Espectroscopia



Fundamentos de Espectroscopia





Fluorescência de Raios-X

Luiza de Marilac – 2011 DQ-UFMG





UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS ESCOLADE 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

Produção de raios X e Notação



Instrumentação

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



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 secundários



Propriedades dos Raios X



Nomenclatura dos Raios X Característicos



Quais as Transições são possíveis (permitidas)

> Regras de Seleção

Números Quânticos

Shell (Electrons)	п	1	т	S	Orbitals	J
K (2)	1	0	0	$\pm \frac{1}{2}$	1s	12
L (8)	2	0	0	$\pm \frac{1}{2}$	2s	$\frac{1}{2}$
	2	1	1	$\pm \frac{\overline{1}}{2}$		(7.)
	2	1	0	$\pm \frac{1}{2}$	2p	$\frac{1}{2}; \frac{3}{2}$
	2	1	-1	$\pm \frac{1}{2}$		
M (18)	3	0	0	$\pm \frac{\overline{\mathbf{i}}}{2}$	38	$\frac{1}{2}$
Downo do	3	1	1	$\pm \frac{1}{2}$		_
Seleção:	3	1	1	$\pm \frac{1}{2}$	3р	$\frac{1}{2}; \frac{3}{2}$
Transições	3	1	-1	$\pm \frac{1}{2}$		
eletrônicas entre	3	2	2	$\pm \frac{1}{2}$		
dois orbitais	3	2	1	$\pm \frac{1}{2}$		
1. Dn≥1 2. D/= ±1	3	2	0	$\pm \frac{1}{2}$	3d	$\frac{3}{2}; \frac{5}{2}$
3. J 0 or 1 (DJ=	3	2	-1	$\pm \frac{\overline{1}}{2}$		
±1, or 0).	3	2	-2	$\pm \frac{1}{2}$		

Espectro de Emissão do Ferro



Análise Quantitativa Rendimento Fluorescente

É a relação entre o número de fótons K emitidos (nK) e o número de vacâncias K produzidas. É uma conseqüência do efeito Auger. Varia com o número atômico





Absorção

COEFICIENTE DE ABSORÇÃO LINEAR

Varia com o estado físico do elemento



esta dependência é eliminada ao se dividir pela densidade ρ do material: $\mu_x/\rho = \mu$ μ = coeficiente de atenuação de massa

(unidade= cm² g⁻¹) I= I₀ e- ^{µX}

Coeficientes de absorção de Massa



As barreiras de absorção são bases de excitação secundária das linhas do espectro de raios x: •• para λ > ZKabs os fótons não tem energia suficiente para expulsar ZK elétrons, assim nenhuma linha ZK aparece, •quando λ diminui, os fótons ficam mais

energéticos e m/r diminui, isto é, o absorvedor torna-se mais transparente,

 para λ = ZKabs os fótons tem exatamente a energia requerida para expulsar os elétrons ZK, a absorção aumenta abruptamente e as linhas ZK aparecem,

 para λ << ZKabs 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





Interferência de Matriz



Análises



QUALITATIVA Energia dos fótons de raios X (elemento) QUANTITATIVA Número de fótons de raios X a uma dada energia (concentração)





Tubo de raios X

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

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).

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



INSTRUMENTAÇÃO



Dispersão por comprimento de onda Equação de Bragg



 $\frac{AC'}{d} = \operatorname{sen} \theta$ $AC' = d \operatorname{sen} \theta$ $AC' = 2d \operatorname{sen} \theta$

 $ACB' = n\lambda$



CRISTAIS ANALISADORES

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

Dispersão por comprimento de onda Equação de Bragg





ESPECTRÔMETRO WDX Cristais analisadores



 OVO160
 Ni / C

 OVO-N
 Ni / BN

 OVO-C
 V / C

 OVO-B
 Mo / B4C

Cristais analisadores

Cristal	Material / Aplicação para os Elementos	2d-Wert [nm]
		1990
LiF(210) L	iF(420) Fluoreto de Lítio / a partir do Co KB	0.1801
LiF(110) L	iF(220) Fluoreto de Lítio / a partir do V	0.2848
LiF(100) L	iF(200) Fluoreto de Lítio / a partir do K	0.4028
Ge	Germânio / P, S, Cl	0.653
InSb	Indiumantimonide / Si	0.7481
PET	Pentaerythrit / AI - Ti	0.874
AdP	Ammonium dihydrogen phosphate / Mg	1.0648
TIAP	Thalliumhydrogenphtalate / 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

