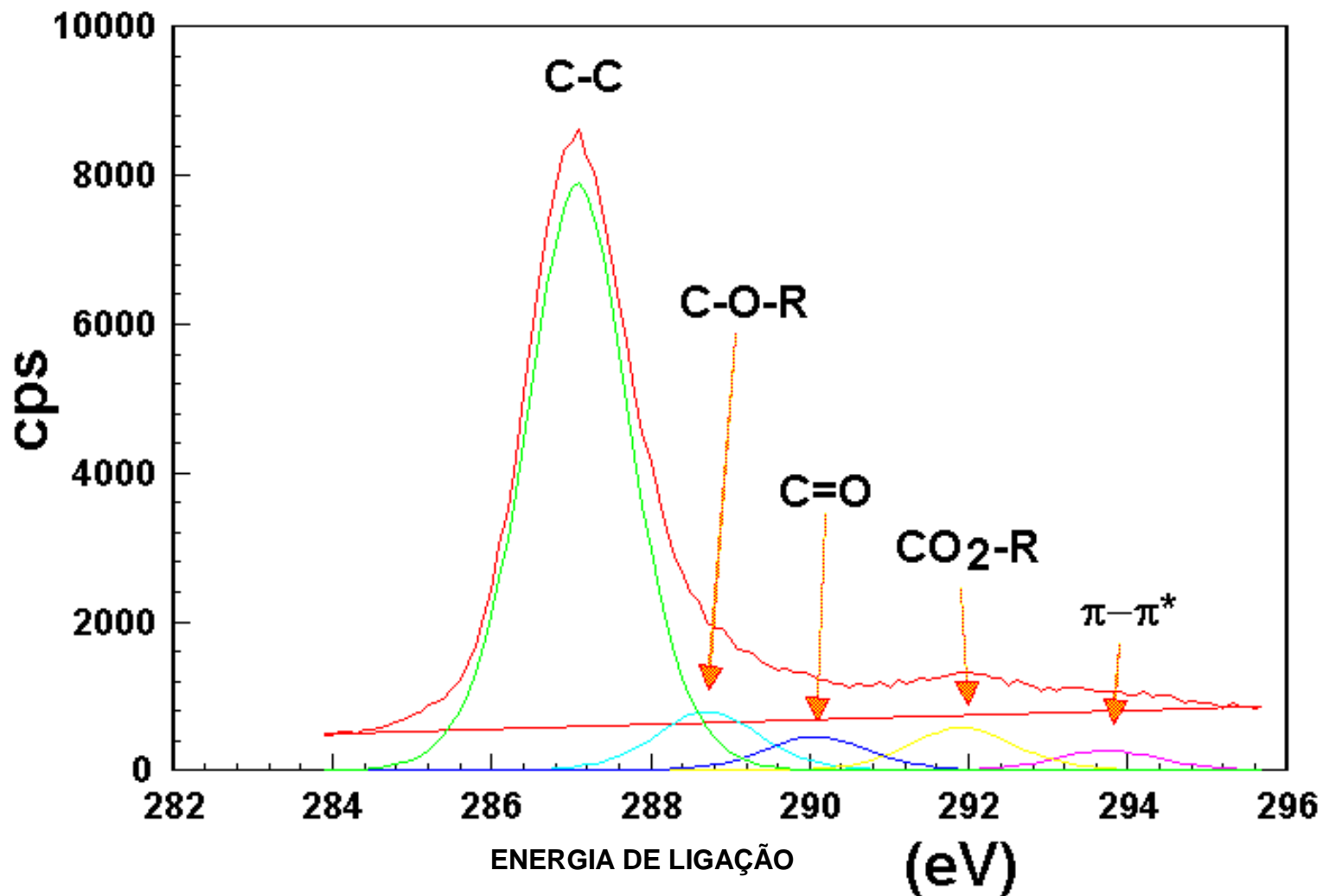


Fig.7.86. Espectro de XPS de uma amostra de poliestireno modificado por plasma de oxigênio (ligações carbono-oxigênio).

# Espectroscopia de Elétrons Auger

## Auger Electron Spectroscopy - AES

The AES technique uses an electron beam to excite the sample, and then measures the energies of secondary electrons emitted.

-Elemental composition information (and some chemical information) is obtained from the top two to five atomic layers.

- An ion etch gun is used to rapidly "depth profile" through layers to provide a continuous plot of composition with depth.

For example, the composition and thickness of layers in a complex thin-film structure can be evaluated using this technique.

### 7.3.6. Espectroscopia de elétrons Auger (AES, ESCA)

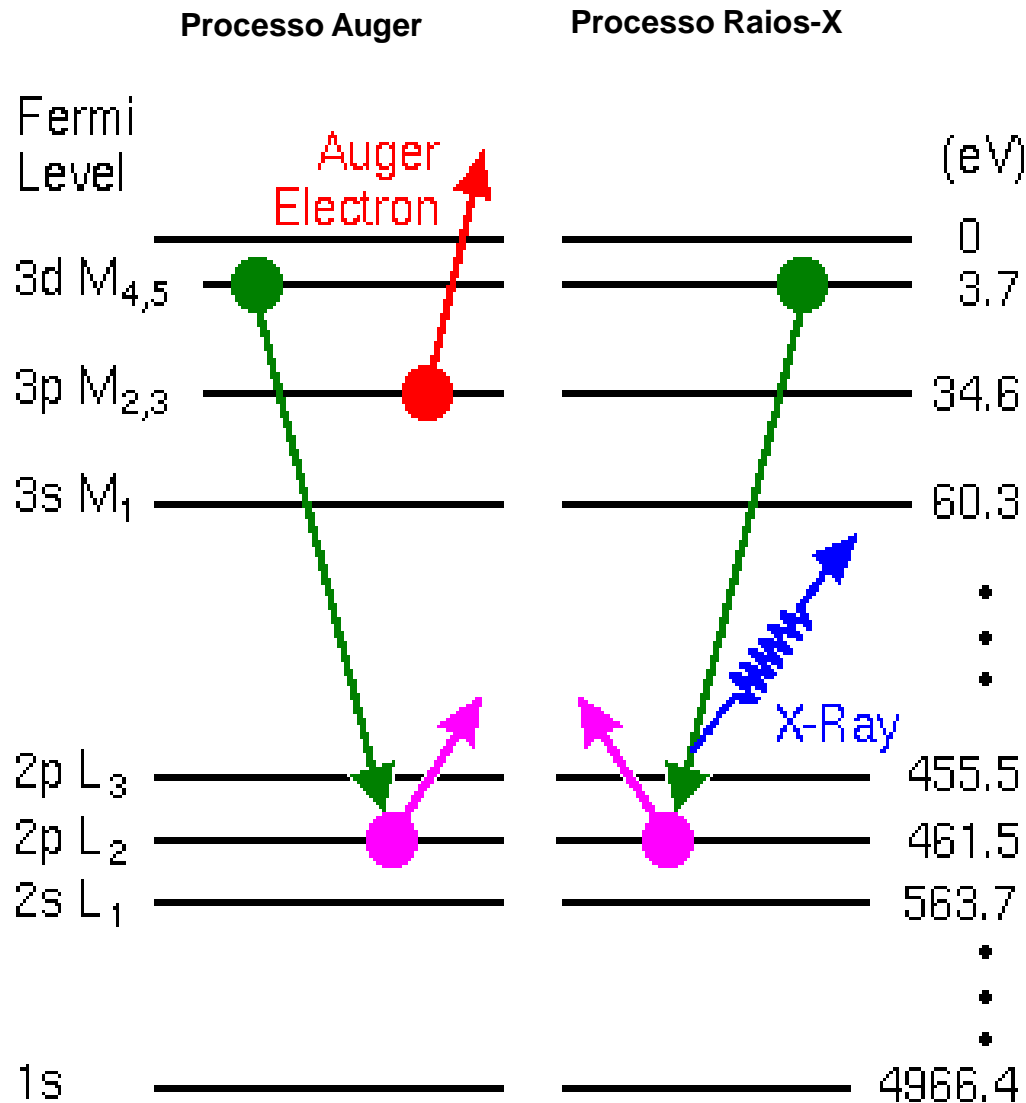


Figura.7.87. Processo Auger envolvendo 3 elétrons simultaneamente; Amostra de titânio utilizado como biomaterial em implantes (LMM energia do elétron Auger: ~423 eV;  $E_{Auger} = E_{L2} - E_{M4} - E_{M3}$ )

# Espectroscopia Auger

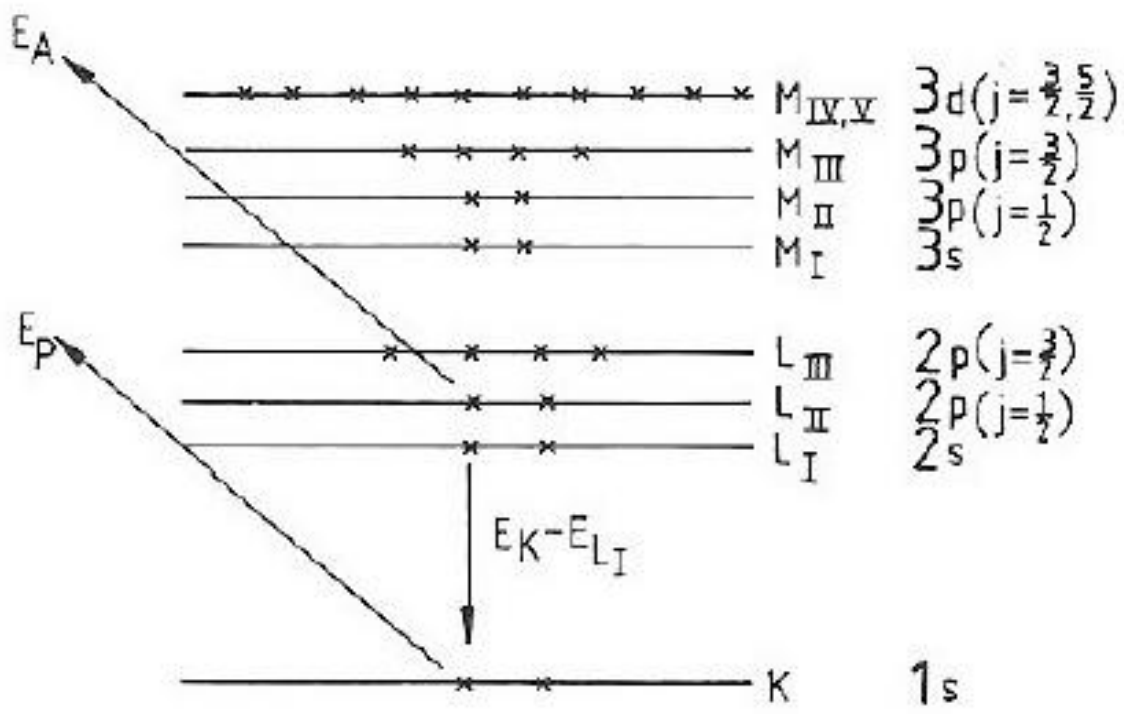
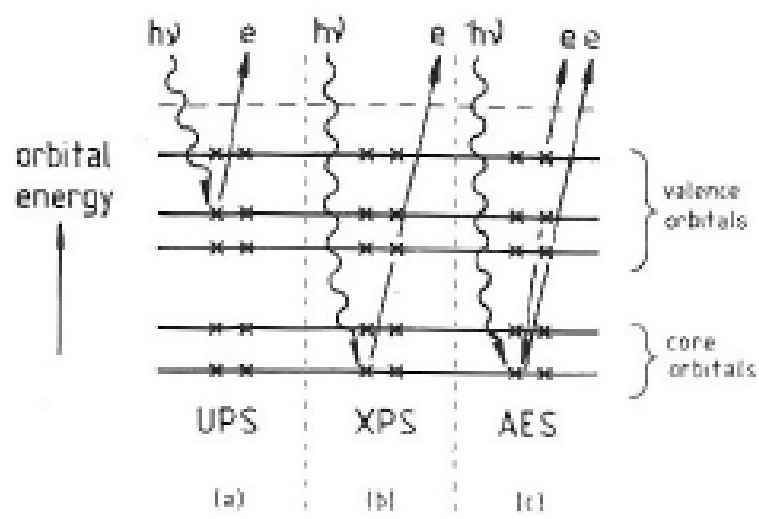


Figure 8.23 Illustration of a  $KL_1L_{11}$  Auger process.

Hollas, *Modern Spectroscopy*  
 Physics Reports 146 (6) 1987



## Espectroscopia Auger

O processo ocorre em duas etapas:

1 - um foton de alta energia remove um eletron de um orbital do caroço do átomo A:



Figure 8.1 Processes occurring in (a) ultraviolet photoelectron spectroscopy (UPS), (b) X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), (c) Auger electron spectroscopy (AES).

2 - um eletron de um orbital mais alto ocupa a vacância criada, liberando energia suficiente para remover um segundo fotoeletron ( o eletron Auger):  $A^+ \rightarrow A^{2+} + e$

Os dois processos ocorrem de forma simultânea. A energia cinética do eletron Auger é:

$$E_K - E_{L_I} = E_{L_{II}} + E_A$$

Onde  $E_K$  e  $E_{L_I}$  são as energias de ligação do atomo neutro,  $E_{L_{II}}$  é a energia de ligação de um eletron na camada  $L_{II}$  do íon

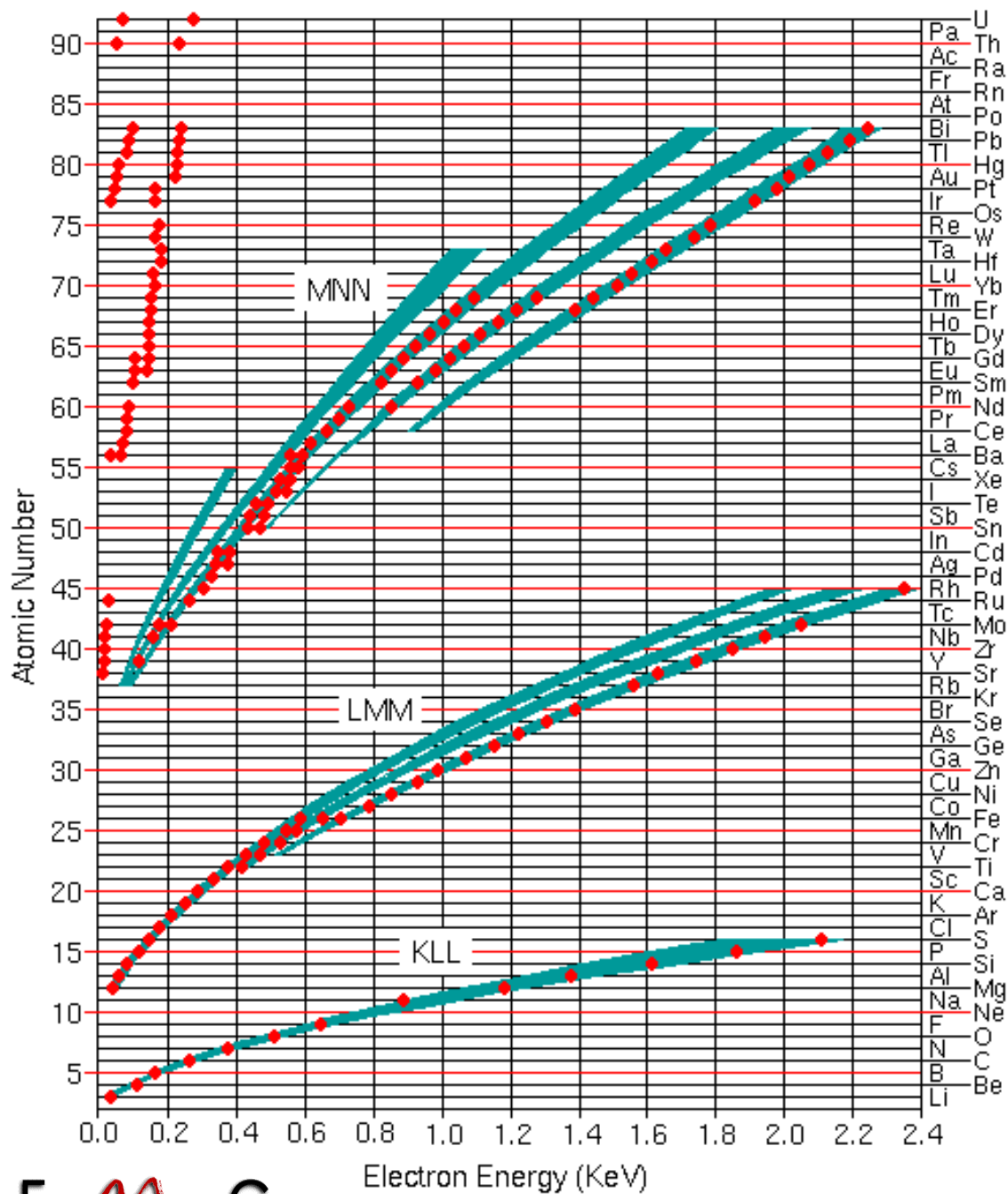


Figura.7.88. Diagrama representativo das principais transições em AES (KLL, LMM, e MNN)

## ADVANTAGES OF AES:

- . **Small spot size**
- . **Semi-quantitative elemental analysis**
- . **Elemental and chemical imaging**
- . **Elemental and chemical depth profiles**

Scanning Auger microscopy with a submicron analysis area can generate a high-magnification image and composition of the surface, enabling investigation of very small features. Typical detection limits for AES are 0.5 to 3 atom percent.