Cristais analisadores

Intensidade versus Resolução





$$\frac{\mathrm{d}\theta}{\mathrm{d}\lambda} = \frac{n}{2\mathrm{d}\cos\theta} \qquad \mathsf{Re}$$

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 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



ESPECTRÔMETROS

Resolução

A resolução alcançavel 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 Kα : 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 Kα

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



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 semiquantitativa para análise quantitativa somente em casos especiais

PREPARO DA AMOSTRA

O volume da espécie tem que ser representativo do material





PREPARO DA AMOSTRA

Análise de metais

amostra precisa se ajustar ao vaso

 preparação da superfície analisada por

- torno
- moagem
- polimento



Superfícies tipicamente heterogêneas

preparação por pulverização

- trituração (tamanho da partícula <1cm)
- moagem (tamanho da partícula < 50µm)





PREPARO DA AMOSTRA

- fusão da amostra com fluxo
 - em forno de mufla,
 - com queimador de gás
 - aquecimento induzido
- fluxos modernos
 - tetraborato de lítio Li₂B₄O₇
 - metaborato de lítio LiBO₂
 - misturas de Li₂B₄O₇ e LiBO₂
- em cadinhos de platina (crisol e moldes)



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 µm	
Mo KA1	17,48	6,06	3,60	0,31	36,70	
Cu KA1	8,05	5,51 mm	0,38	36,40 µm	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 µm	14,80 µm	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 Concentraão %	Preparação	Calibração Desv Pad %	Sensibilidade Kcps / %	LLD (100s, 3ठ) ррт	
Na2O	0.04-0.6	Pérola fundida Pastilha prensada	0.03 0.03	0.9	70 14	
MgO	0.5-2.1	Pérola fundida Pastilha prensada	0.02 0.15	1.7 7.2	30 12	A
AI2O3	2.0-3.7	Pérola fundida	0.04 0.1	1.6 8.7	17 5	
SiO2	12 – 17	Pérola fundida Pastilha prensada	0.2 2	2.3 9.2		
P2O5	0.03-0.2	Pérola fundida Pastilha prensada	0.002 0.006	1.7 6.1	15 5	
		Precisão é muito mo para as pérolas func	elhor didas	Sensibilidades melhores para	e LLD(s) são a as pastilhas	prensadas

APLICAÇÕES EDS EM MEV





Electron beam

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

Geometrical arrangement of EDS in a scanning electron microscope (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



(b) p = 2.7 g/ccCuka in Al Range R(N), µm AlKa in Al CuLa in Cu uKα in (1 AuLa in A 25 30 5 10 15 20 35 E (kcV)

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

EDX ou EDS

Energy-dispersive X-ray spectroscopy

Espectroscopia de raios X por dispersão em energia





Interações dos Elétrons



- e- retroespalhados
- e- secundários
- e- absorvidos
- e- transmitidos

Espectroscopia

U F





Produção de raios-X e elétron Auger



U

G



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
- <u>Remoção</u> de um e⁻ de seu nível de energia e <u>ejeção</u> → átomo em estado excitado → <u>ionizado</u>
- <u>Estabilização</u> 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.

ESPESTROSCOPIA POR ENERGIA DISPERSIVA (EDS)



Emissões de raios-X produzidas por transições entre órbitas

AT

UFMG



Espectro de energia dispersiva mostrando os picos de radiação K_{\Box} , K_{\Box} e L_{\Box} do cobre.

U



G

LAS MAT

Raios-X característicos



AT

Raios-X característicos



Os picos detectados no espectro indicam os elementos presentes na amostra

A intensidade dos picos estão associados com a concentração do elementoo

UFMG



UFMG

Accelerating voltage (kV)	15.0
Beam current (nA)	750.000
Magnification	30
Live time	30
Preset Time (s)	30

Elt	XRay	Int	Error	Κ	Kratio	W%	A%	ZAF
С	Ka	204.9	2.6136	0.5459	0.2037	68.52	79.97	3.3659
0	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
Р	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	



Exemplos



Nanomateriais – Sustentabilidade

Green Chemistry





View Article Online View Journal |View Issue



1820

Cite this: Green Chem., 2015, 17,

Beyond biocompatibility: an approach for the synthesis of ZnS quantum dot-chitosan nanoimmunoconjugates for cancer diagnosis

Herman S. Mansur, ** Alexandra A. P. Mansur, * Amanda Soriano-Araújo* and Zélia I. P. Lobato $^{\rm b}$







Nanomateriais – Nanomedicina





g. 2. SEM of PVA/BaG hybrids crosslinked with (A) 0%; (B) 1.0% and (C) 5.0% of GA. (D) X-ray micro computed tomography analysis of the hybrid PVA/BaG crosslinked with 5.0%



Biomaterial – Tecido Ósseo

Cement and Concrete Research 39 (2009) 1199-1208



Physico-chemical characterization of EVA-modified mortar and porcelain tiles interfaces

Alexandra A.P. Mansur^a, Otávio Luiz do Nascimento^b, Herman S. Mansur^{a,*}



where: n = number of ethylene (E) monomers m = number of vinyl acetate (VAc) monomers k = number of vinyl alcohol (VA) monomers

Fig. 2. Hydrolysis reaction from vinyl acetate units (VAc) to vinyl alcohol (VA) in EVA copolymer chain under alkaline medium.



Fig. 4. Failure mode distribution of polymer modified mortars in adhesion test in tension.



Nanotecnologia – Compósitos Cimentícios



Difração de Raios-X (XRD)







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

UF 🔨 G

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

UF/



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.









UF 🔨 G


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

UF 🔨 G





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

• Equação de Bragg (Equação.7.9),

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta$$
 (7.9)

 Onde d é o espaço interplanar e θ é o ângulo de espalhamento, conforme definido na Fig.7.60

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 (2θ) 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.

- 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.



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

U

F

G

LAS MAT

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).

U F M 0



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

LAS MAT



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



FIGURA 11 - Difratogramas de raios X de esponjilitos mostrando uma banda de material amorfo no intervalo 20 de 18 a 32





Identificação de fases em escórias de alto forno e aciaria



UF 🔨 G

Identificação de fases em refratários para alto forno e convertedores



Controle de qualidade e otimização de refratários







Espectroscopia Ultravioleta-visível (UV-Vis)

- 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.

Fundamentos



UF M G



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 [.] em um campo magnético
Ressonância magnética nuclear	0,6 – 10 m	Spin núclear em um campo magnético

UF 🖊

G

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



Princípio básico de espectroscopia – Lei de Beer-Lambert



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

Princípio básico de espectroscopia – Lei de Beer-Lambert

- A concentração de um analito em solução pode ser determinada pela medida de absorbância.
- $A_{\lambda} = -\log_{10} T = -\log_{10} (I / I_{o});$
- Sendo, A:absorbância; T: transmitância;
 Io: intensidade da radiação incidente; I: intensidade da radiação transmitida.
- $\log_{10} T = -A$ $T = 10 \exp(-A)$

 A lei de Beer-Lambert pode ser representada como na Fig.7.53 e enunciada simplesmente pela equação (7.8):

•
$$\text{Log}_{10} (I_0/I) = A = \varepsilon.c.b$$
 (7.8)

- sendo,
- ε = absortividade molar [L mol⁻¹ cm⁻¹];
- b = caminho ótico [cm];
- c = concentração [mol L⁻¹];

UFMG



Transmitância versus Absorbância



Prof. Dr. Júlio César Borges Depto. de Química e Física Molecular – DQFM Instituto de Química de São Carlos – IQSC Universidade de São Paulo – USP

U



Transmitância versus Absorbância



Prof. Dr. Júlio César Borges Depto. de Química e Física Molecular – DQFM Instituto de Química de São Carlos – IQSC Universidade de São Paulo – USP