# Vantagens da Técnica AES

- **Análise superficial elementar (profundidade de 20-50 Å).**
- **Detecção de todos os elementos com exceção do Hélio e do Hidrogênio. Elevada sensibilidade para elementos leves.**
- **Obtenção de perfis de profundidade.**
- **Distribuição espacial dos elementos - mapas de elétrons Auger, perfis em linha e **análise pontual**. Resolução espacial superior a 20 nm.**
- **Imagem de elétrons secundários com resolução superior a 200 nm.**

## Limitações:

- **Análise Auger limitada a amostras condutoras ou semicondutoras.**
- **Possibilidade de deterioração da superfície devido à incidência do feixe de elétrons.**
- **Não é possível detectar o hidrogênio.**
- **O limite de detecção depende do número atômico dos elementos: elementos leves > 0.1%; elementos pesados > 1%.**
- **A resolução quantitativa depende da disponibilidade de fatores de sensibilidade adequados. Na ausência destes fatores o erro de análise é de  $\pm 10\%$ .**

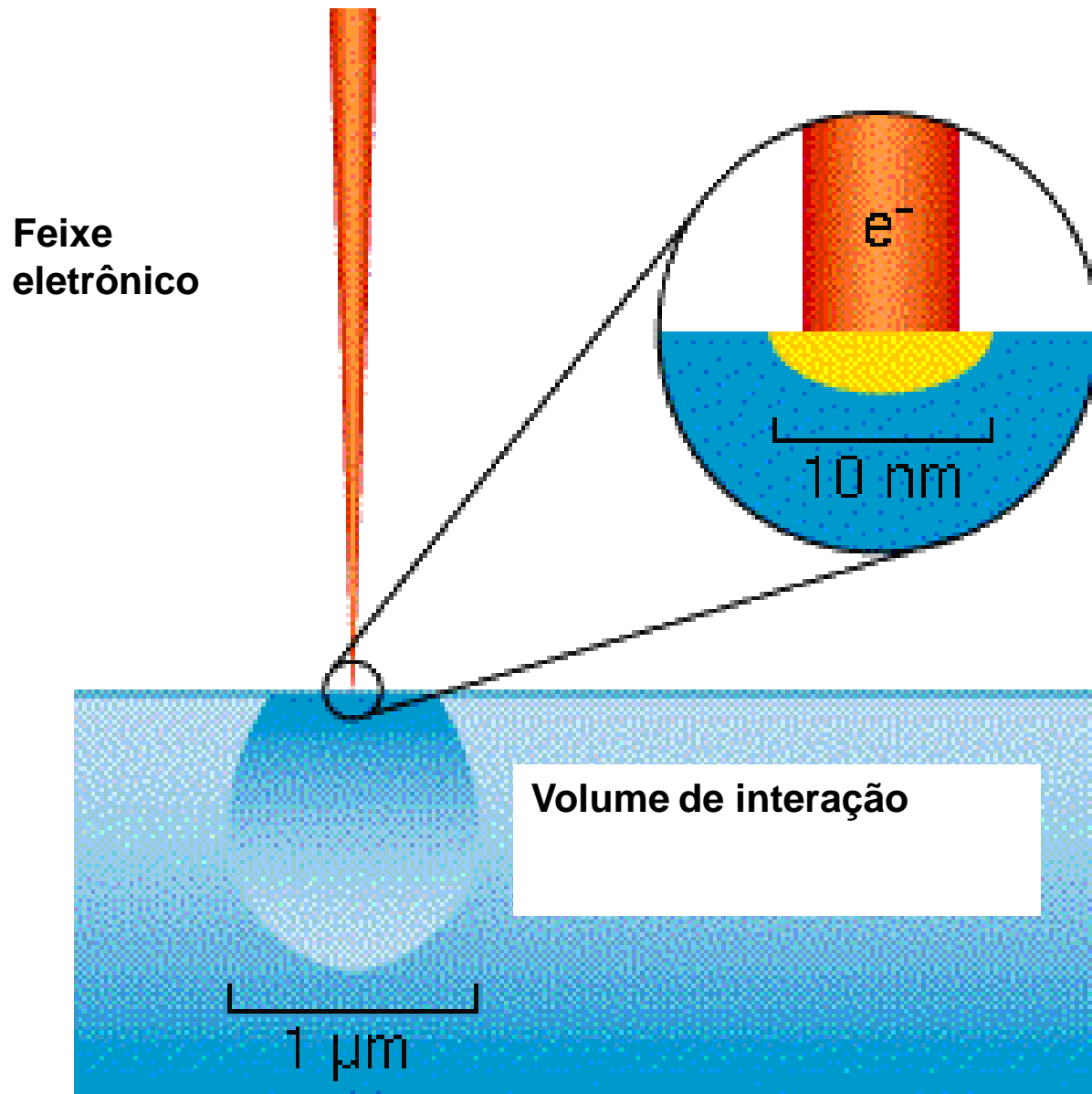
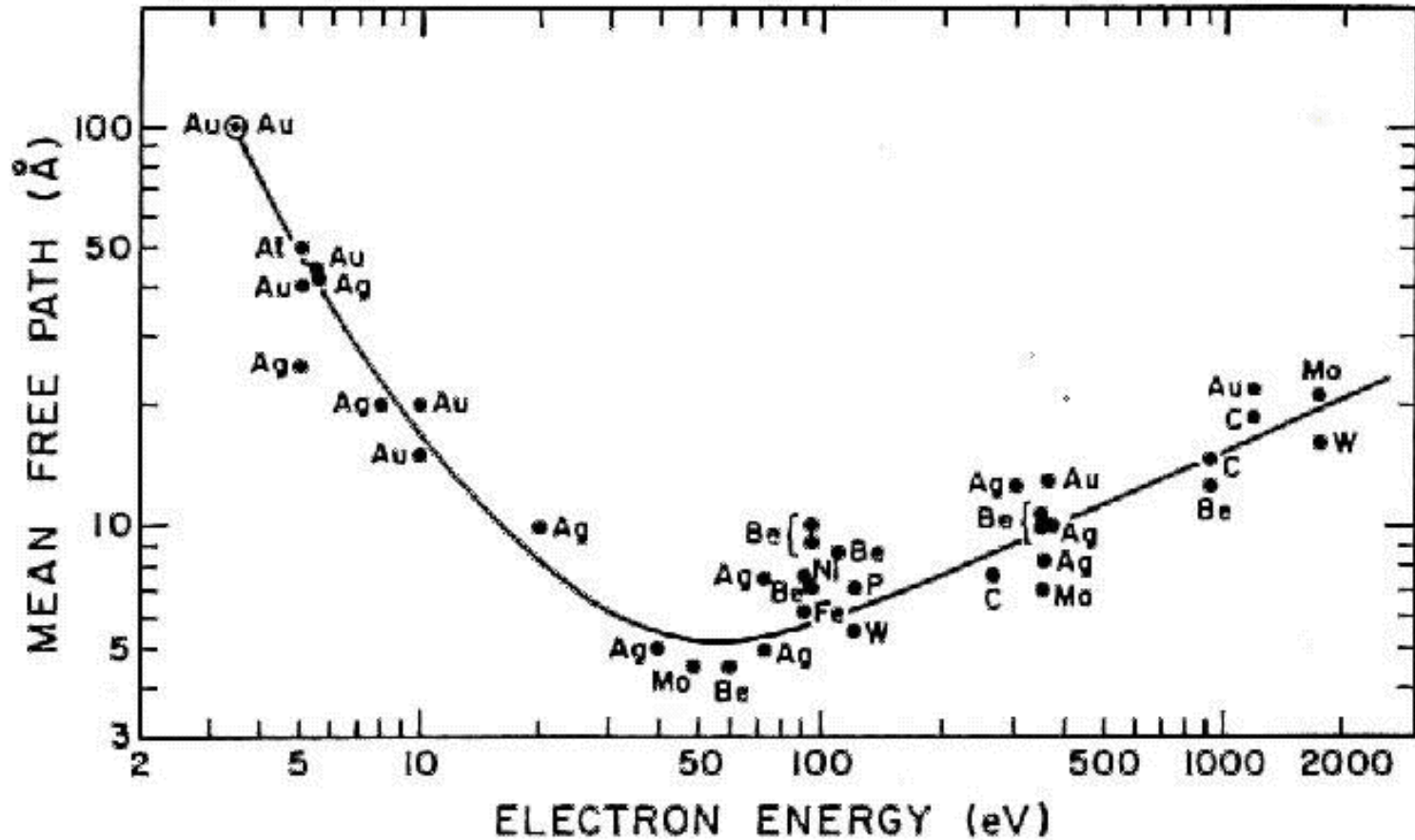


Figura.7.89. Ilustração da resolução lateral (pequeno volume  $3e^{-19}$  cc) obtido por espectroscopia Auger.

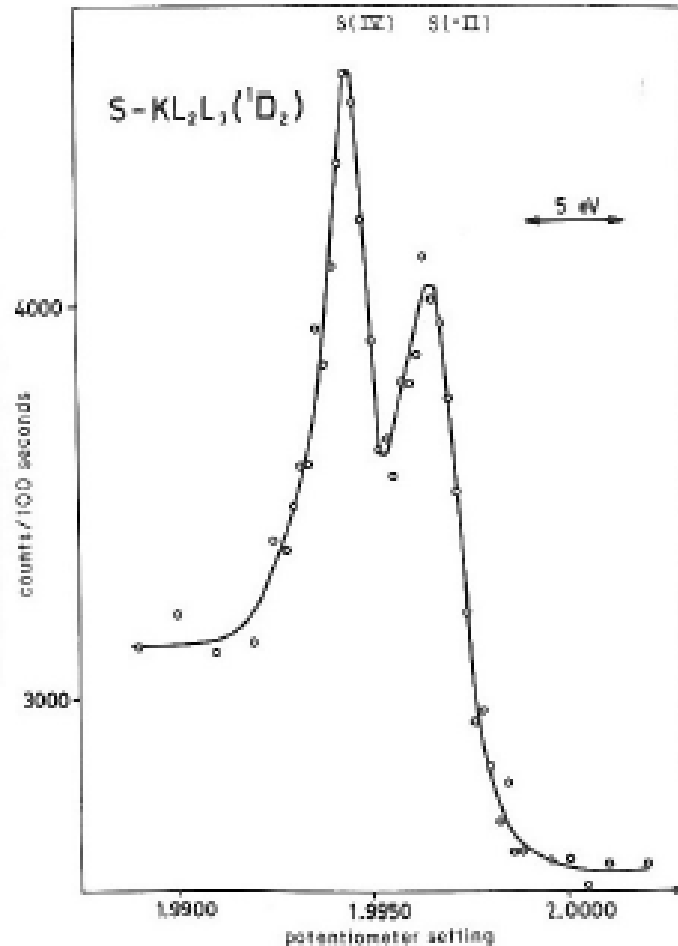
## APPLICATIONS OF AES:

- . **Semiconductor failure analysis**
- . **Bond pad and die attach analysis - FA and QA/QC**
- . **Thin film layer composition and thickness determination on magnetic disks**
- . **Contamination analysis at thin film interfaces**
- . **Oxide thickness and chromium enrichment in electropolished stainless steel**

# WHAT MAKES AUGER SPECTROSCOPY A "TRUE (!) SURFACE ANALYSIS TECHNIQUE"?



## Espectroscopia Auger do $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$



O íon  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  tem uma forma tetraédrica com dois tipos de átomos enxofres, um com estado de oxidação +6 e outro -2., dando os dois picos do espectro.

*Physics Letters* **20**, 156 (1966)  
Hollas: *Modern Spectroscopy*

### 4.3. Análise de Filmes Finos

A espectroscopia Auger é uma importante ferramenta para análise de filmes finos (Thin Film Analysis – TFA). Esta aplicação é realizada através da combinação de desbaste por íons e de AES para determinação do perfil da concentração de elementos com a profundidade em filmes finos.

Para isto são utilizados dois feixes: o feixe de elétrons e um feixe de íons, que realiza o desbaste no material, com dimensões muito superiores ao diâmetro do feixe de elétrons.

A simultaneidade do bombardeamento iônico da amostra com a análise Auger, provoca perturbações mínimas na medida, visto que o número de elétrons secundários criados pelo bombardeamento iônico é pequeno em relação à quantidade criada pelo feixe de elétrons.

A maior vantagem desta técnica sobre uma análise seqüencial, onde o desbaste é cessado durante a medida Auger, é que a contaminação é bastante reduzida pois o tempo para deposição de impurezas é menor.

A composição da amostra em função da profundidade no material analisado é obtida considerando-se a intensidade das energias correspondentes aos diversos elementos presentes no espectro em função do tempo de desbaste.

## 4.4. Análise de Falhas

A falha de um dispositivo pode ser frequentemente relacionada à contaminação de uma superfície durante uma determinada etapa do processo, por exemplo:

- Impurezas, como hidrocarbonetos e alcalinos, deixadas na superfície após uma limpeza e a remoção incompleta de fotorresiste, podem resultar em baixa aderência entre filmes metálicos;
- a remoção incompleta de passivação sobre um contato metálico pode resultar em uma ligação com baixa resistência mecânica e/ou alta resistência de contato;
- elementos metálicos ativos (como Fe, Ni, Cr, Ag, Cu, etc.) em filmes de ouro atuam como inibidores potenciais de ligação;
- metais difundidos da superfície podem formar óxidos sobre filmes de ouro.

Em geral estas concentrações de impurezas e formações de óxido possuem uma distribuição com espessuras menores que algumas centenas de ângstrons e, portanto, uma técnica de análise sensível a superfície é necessária para sua identificação.

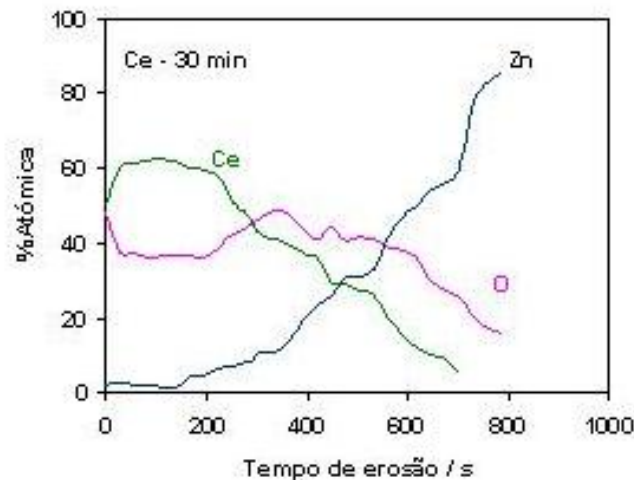
## 4.2. Microscopia de Varredura Auger ( Scanning Auger Microscopy – SAM)

Imagens de uma amostra podem ser obtidas combinando o feixe analítico de elétrons com um sistema de deflexão do feixe para varredura x-y da amostra. A limitação para a aplicação deste sistema é sua relação sinal- ruído, bastante pobre devido a instabilidade da corrente de elétrons na fonte de emissão por campo. Os sistemas de SAM, entretanto, podem ser utilizados para realizar análise pontual com excelente resolução ( $< 3\mu\text{m}$ ), ou para obter um mapeamento bidimensional da concentração de determinados elementos na superfície. Os elétrons secundários usuais são utilizados para monitorar a topologia da superfície e localizar as áreas de interesse. Na obtenção do mapeamento das concentrações, a intensidade do display é controlada pela magnitude dos picos Auger selecionados. A máxima excursão negativa no espectro diferencial é tomada como medida de corrente.

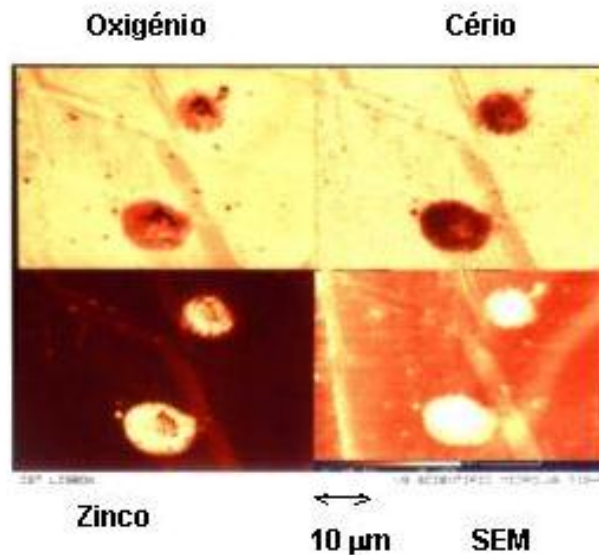
# TRATAMENTO DE AÇO GALVANIZADO POR IMERSÃO EM NITRATO DE CÉRIO

Tempo de Imersão – 30 min

## Perfis Auger



## Mapas Auger



# Técnicas Complementares de Caracterização de Materiais

## Análise Térmica

# Análise Térmica

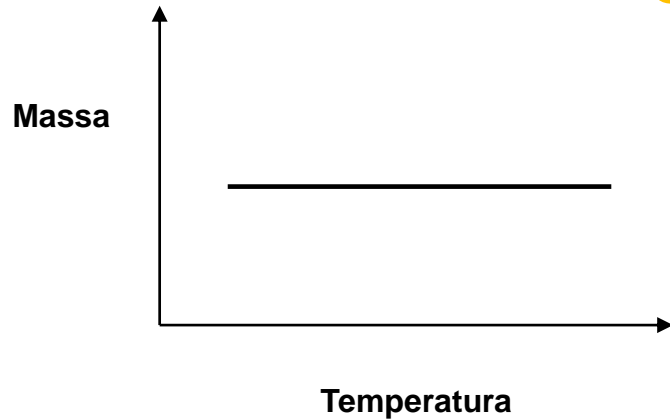
Tabela.7.3– Principais técnicas de análises térmicas.

| Propriedade | Técnica  |
|-------------|--|
| Massa       | Análise Termogravimétrica – TG<br>(Thermogravimetric Analysis)                 |
| Temperatura | Análise Térmica Diferencial – DT<br>(Differential Thermal Analysis)            |
| Entalpia    | Análise Calorimétrica Diferencial – DSC<br>(Differential Scanning Calorimetry) |
| Dimensões   | Análise Dilatométrica – TD<br>(Thermodilatometry)                              |

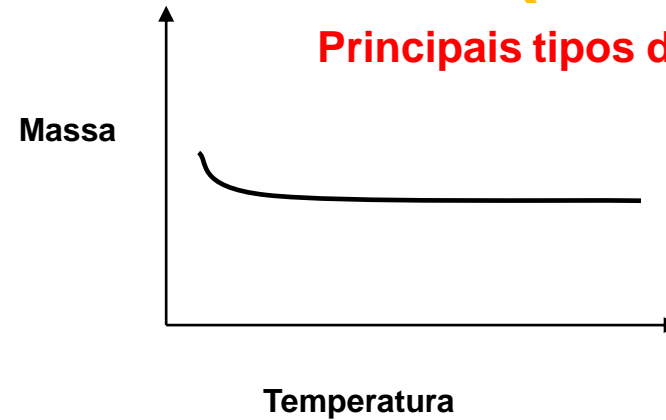
# Análises Térmicas

# Análise Termogravimétrica (TGA)

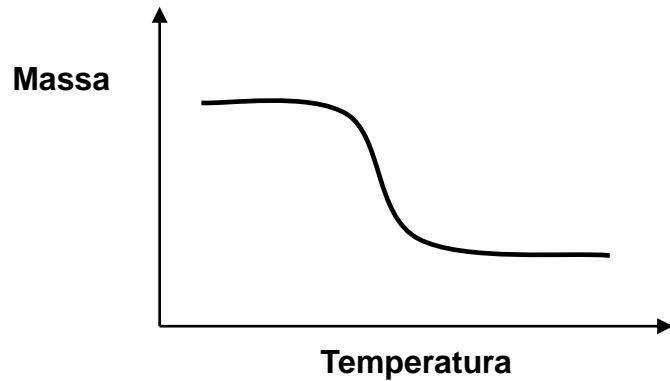
Principais tipos de curvas de TG.



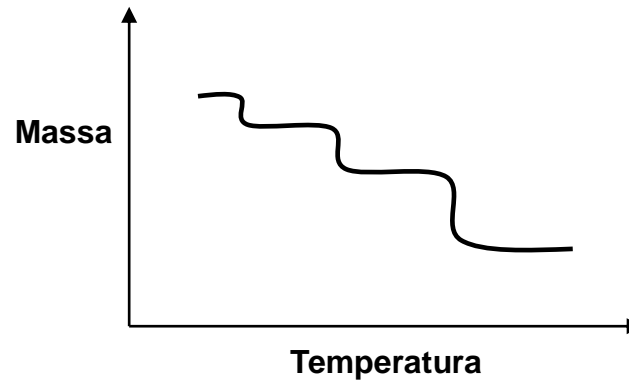
(a)



(b)



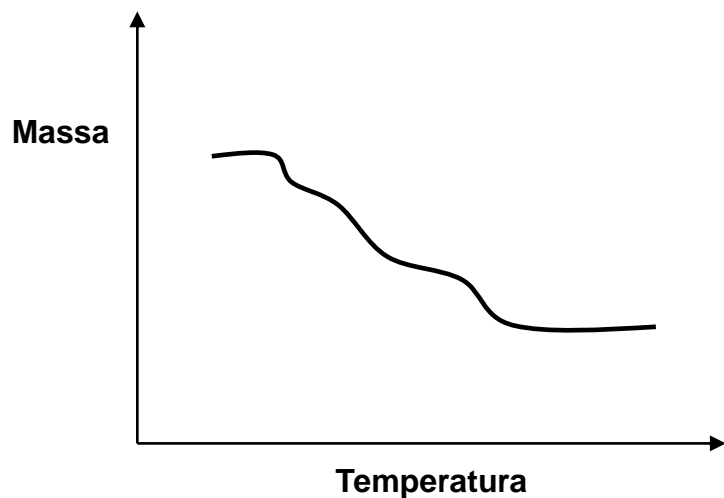
(c)



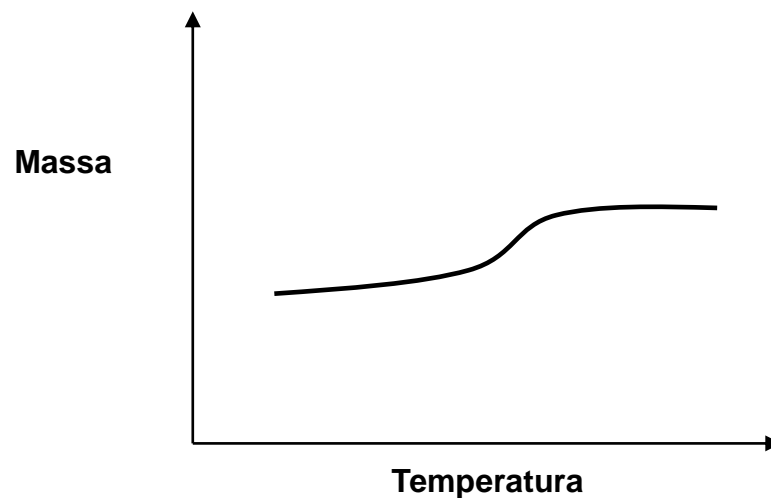
(d)

- (a) Ausência de decomposição com liberação de produtos voláteis.
- (b) Curva característica de processos de desorção e secagem.
- (c) Decomposição em um único estágio.
- (d) Decomposição em vários estágios.

# Principais tipos de curvas de TGA



(e)



(f)

(e) Decomposição em vários estágios.

(f) Reação com aumento de massa, e.g. oxidação.

# Análise Termogravimétrica (TGA)

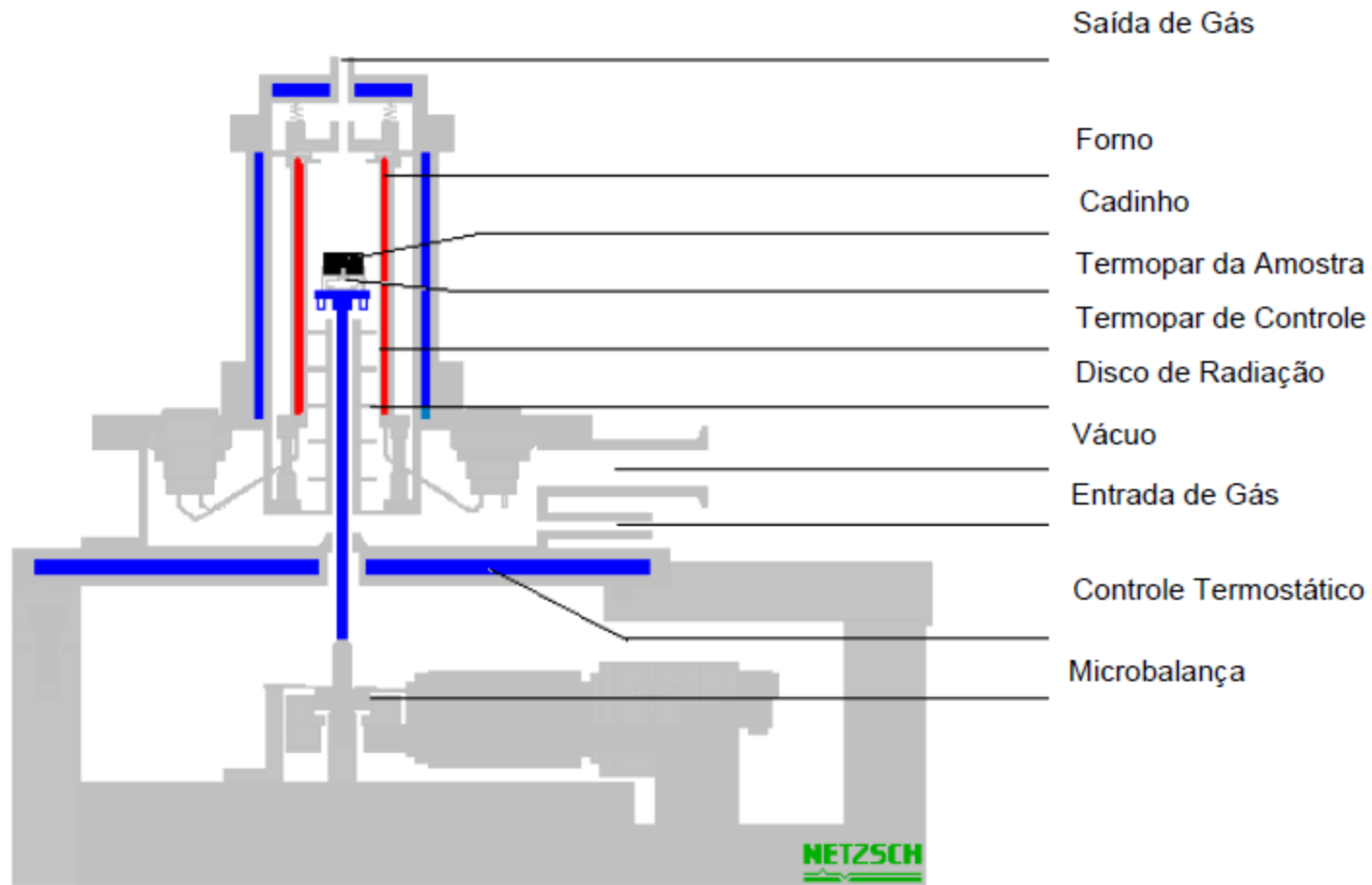
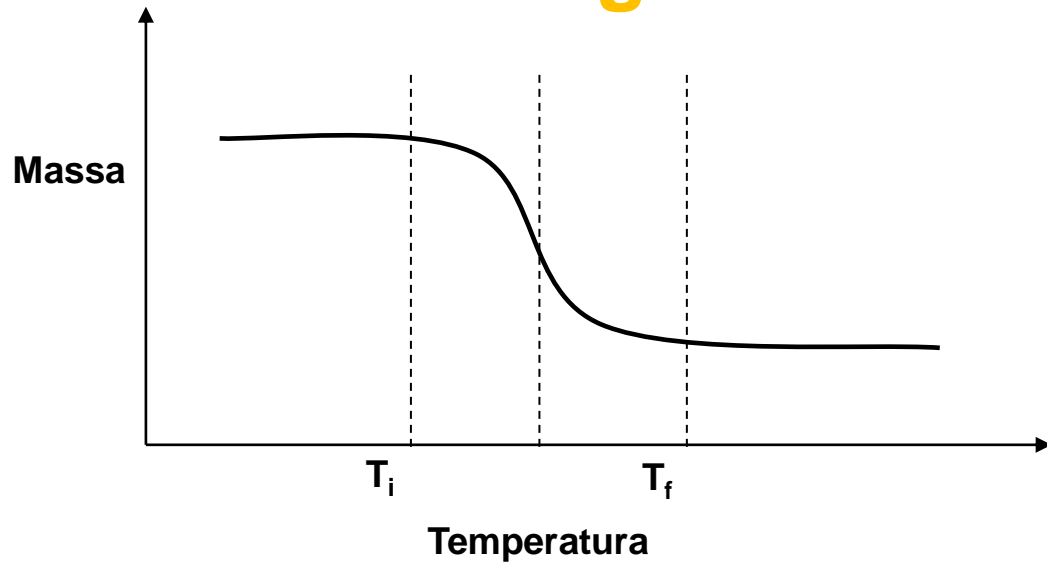


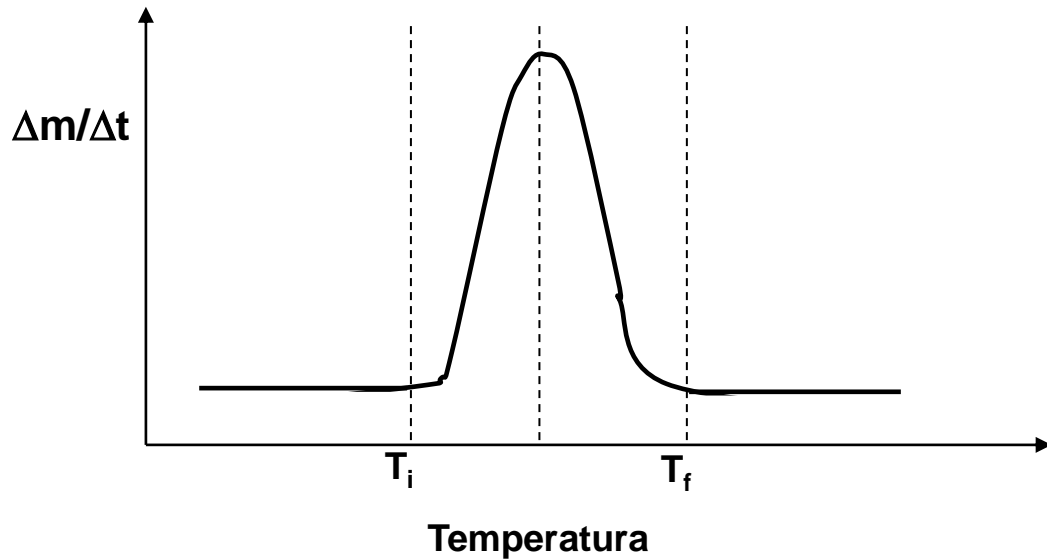
Figura 3 - Desenho detalhado de um equipamento de termogravimetria