U

F

G





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

AT



Figura.7.55. Representação gráfica da Lei de Beer-Lambert, para soluções de $KMnO_4 \text{ em } \lambda = 545 \text{ nm e um caminho óptico de 1 cm.}$

UFMG

ESPECTRO ELETROMAGNÉTICO



U



Espectroscopia Ultravioleta-visível (UV-Vis)



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

UF 🔨 G





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

UF 🔨 G

Mensuração da Absorção



UFMG





$$A = \log_{10} \frac{I_o}{I} = \varepsilon l c$$

UFMG



UF 🔨 G



UFMG

Processo de Absorção

1ª etapa: excitação eletrônica

 $M + hv \rightarrow M^*$

2ª etapa: relaxação

 $M^* \rightarrow M + calor (imperceptível)$ $M^* \rightarrow M' + M'' (fotodecomposição)$ $M^* \rightarrow M + hv' (luminescência)$

- O processo de absorção UV-vis envolve os elétrons de ligação
 - Elétrons π , $\sigma \in n$
- UF 🔨 G

Princípios de Espectroscopia de UV-Visível

Transições Eletrônicas



Estado Excitado

Estado Fundamental

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 π,δ e n

- Como toda molécula orgânica possui ligações covalentes ∴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 ∴ ligações simples necessitam de radiações do ultravioleta do vácuo (λ < 185 nm)
- Absorção no UV-vis depende da presença de grupos funcionais com elétrons de valência com energias de excitação menores ⇒ grupos *cromóforos*



Espectroscopia no Ultravioleta-visível



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

U

LAS MAT

Espectroscopia no Ultravioleta-visível



UF 🔨 G


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 → σ * (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

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

Absorção típica de algumas espécies orgânicas

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

UFMG

Cromóforos Comuns Alcenos π^* E ► π* π 165 nm ε 15,000 π

LASMA



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







β-Caroteno



11 duplas conjugadas

 λ_{max} 460 nm (s 139,000)







cyan

green

Conjugação de Cromóforos

Deslocalização de elétrons π

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

Composto	Тіро	$\lambda_{max}(nm)$	€ _{max}
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH=CH ₂	Olefina	184	10000
CH,=CHCH,CH,CH=CH,	Diolefina (ñ conjugada)	185	20000
CH,=CHCH=CH,	Diolefina (conjugada)	217	21000
CH2=CHCH=CHCH=CH2	Triolefina (conjugada)	250	-
$CH_3CH_2CH_2CH_2(C=0)CH_3$	Cetona	282	27
CH ₂ =CHCH ₂ CH ₂ (C=O)CH ₃	Cetona insaturada (nc)	278	30
CH ₂ =CH(C=O)CH ₃	Cetona insaturada (conj)	324	24
		219	3000



Espectroscopia no Ultravioleta-visível







Polímero	Cromóforo	Maior λ (nm	
PS	Grupo fenila	270~280	
PET	Grupo tereftalato	290~300	
PMMA	Ester alifático	250~260	
Poliacetato de vinila	Ester alifático	210	
Polivinilcarbazola	Grupo carbazola	345	

Algumas absorções no UV de grupos presentes em polímeros:





Figura 5.8: Banda de absorção do poliestireno As transições de elétrons π no estireno ocorrem a: 260; 215; 194nm. As do elétron σ a 80nm.





LAS MAT

Estudo Dirigido

UNIVERIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

UFMG

ESCOLA DE ENGENHARIA



Laboratório de Análise e Caracterização de Superfícies e Materiais

Exercício de Fixação - Lei de Beer-Lambert - Espectroscopia UV-vis

Análise e Caracterização de Superfícies e Materiais

Prof. Dr. Herman Sander Mansur

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

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

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

3) O metal Ti forma um complexo com H₂O₂ (peróxido de hidrogênio) que pode ser utilizado em análise colorimétrica desse metal. A cor de uma solução desconhecida de Ti em H₂O₂ 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 de 29,2 mm. Calcule a concentração desconhecida de Ti.