# Análise Termogravimétrica (TGA)



(a)

Comparação de curvas de TG (a) e DTG (b)



(b)

# Análise Termogravimétrica (TGA)

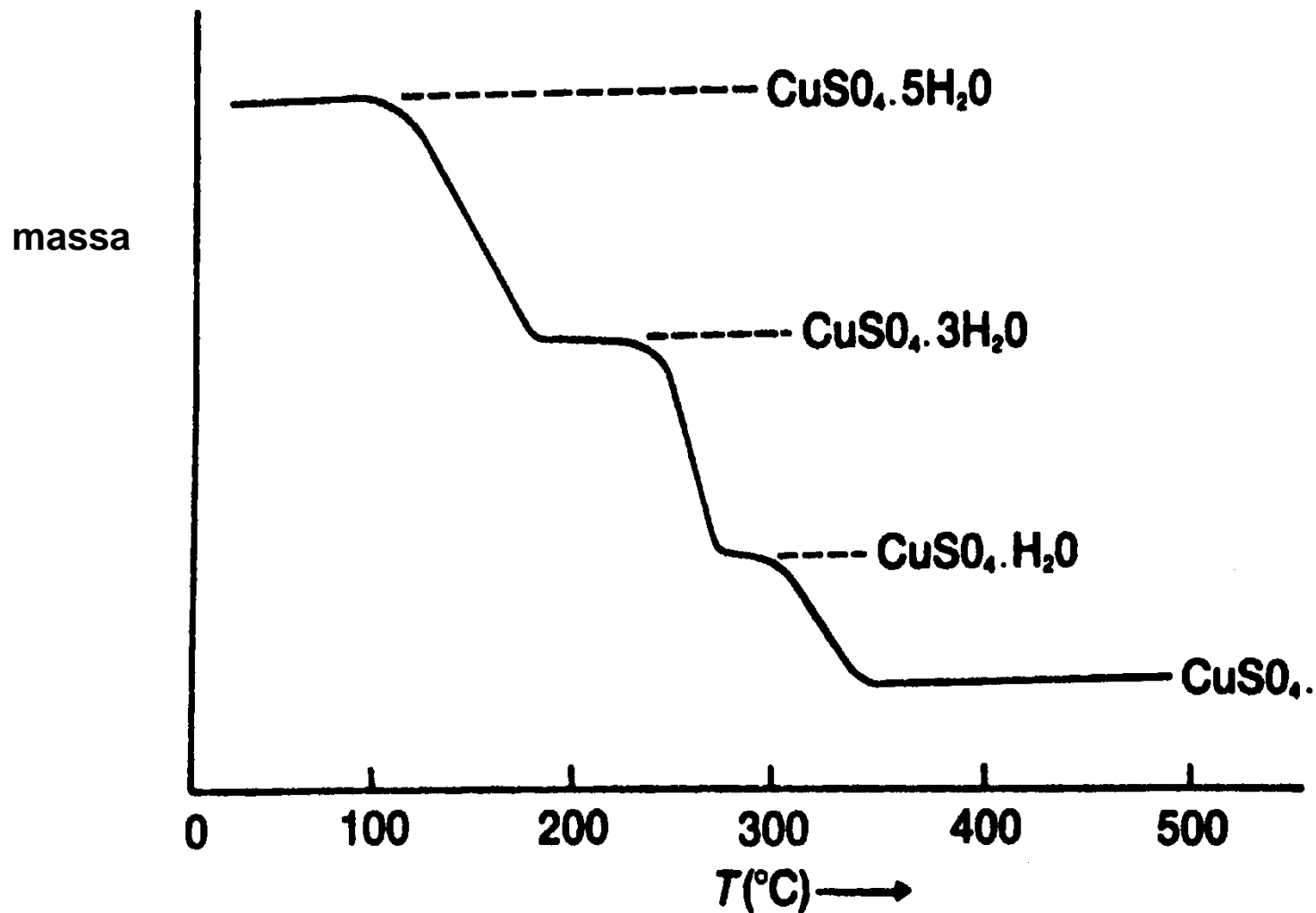
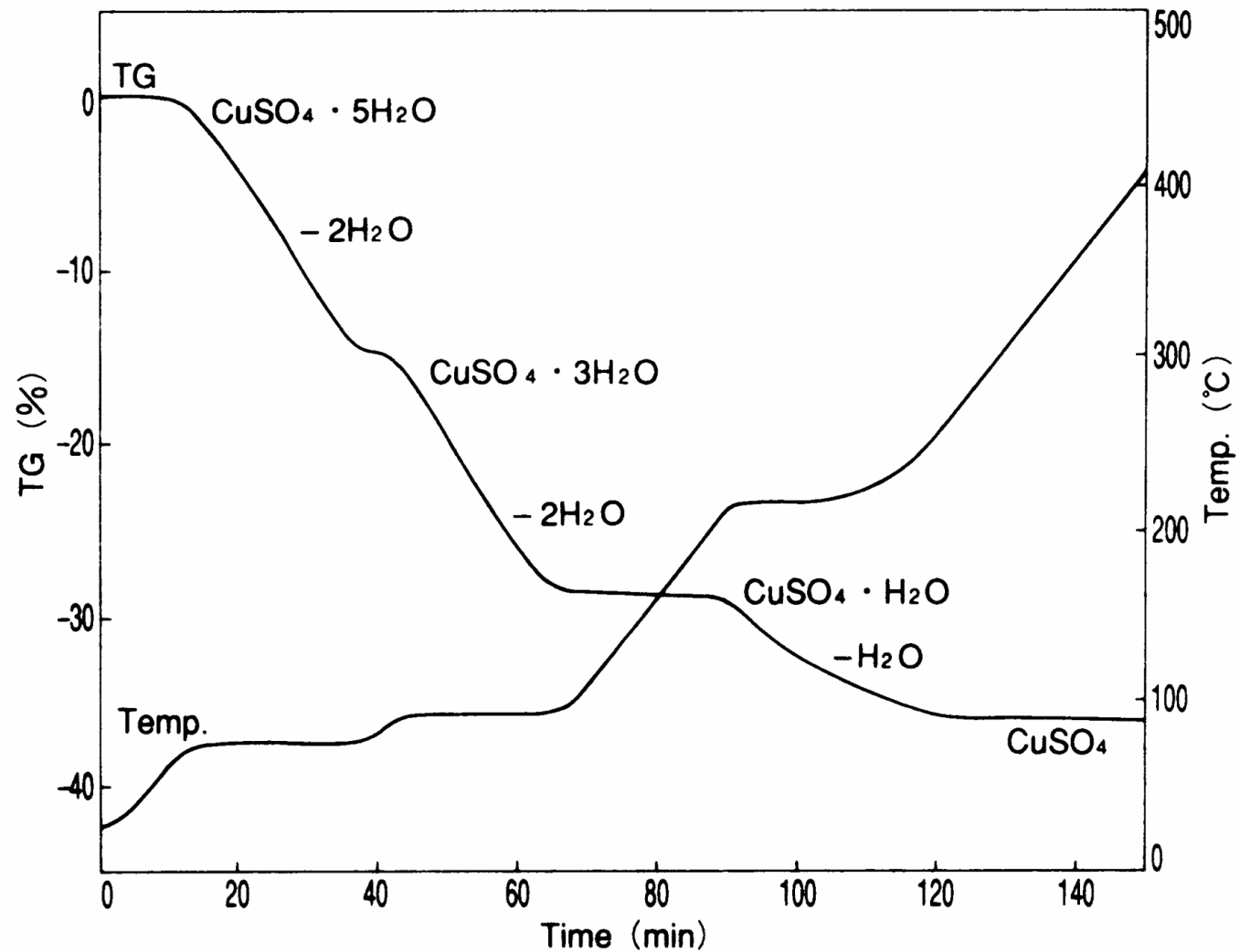


Figura.7.97. Curva termogravimétrica com decomposição da espécie em múltiplos estágios.

# Análise Termogravimétrica (TGA)



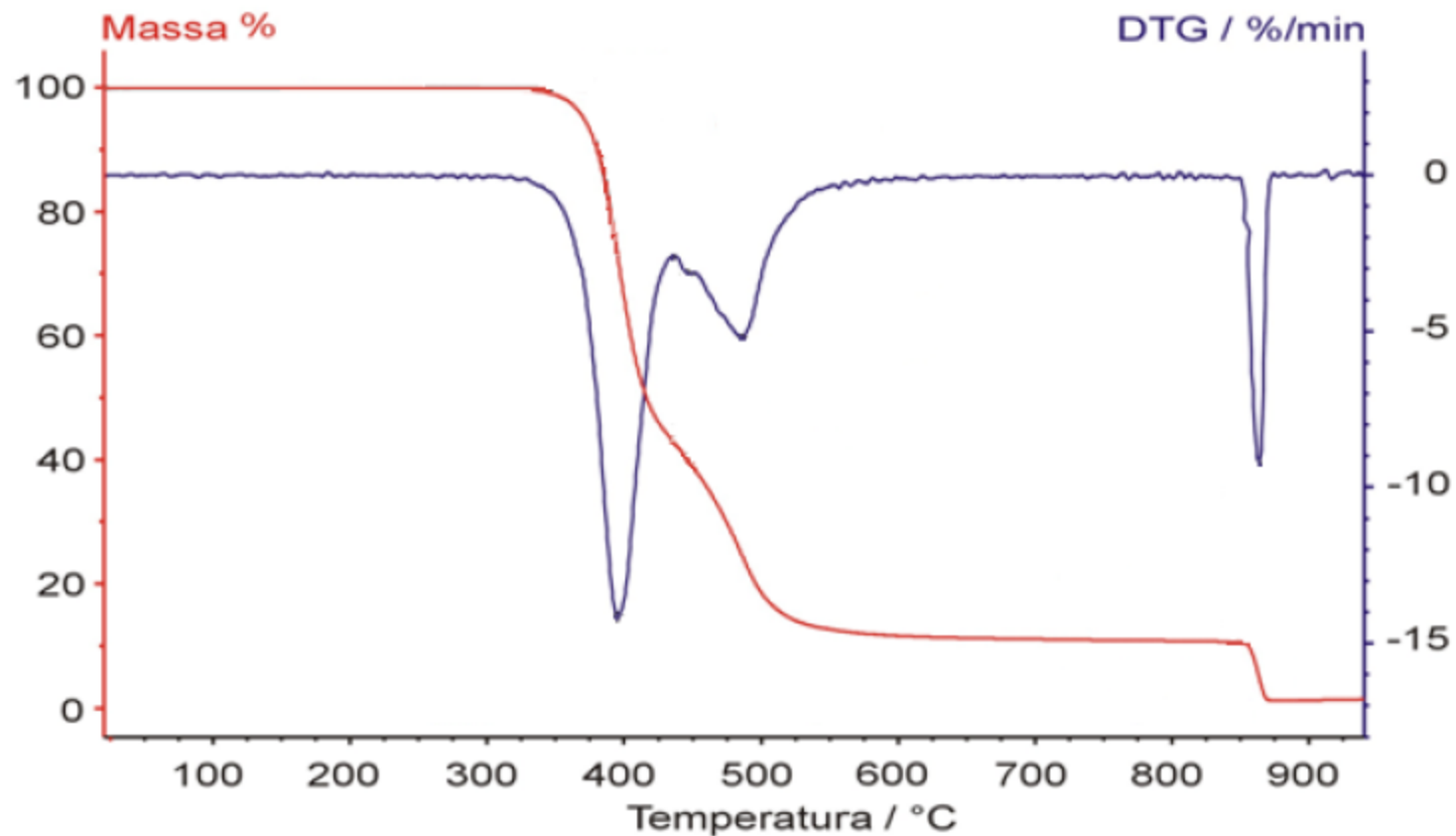
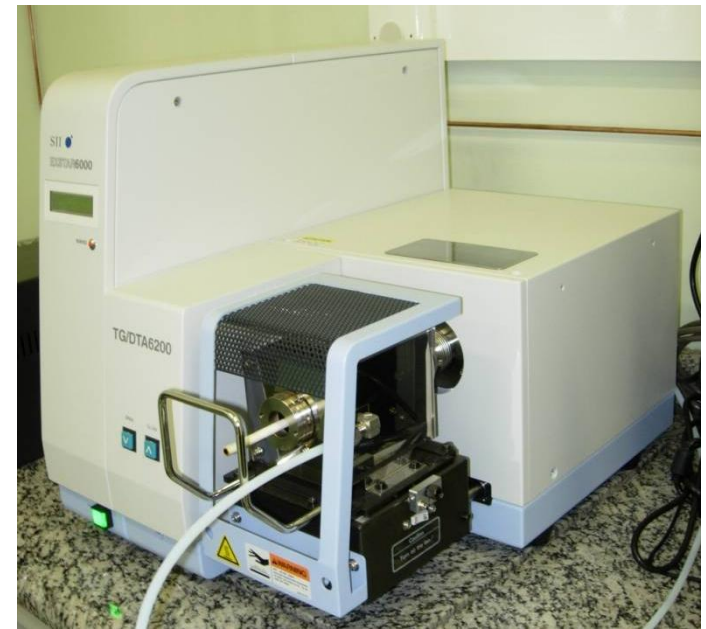
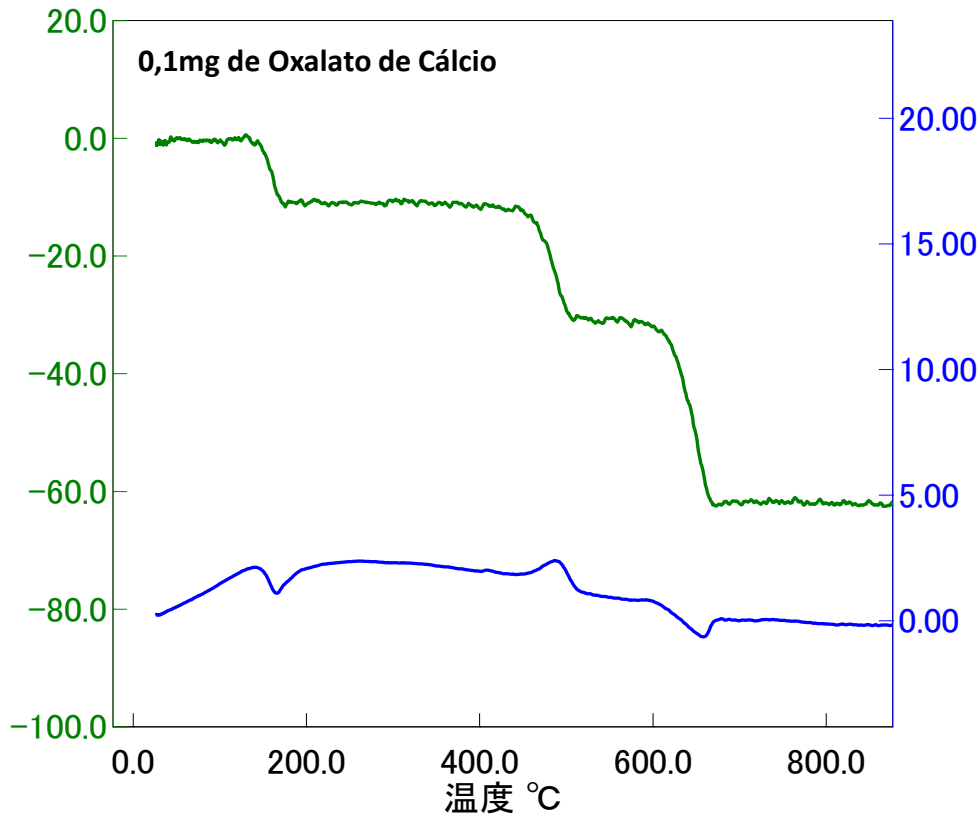
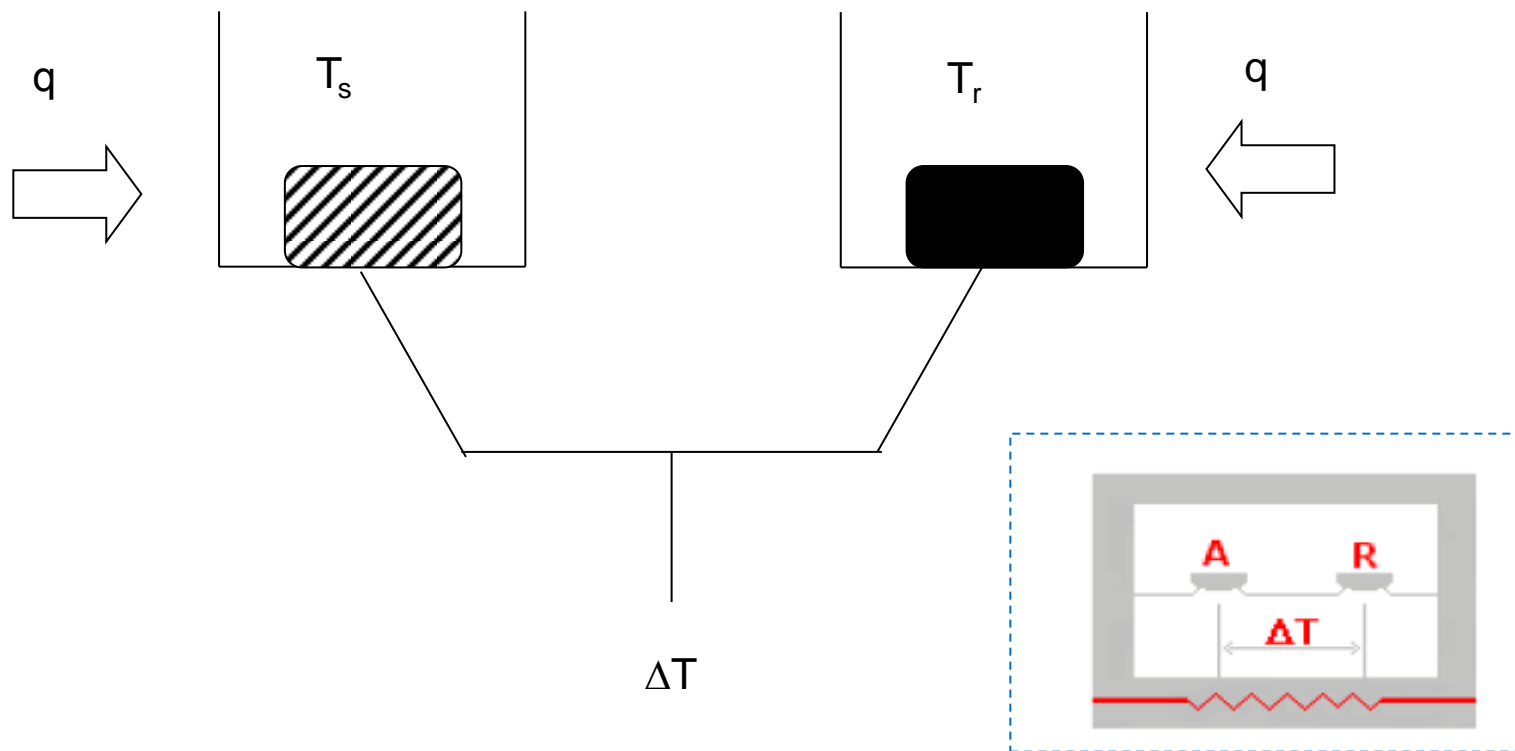


Gráfico 1 - Gráfico de TGA (vermelho) e sua derivada, DTG (azul)

# TG/DTA

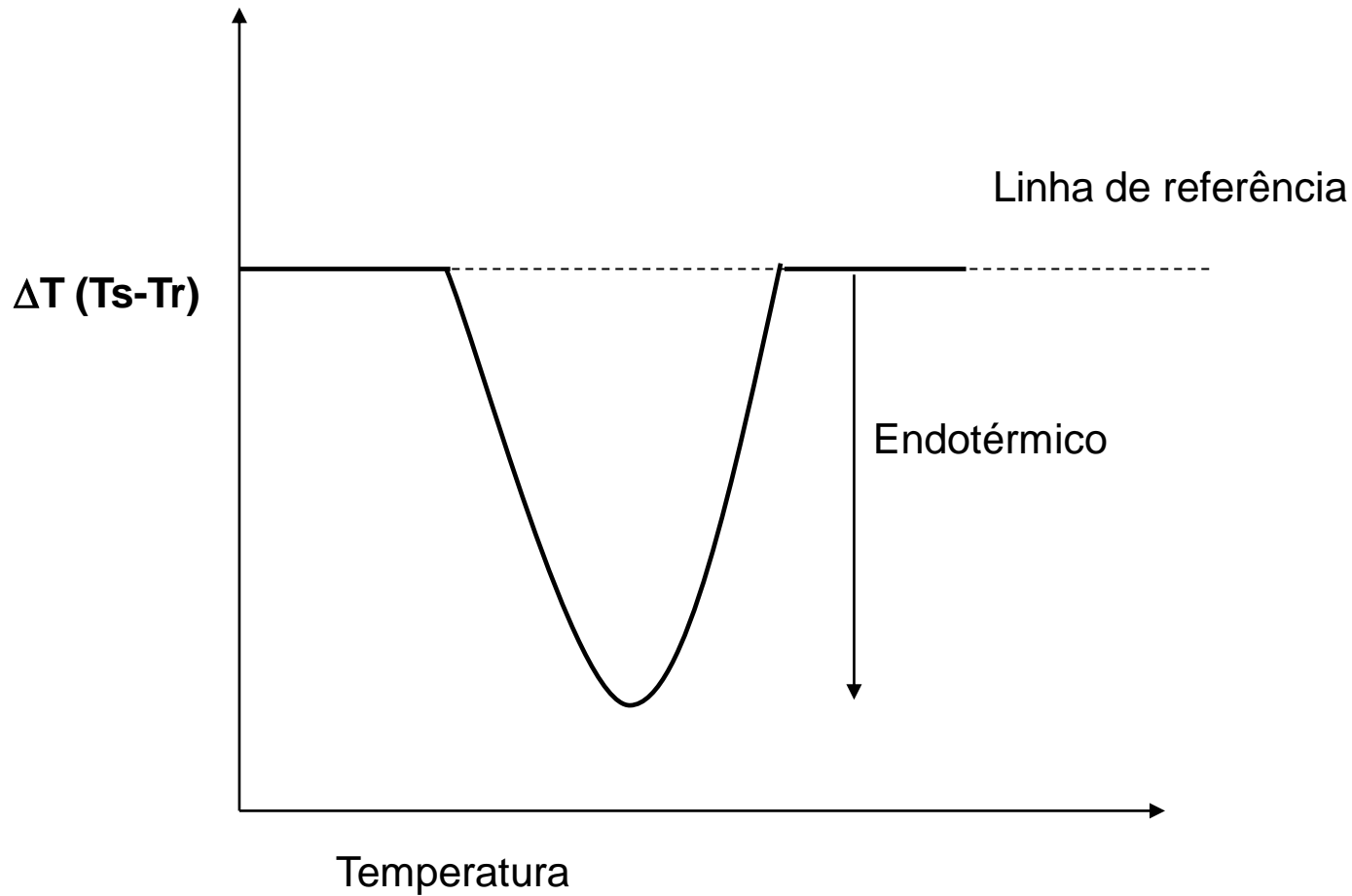


# Análise Térmica Diferencial (DTA)



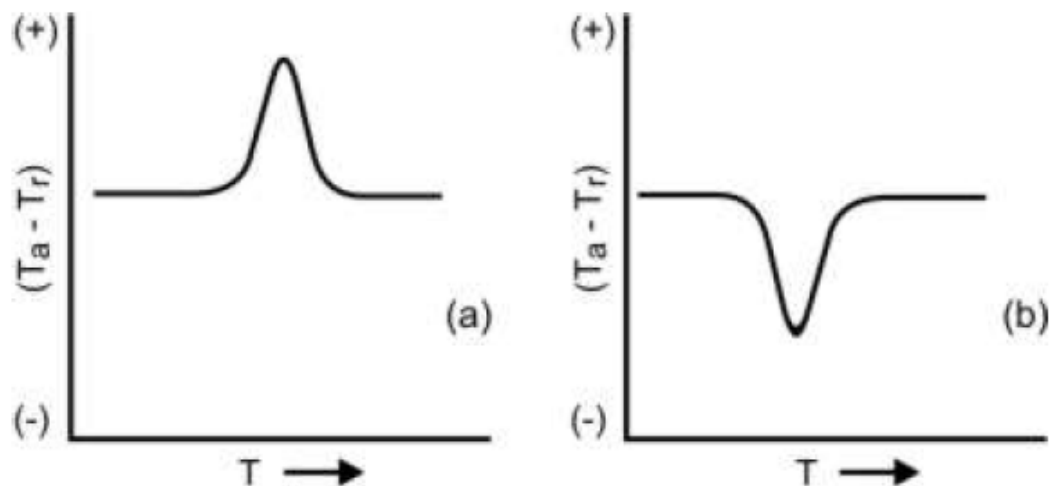
Representação esquemática do DTA.  $T_s$  indica a temperatura da amostra,  $T_r$  a temperatura do material de referência e  $q$  representa a energia fornecida ao sistema.

# Análise Térmica Diferencial (DTA)



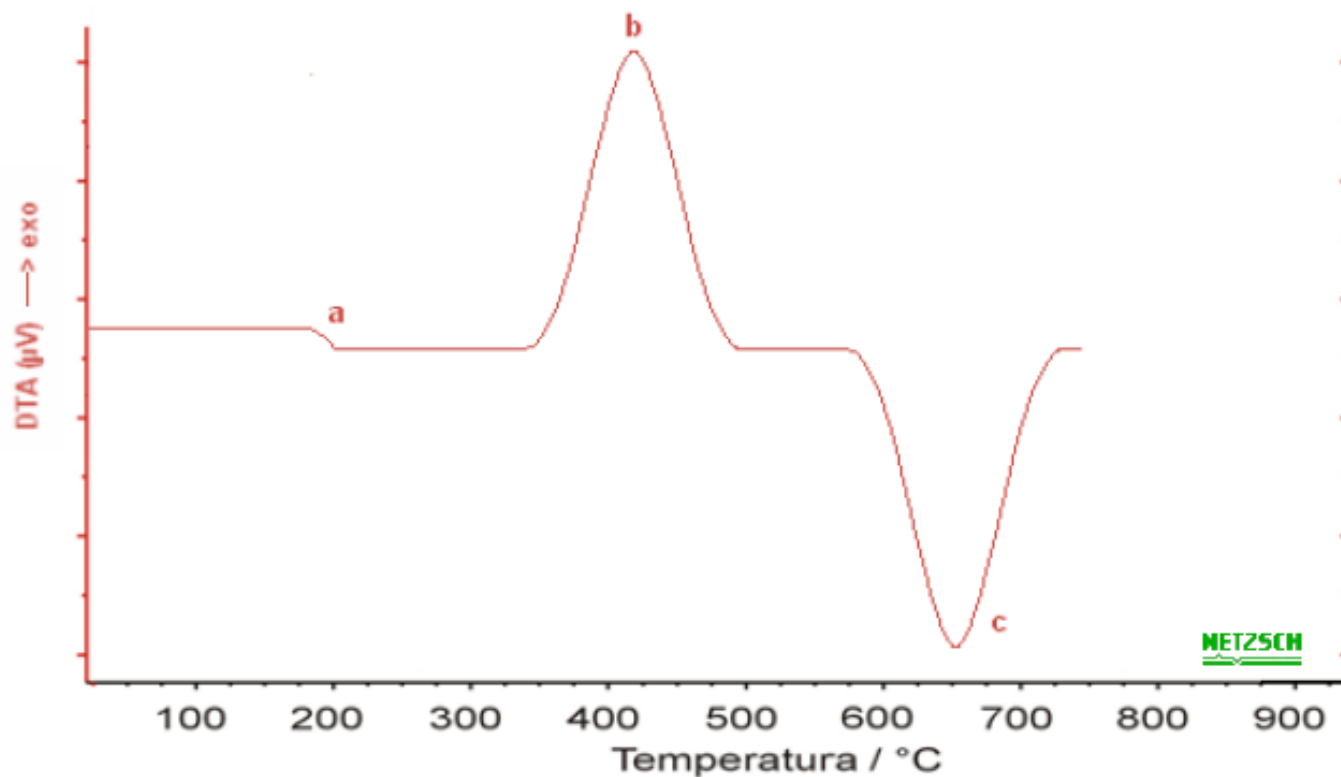
Curva típica de DTA.

# Análise Térmica Diferencial (DTA)



**FIGURA 1.** Curva esquemática de aquecimento (a) quando ocorre processo exotérmico para um sistema térmico diferencial e (b) quando ocorre processo endotérmico para um sistema térmico diferencial.

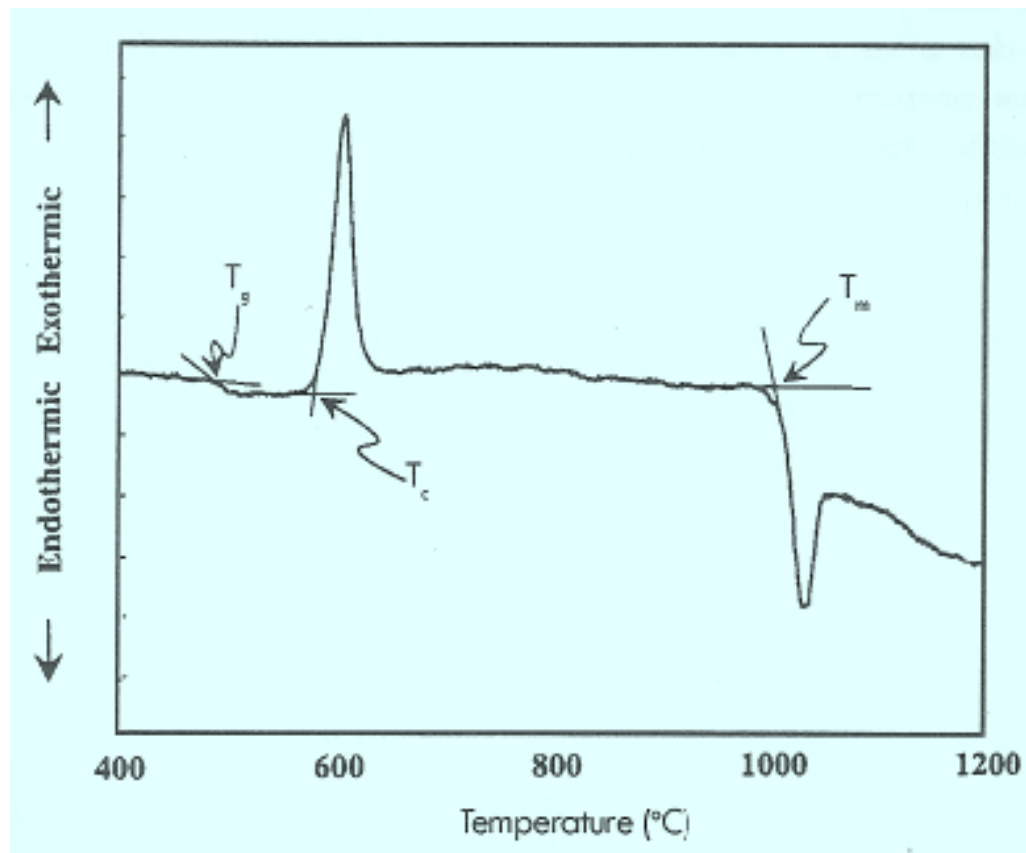
# Análise Térmica Diferencial (DTA)



a) Variação da capacidade calorífica b) Reação exotérmica c) Reação endotérmica.