4) A substância presente em diversos seres vivos, NADH, é muito importante para o metabolismo de O₂. Essa substância tem o máximo de absorção no comprimento de onda λ=340 nm. Utilizando a tabela mostrada a seguir, faça:

- Construa a curva de trabalho para o NADH;
- b) Encontre através de regressão linear a equação de Beer;
- c) Calcule o valor de E fazendo as seguintes considerações:
 - Leitura % absorvido;
 - Célula tem 1 cm de caminho óptico;
 - abs = [2 log (100 leitura)]









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.

 O resultado da interação da radiação com a matéria depende diretamente da energia incidente, associada ao comprimento de onda da radiação eletromagnética.

$$E = h v$$
 (7.10)

 Onde: E, representa energia da radiação incidente, h é a constante de Planck e v, a freqüência da radiação.

 O comprimento de onda (λ) e a freqüência (v) estão relacionados através da velocidade de propagação da luz (c) no meio, conforme mostrado na Equação.

$$c = \lambda . v; \qquad (7.11)$$



Figura.7.65. Espectro eletromagnético indicando a região do infravermelho

Tabela.7.2. Regiões do espectro de infravermelho.

Região	Comprimento de onda (µm)	Número de onda (cm ⁻¹)	Freqüência (Hz)
próximo	0,78 a 2,5	12800 a 4000	3,8x10 ¹⁴ a 1,2x10 ¹⁴
médio	2,5 a 50	4000 a 200	1,2x10 ¹⁴ a 6,0x10 ¹²
distante	50 a 1000	200 a 10	6,0x10 ¹² a 3,0x10 ¹¹
mais utilizado	2,5 a 15	4000 a 670	1,2x10 ¹⁴ a 2,0x10 ¹³

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



Figura.7.65a. Fontes de Energia do Infravermelho.

UF 🖊

G

UF 🖊

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



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



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



 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,

$$F = -ky$$
 (7.12)

UFMG



7.3.3.6.1. Energia Potencial de um Oscilador Harmônico

• A energia potencial é definida pela Equação.7.13:

$$E = \frac{1}{2} ky^2 ;$$

(7.13)









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



(b)

 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.



MODOS DE VIBRAÇÃO









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.



UFMO



Técnicas:

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





Transmissão direta:

sã	High-Performance Electronics • 24 bit A/D converter • 500 KHz A/D speed • Blazing speed USB 2.0 interface • Energy efficient • Fully upgradeable		

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.



Figura.7.68 - Aparato de ATR.



7.3.3.7.2. Espectroscopia no Infravermelho por Refletância Difusa

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

UF 🔨 G





Figura.7.69. Esquema da reflexão difusa.





Reflexão especular

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

Aplicações de espectroscopia de infravermelho



UF M G

U

Número de onda (cm⁻¹)



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

AS AT



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

UF 🔨 G



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

UF 🔨 G



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

LASMAT



Figura.7.75. Espectro de polímero (poliamida).

UFMG

ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

Dra. Alexandra A P Mansur

Maio/2011







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 (v) = 1/Período (1/tempo, 1/s = Htz)

Número de onda = número de ondas por cm Número de onda = $1/\lambda$ (comprimento⁻¹, cm⁻¹)

Diagrama esquemático de uma onda eletromagnética

 A relação da velocidade de propagação da onda (c) com sua frequência de oscilação (v) e o comprimento de onda (λ) é dado por:

$$c = \lambda .v$$

 $c = 3x10^8$ m/s (radiação no vácuo)

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

$$\mathsf{E}=\mathsf{h}.\ \mathsf{v}=\mathsf{h}.\mathsf{c}/\lambda$$

h= 4,13566743x10⁻¹⁵ eV.s





Tabela.7.2. Regiões do espectro de infravermelho.

Região	Comprimento de onda (µm)	Número de onda (cm ⁻¹)	Freqüência (Hz)
próximo	0,78 a 2,5	12800 a 4000	3,8x10 ¹⁴ a 1,2x10 ¹⁴
médio	2,5 a 50	4000 a 200	1,2x10 ¹⁴ a 6,0x10 ¹²
distante	50 a 1000	200 a 10	6,0x10 ¹² a 3,0x10 ¹¹
mais utilizado	2,5 a 1 5	4000 a 670	1,2x10 ¹⁴ a 2,0x10 ¹³



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 F M G

MODOS DE VIBRAÇÃO











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



- Nem toda molécula absorve no infravermelho.
- Ligações químicas simétricas não absorvem no infravermelho (H_2 , CI_2 , O_2).