Grafico 5 - Curva típica de uma análise térmica diferencial.

# Análise Térmica Diferencial (DTA)



Curva (DTA) ATD de uma cerâmica vítrea.

- Cristalização do vidro
- Fusão do Material

# Análise Calorimétrica Diferencial (DSC)

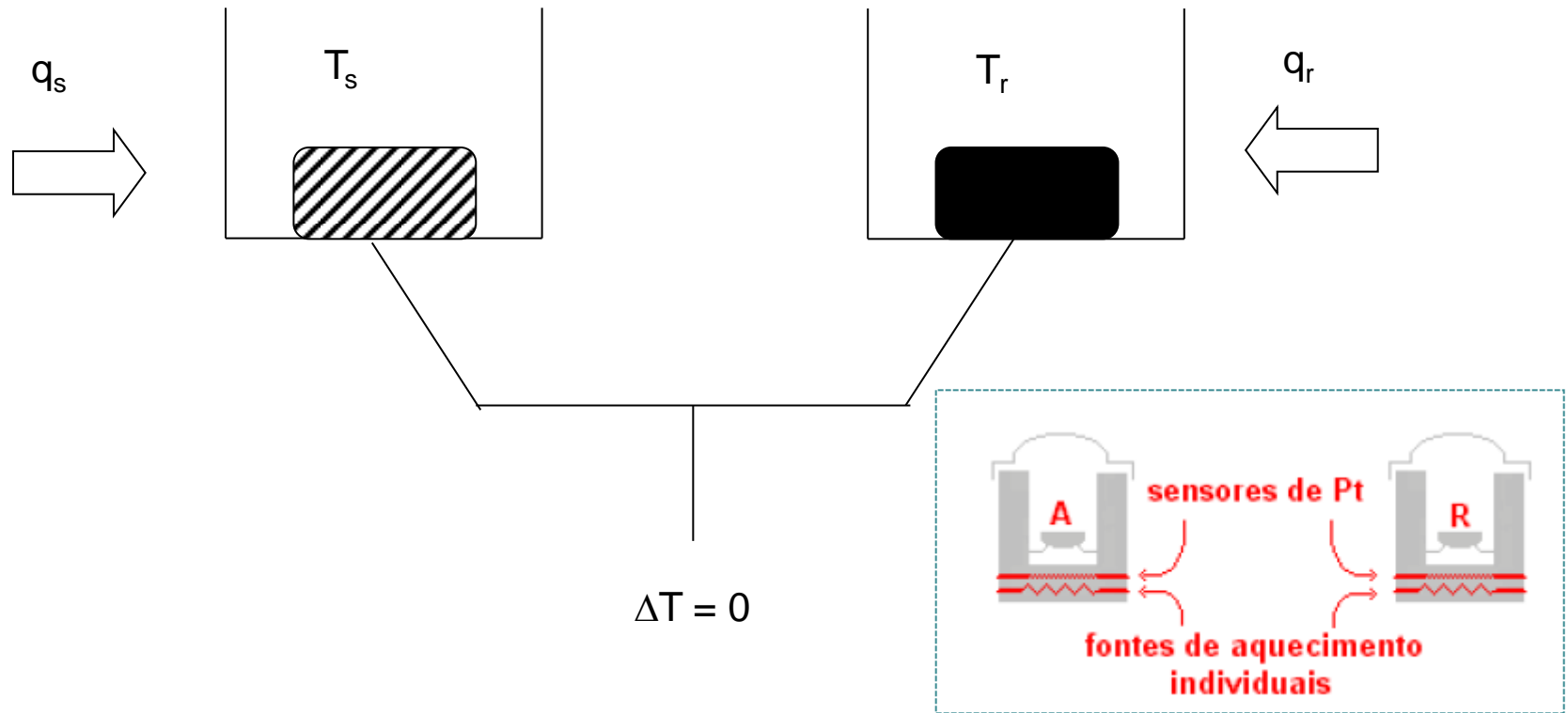
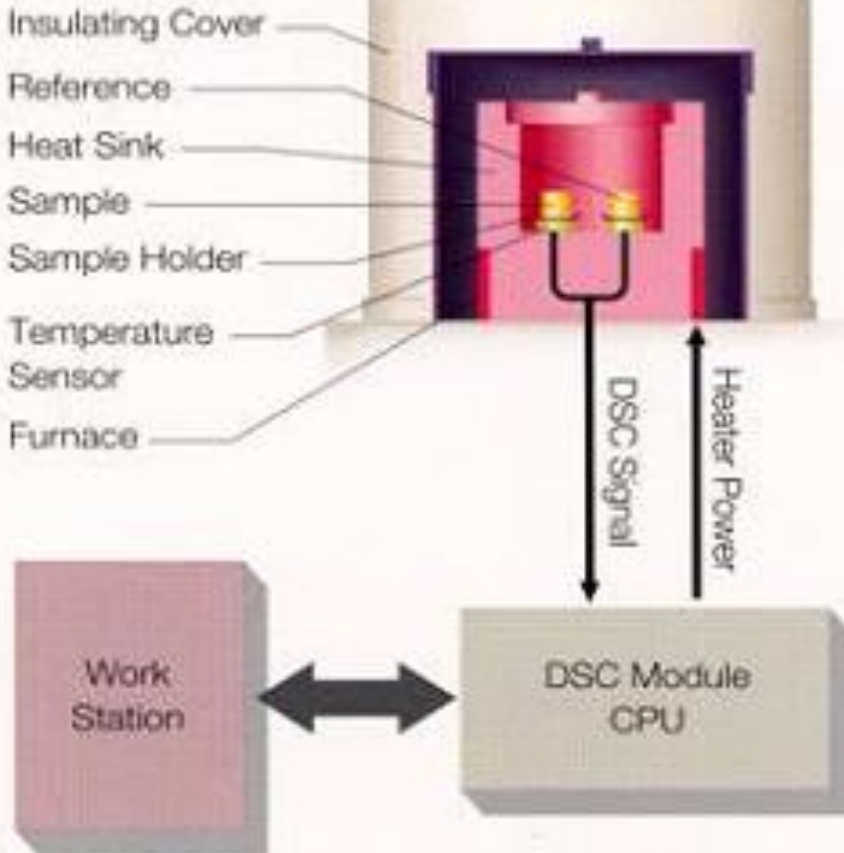


Figura.7.94. Representação esquemática do DSC. As representações  $q_s$  e  $q_r$  indicam as energias fornecidas para a amostra e a referência, respectivamente, para mantê-las na mesma temperatura.

# DSC

## ●Diagram



## Theory of Operation

The heat flux DSC detects the difference in heat flow, which is supplied to the sample and reference uniformly. The sample and reference are heated or cooled by heat flow from the heat sink through the temperature sensors. The heat sink has a much larger total heat capacity compared with the sample and reference. The heat flow difference between the sample and reference is proportional to the temperature difference between the sample and reference holders. This heat flow difference is quantitative and output as a y-axis signal for the DSC scan. The heat flux DSC has two inherent benefits because of its design. They are high sensitivity and excellent baseline stability.

# Análise Calorimétrica Diferencial (DSC)

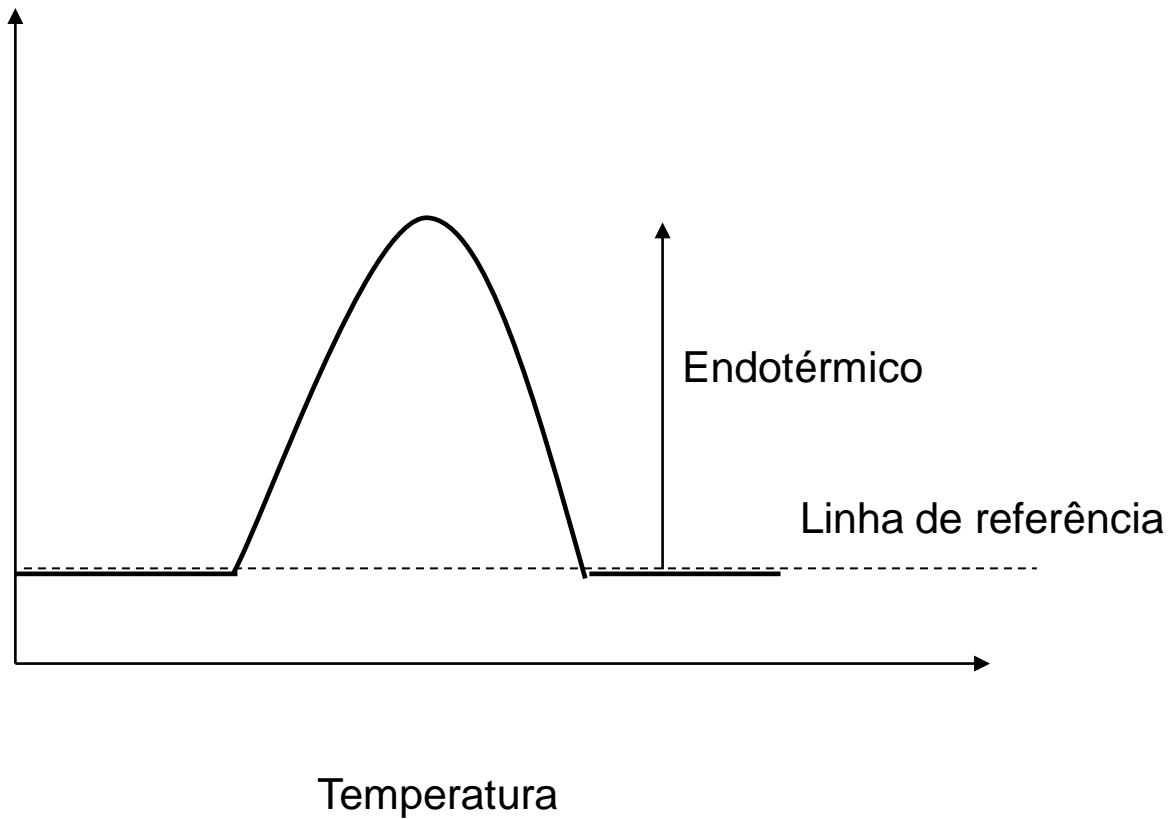


Figura.7.95. Curva típica de DSC.

# Análise Calorimétrica Diferencial (DSC)

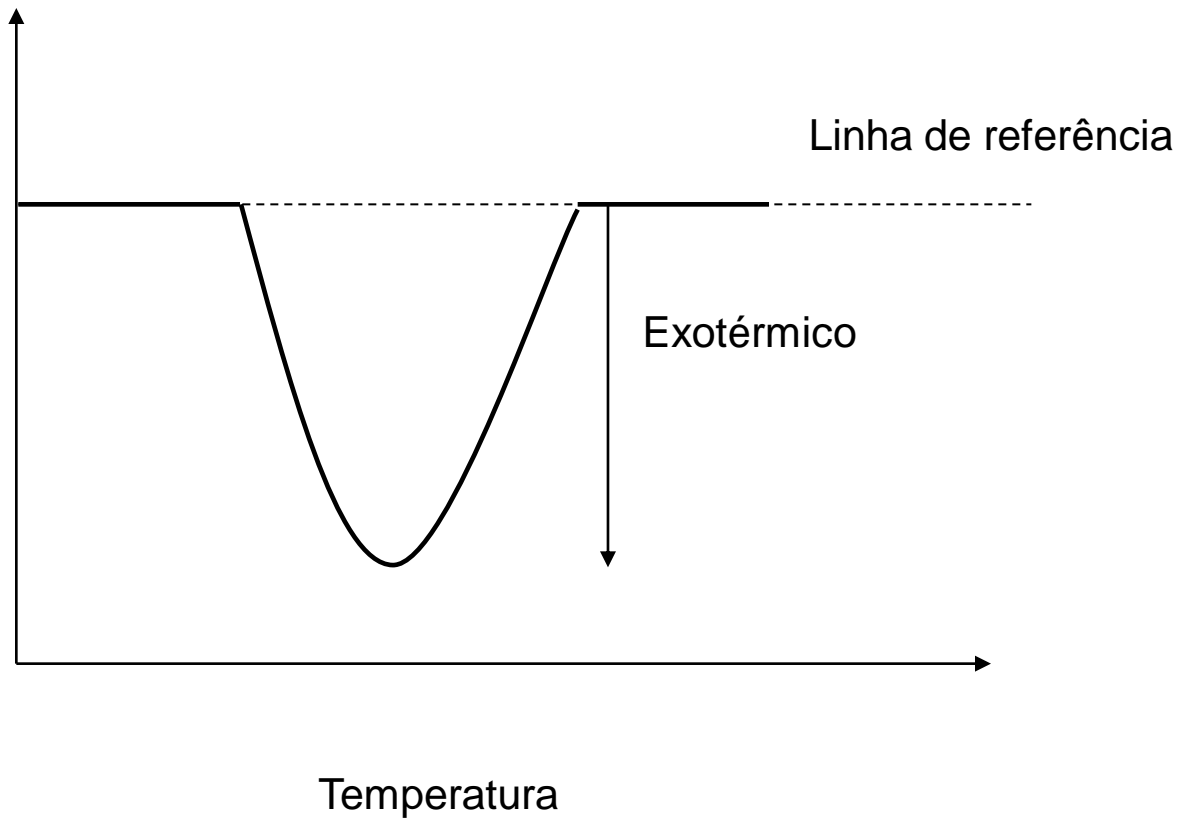
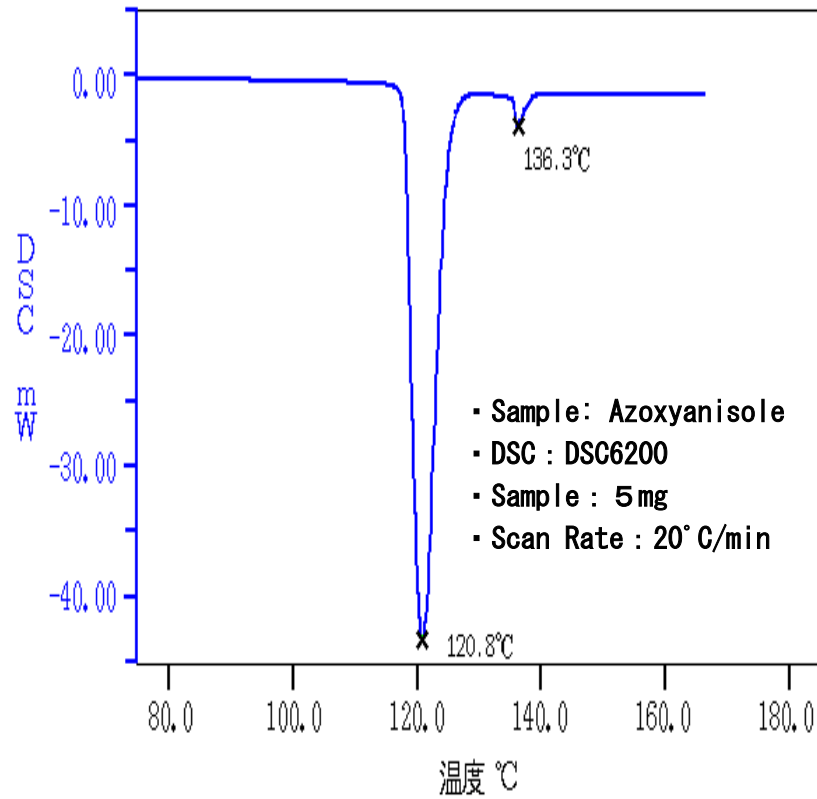


Figura.7.95. Curva típica de DSC.

# DSC



# DSC

## Prensinhas e Cadinhos

### Sample Pan

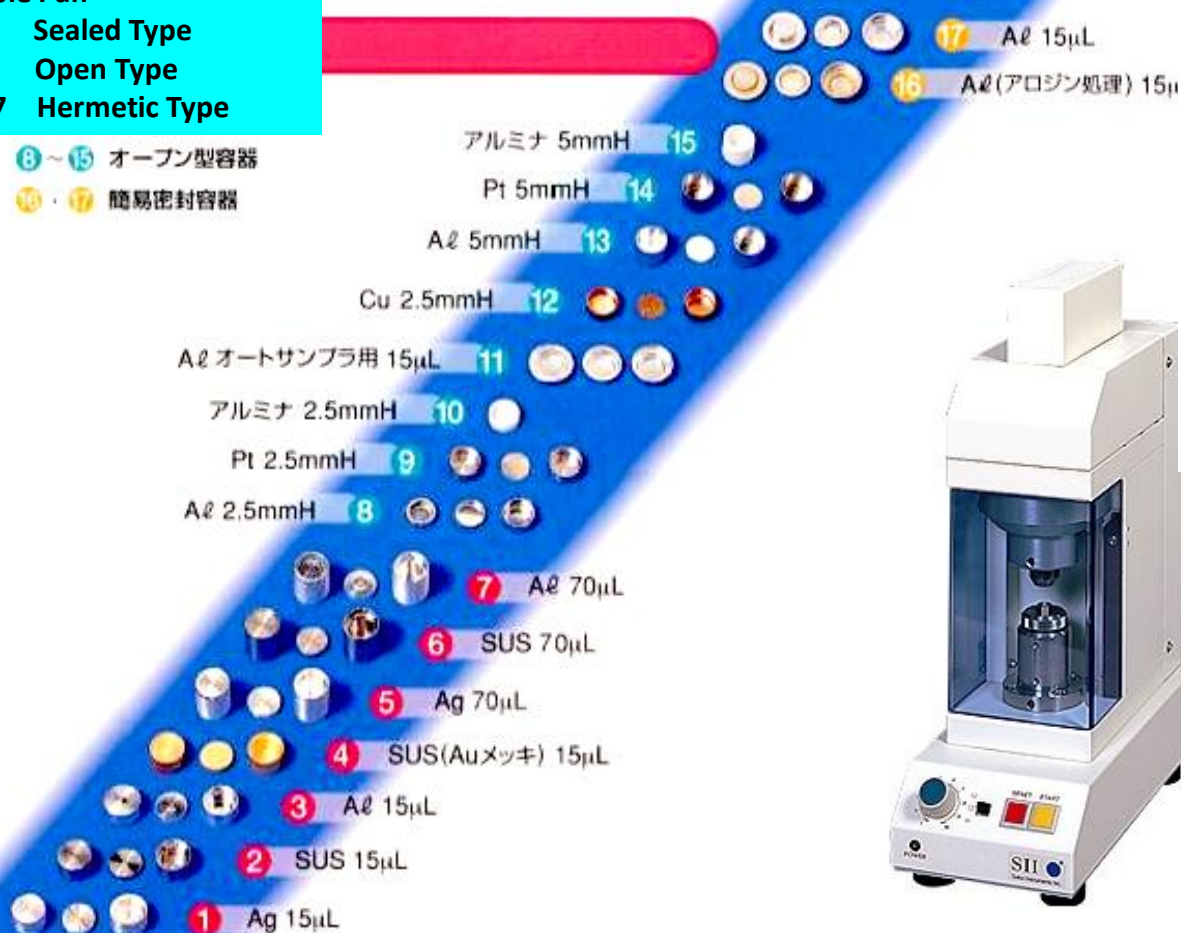
1-7 Sealed Type

8-15 Open Type

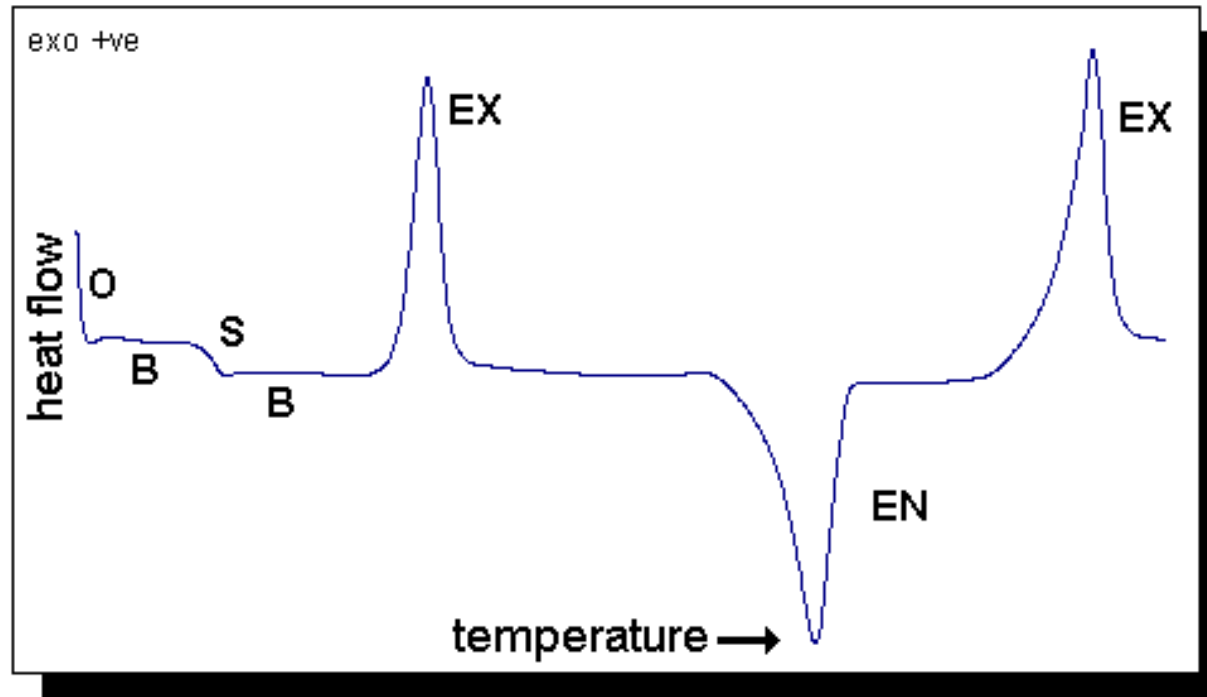
16-17 Hermetic Type

⑧~⑮ オープン型容器

⑬・⑰ 簡易密封容器



# Análise Calorimétrica Diferencial (DSC)



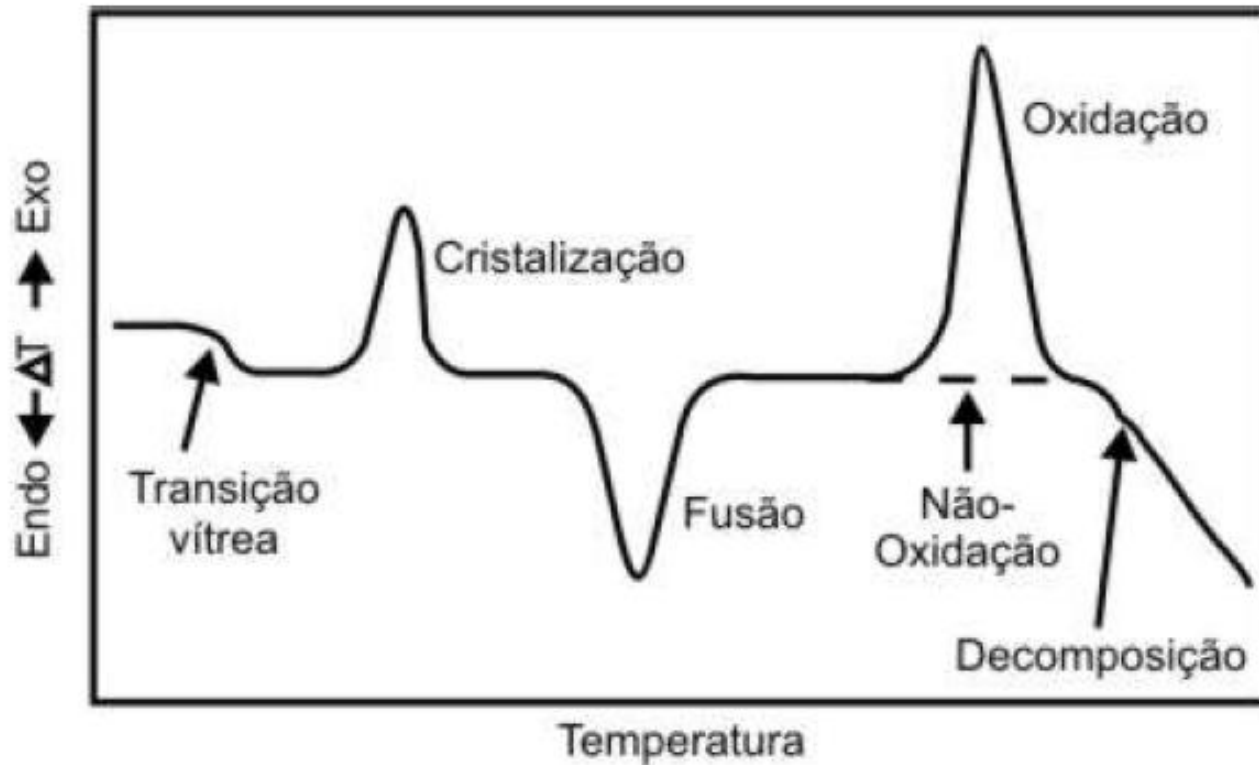
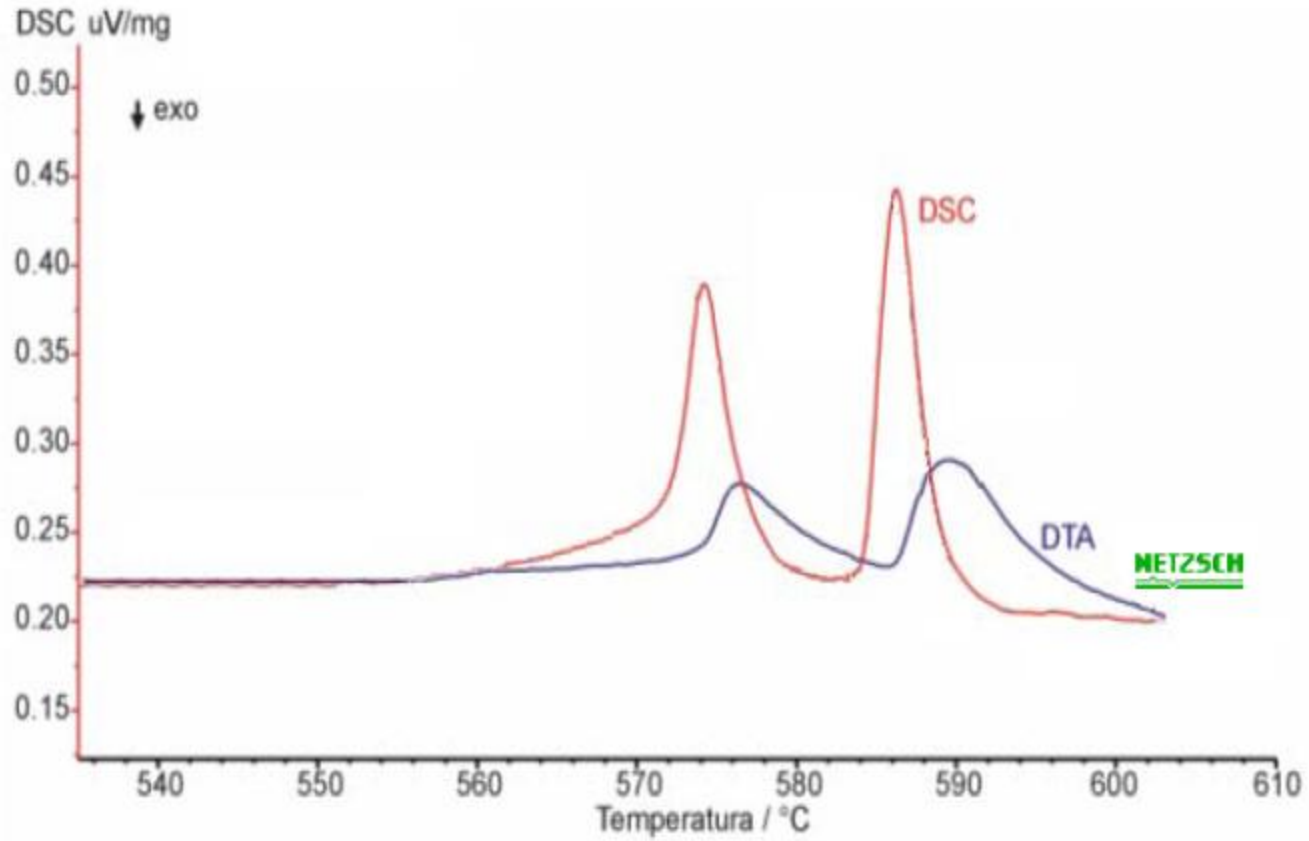
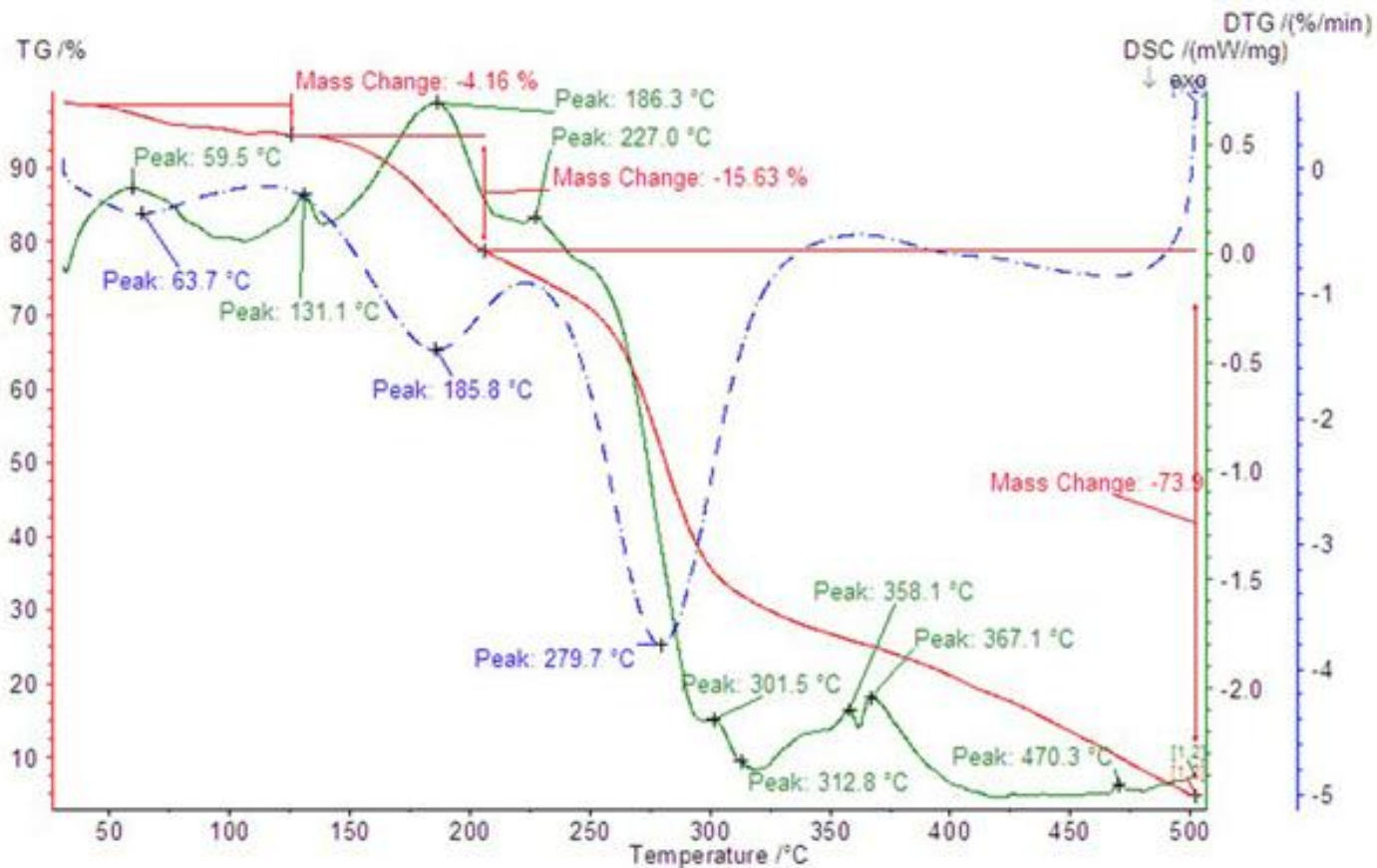


FIGURA 2. Apresentação de uma curva esquemática de DSC.