● Н−Н

UF 🖊

Sempre tem dipolo igual a zero e não absorve luz infravermelha

UF 🖊

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





Amônia – Molécula polar

UF



Metano – Molécula apolar



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



Modelo de uma molécula simples

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



A frequência da vibração υ é relacionada a constante de força k e a massa m pela equação:



↑ constante de força (k) resulta ↑ frequência (υ) ↓ k resulta ↓ υ ↑ m resulta ↓ υ

CONSTANTES DE FORÇA (k)

Ligação tripla ~ $15.10^5 \equiv$ Ligação dupla ~ $10.10^5 =$ Ligação simples ~ 5.10^5

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

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

Ligação - C - H

$$u = rac{1}{2\pi} \sqrt{rac{k}{\mu}}$$

 $k = 5 .10^5 dinas/cm$

 μ = mC . mH / mC + mH = 12 x 1 / 12+1 = 0,923

$$\nu : 4,12 \sqrt{5.10^{5}/0,923 = 3032 \text{ cm}^{-1} \text{ (calculado)}}$$

 υ = 3000 cm⁻¹ (experimental)



LAS / LAT

 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.



> 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.

 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.





UFMG



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



Espectrofotômetro convencional (dispersivo)



Espectrofotômetro com

Transformada de Fourier

 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 <u>interferograma.</u>
- 3 Realizando-se uma <u>Transformada de Fourier</u> no sinal, este resulta em um espectro idêntico ao da espectroscopia I∨ convencional (dispersiva).





UF M

G

QUADRO 2 Comparação entre IV dispersivo e FTIR				
Infravermelho dispersivo	FTIR			
Grande número de partes móveis com tolerância mecânica e desgastes associados	Somente um espelho se movimenta durante o experimento.			
Somente pequena fração de freqüência é detectada por	Todas as freqüências são detectadas simultaneamente			
unidade de tempo. Requer de 10 a 15 minutos para	(vantagem de Felgett). Fornece um espectro em menos			
varredura completa de todo o espectro	de 1 segundo.			
Baixa velocidade de varredura. O instrumento não é adequa-	Rápida velocidade de varredura. O sistema interferométrico			
do para experimentos cinéticos.	permite monitoração de experimentos cinéticos.			
Para aumentar a resolução, apenas uma pequena fração do	Usa feixe largo; não hà fendas no sistema para definir a			
feixe deve passar através das fendas.	resolução (vantagem de Jacquinot)			
Não há referência interna para verificar a exatidão das freqüências.	O uso de um de He-Ne propicia um sistema de calibração interno			
É necessária calibração com espectros de referência	com exatidão e precisão na faixa de 0,01 cm ¹			
Luz espúria no instrumento pode causar leituras	Não há equivalente à luz espúria porque cada			
inexatas de absorbância.	freqüência é modulada individualmente.			
A amostra localiza-se próxima da fonte e, por isso, hà	A amostra é localizada longe da fonte e há poucos			
maiores chances de ocorrerem problemas térmicos	problemas com efeitos térmicos			




UFMG



U





Técnicas:

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





Transmissão direta:

sã	High-Performance Electronics • 24 bit A/D converter • 500 KHz A/D speed • Blazing speed USB 2.0 interface • Energy efficient • Fully upgradeable		

Transmissão direta:

Amostras de Gás

UF

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







Transmissão direta:

Líquidos, lamas e filmes



Sealed Cell and Demountable Cell

UF







Transmissão direta:

Window Material Refractive	Transmission Range µm	cm ⁻¹	Refractive Index at 1000 cm ⁻¹	Solubility G/100 G H₂0 at 20 °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, Csl	0.30 - 50	33,000 - 200	1.74	160.0 (at 61 °C)
Fused Silica, SiO ₂	0.20 - 4	50,000 - 2,500	1.42 (at 3,333 cm ⁻¹)	Insoluble
Calcium Fluoride, CaF ₂	0.20 - 9	50,000 - 1,100	1.39 (at 2,000 cm ⁻¹)	1.51 x 10 ⁻³
Barium Fluoride, BaF ₂	0.20 - 13	50,000 - 770	1.42	0.12 (at 25 °C)
Thallium Bromide-Iodide, KRS-5	0.60 - 40	16,600 - 250	2.37	< 4.76 x 10 ⁻²
Silver Bromide, AgBr	0.50 - 35	20,000 - 285	2.00	12 x 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 cm ⁻¹)	Insoluble