# DSC X DTA

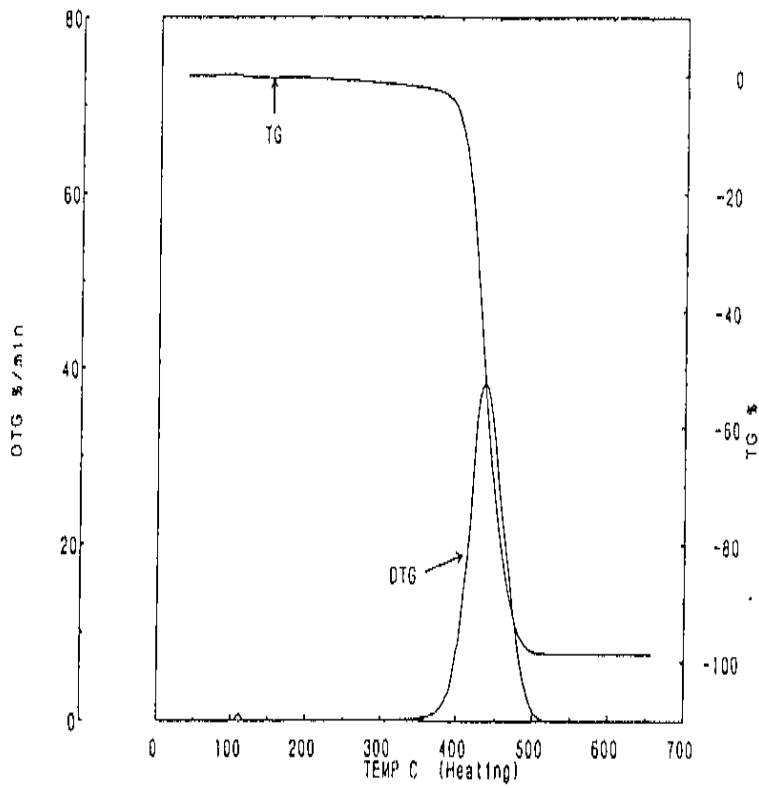


# TG/DTG/DSC curves of the barley grains

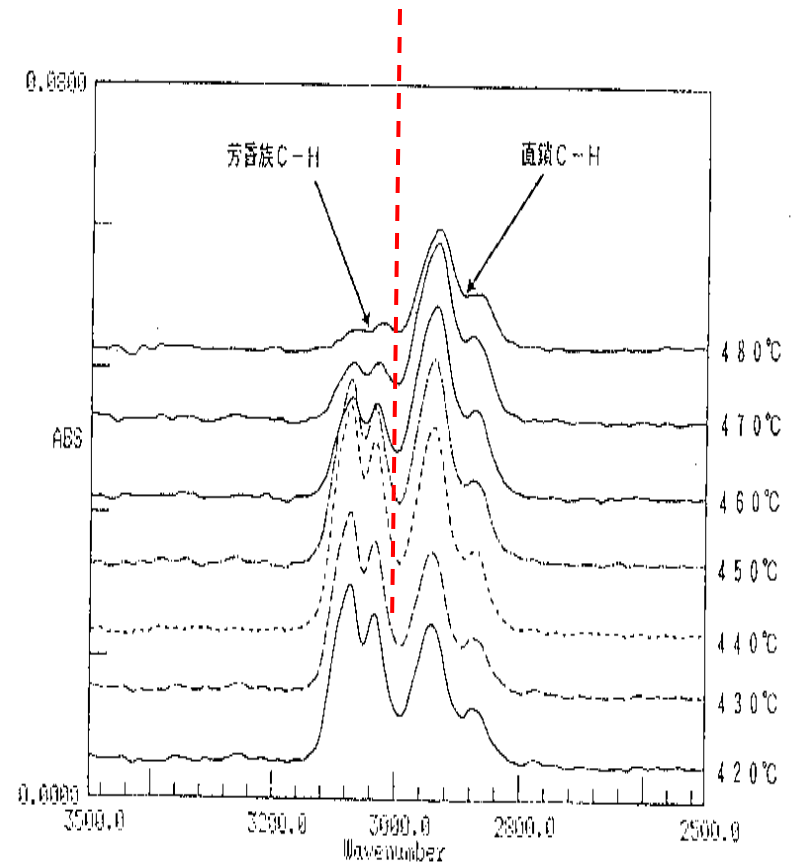


# TGA/DTA

## TG-FTIR DATA of ABS



TGA of ABS



IR Spectrum

# Análise Dilatométrica

- Técnica na qual a dimensão de uma substância sob carga desprezível é medida em função da temperatura enquanto a substância é submetida a um controle de temperatura programado

# Análise Dilatométrica

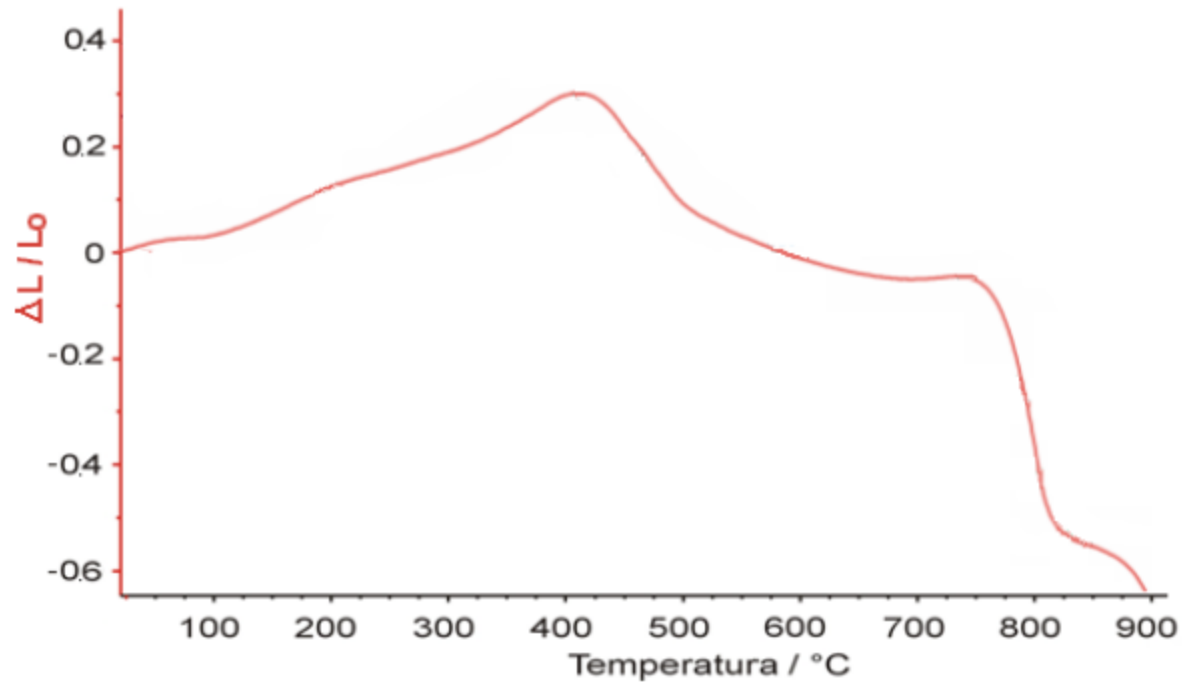


Gráfico 9 - Curva dilatométrica típica

# Análise Dilatométrica

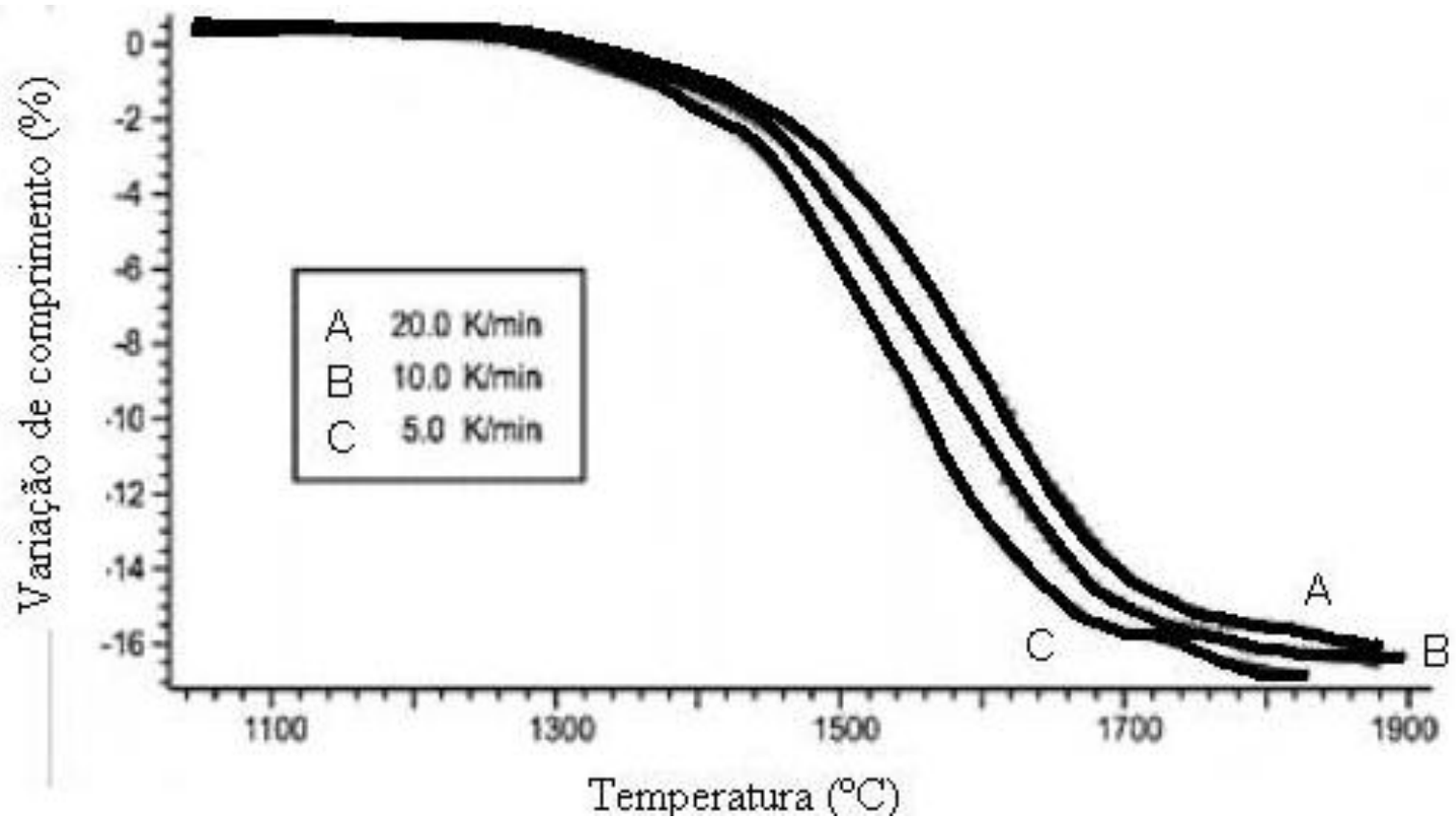


Figura.7.96. Variação de comprimento de corpo-de-prova (retração) durante processo de sinterização.

# Análise Dilatométrica

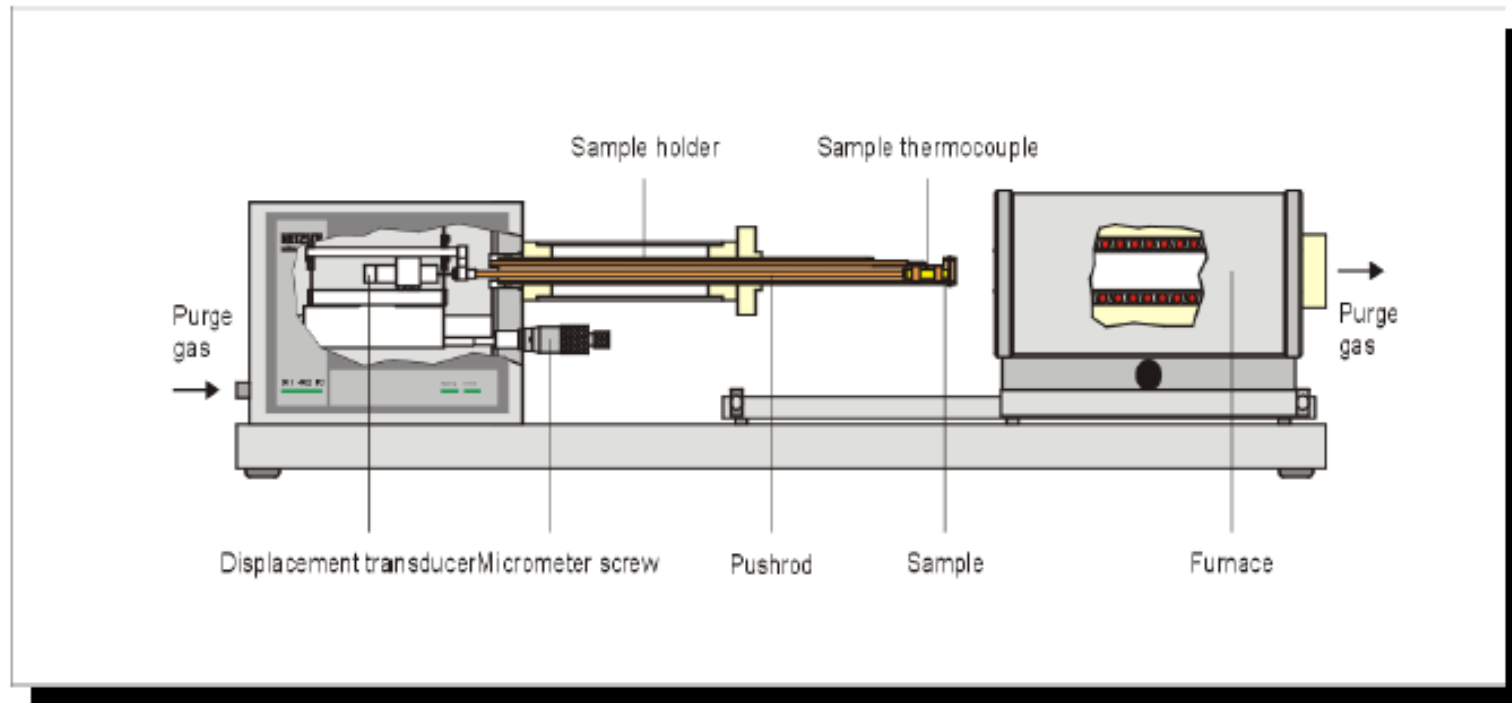


Figura 14 – Desenho detalhado de um equipamento de dilatométrica



FIM



U F M G

AS M AT