Transmissão direta:



Manual Hydraulic Press

UF



KBr é transparente (não tem significante lintas de absorção) desde próximo do <u>ultravioleta</u> a longos <u>comprimentos de</u> <u>onda</u> do <u>infravermelho</u> (40.000-400cm⁻¹)



Procedimento para preparação de pastilha de KBr

- 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 µm. Para moagem rápida e eficiente pode-se utilizar um moinho elétrico (Wig-L-Bug).
- 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.
- 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.
- 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.
- 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.



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 µm 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.





Transmissão direta:

Discos de KBr e filmes

Suportes magnéticos



Chapa aquecedora com controle de temperatura







Reflectância difusa:



l=incidente D=Difusa S=Especular

Figura.7.69. Esquema da reflexão 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.

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



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.





Reflexão Atenuada:



. Multi-bounce: 5 a 10 reflexões





Reflexão atenuada:

UF/



G



Reflexão atenuada:

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

AS

n1 = refractive index of ATR crystal

LWL = long wave length cut-off

V

UF

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

UF 🖊 G



Espectroscopia no Infravermelho Análise dos espectros: orgânicos

UF



Número de onda (cm-1)



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



Reflexão atenuada:

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

AS

n1 = refractive index of ATR crystal

LWL = long wave length cut-off

V

UF

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

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







UFMO



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 1715cm⁻¹ é característico de estiramento de ligação C=O (carbonila)



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!

 $C = O \quad 1850 - 1630 \text{ cm}^{-1}$ $C = C \quad 1680 - 1620 \text{ cm}^{-1}$ F M G

INFRARED SPECTRUM





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⁻¹ N – H 3500-3300cm⁻¹



Bandas degeneradas



Tabelas de Correlação

Single Bonds to Hydrogen

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

Double Bonds

Bond	Wavenumber/cm ⁻¹	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

UFM G



Triple Bonds

Bond	Wavenumber/cm ⁻¹	Notes
C≡C	2260 - 2120	Alkynes, bands are weak
C≡N	2260 - 2220	Nitriles

Single Bonds (not to Hydrogen)

Bond	Wavenumber/cm ⁻¹	Notes
С–С	Variable	No diagnostic value
С–О, С–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

UFM G

LASM

Bending Vibrations

Bond	Wavenumber/cm ⁻¹	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



- 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

- 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

 Aplicações: caracterização de matériaprima



Número de onda (cm⁻¹)



Aplicações

U



7
Aplicações



Absorbância (u.a.)

4000.0

Aplicações

U

Número de Onda (cm ⁻¹)	Grupo Característico	Polímero Correspondente		
3550-3200	ν (OH) OHOH	PVA e PVAc		
2937-2870	ν (CH)	PVA e PVAc		
1730-1712	v (C=O)	PVAc		
1650-1630	δ (OH) OHOH	PVA e PVAc		
1558-1568	(-COO ⁻)	PVA*		
1461-1417	δ (CH) – CH ₂	PVA		
1376	δ (CH) – R-CH ₃	PVAc		
1329	$\delta\left(OH\right)-C\text{-}OH$	PVA		
1270	v _{as} (=C-O-C)	PVAc		
1141	v (C-O)	PVA		
1093-1096	v (C-O) – C-OH	PVA		
1023	ν _s (=C-O-C)	PVAc		
945	(C-C)	PVAc		
916	δ (CH) – CH ₂	PVA e PVAc		
849	v (C-C)	PVA		
602	(C=O)	PVAc		



AT

UΕ



LAS MAT

Extension of Hydrolysis (EH) was measured as



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



U



LAS MAT

U



AT



hidrogênio no período de 0 a 120 dias.



Q/P/G (1:0:1) (c) e Q/P/G (1:0:5) (d).







0

òн





U





Em acabamentos à base de poliuretano, como o produto utilizado, um componente é um isocianato e o outro é um poliol. 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 cm⁻¹) e um leve aumento da banda em 3387 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 <u>1</u> e 7 dias da aplicação.



UFMG



Espectroscopia de Fotoelétrons XPS ou ESCA









Diagrama representativo da caracterização de um material





Métodos Espectroscópicos



Resultados possíveis:

Espalhamento da luz

Absorção da luz

Emissão de elétrons

Ofe

Interação luz-matéria

Espectroscopia Fotoeletrônica (PES): efeito fotoelétrico Fonte de luz: Ultra-violeta (UPS) Raios X (XPS)



Maria Cristina dos Santos, Dept. Física dos Materiais e Mecânica - USP

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)



U

F /

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

L

Processo de fotoemissão



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



Conservação da energia:

 $hv = E_B + K$



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

$$\mathbf{E}_{\mathbf{k}} = \mathbf{h}\mathbf{v} - \mathbf{E}_{\mathbf{b}} \tag{7.14}$$

- 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



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



Maria Cristina dos Santos, Dept. Física dos Materiais e Mecânica - USP

Detalhes experimentais





F. Alvarez (IFGW-UNICAMP)

www.if.unicamp.br/~alvarez/Plasma-LIITS

Energias de ligação

Escala de energias

13 14 15 16		Binding Energy (eV)		
B C N O 1000 1000 1000 1000 1000 1000 1000 1000 1000 1000 1000 1000 1000 1000 1000 1000 1000 1000 1000 1000 1000 1000 1000 1000 1000 1000 1000 1000 1000 1000 1000 1000 1000	Element	2p _{3/2}	3р	Δ
Min The Control and Control an	Fe	707	53	654
To "Ru "Rh "Pd "Ag "Cd "In "Sn "Sh "It Te "	Со	778	60	718
Re TOS T IT T PL T AU TH TT PD T BI PO T	Ni	853	67	786
	Cu	933	75	858
E _B ≈	Zn	1022	89	933
72				

A atração elétron-núcleo ajuda a identificar os elementos químicos





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

U

G



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_2)

UF 🔨 G





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

UFMG

Espectroscopia de Elétrons Auger







Espectroscopia de Elétrons Auger





UF 🔨 G

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; EAuger = EL2 - EM4 - EM3)

Espectroscopia Auger



Figure 8.23 Illustration of a KL_1L_1 Auger process.

Hollas, Modern Spectroscopy Physics Reports 146 (6) 1987

UF 🔨 G





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

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: A + $hv \rightarrow A$ + + e

2 - um eletron de um orbital mais alto ocupa a vacância criada, liberando energia suficiente para remover um segundo fotoeletron (o eletron Auger): A⁺ → A²⁺ + e Os dois processos ocorrem de forma simultánea. A energia cinética do eletron Auger é:

$$E_K - E_{L1} = E_{L1I} + E_A$$

Onde E_{κ} e E_{L1} são as energias de ligação do atomo neutro, E_{UI} é a energia de ligação de um eletron na camada L_{\parallel} do íon

UF M G



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

AS N

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.

UFMG

- 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 ± 10%.



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

LAS MAT

UF 🔨 G
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 Na₂S₂O₃

O íon S₂O₃²⁻ 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 freqüentemente 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 (< 3µm), 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

UF M

G

Tabela.7.3– Principais técnicas de análises térmicas.

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

LAS MAT

Análises Térmicas







- (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.

LASMAT

Principais tipos de curvas de TGA



(e) Decomposição em vários estágios.

U

F

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



Figura 3 - Desenho detalhado de um equipamento de termogravimetria







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

UF 🖊

G

AS MAT





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

UF 🖊

G

TG/DTA



LASN AT



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



Temperatura

Curva típica de 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.

U

F.

G



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

Grafico 5 - Curva típica de uma análise térmica diferencial.



Curva (DTA) de uma cerâmica vítrea.

- Cristalização do vidro
- Fusão do Material

G

UF 🖊

Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)



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

UFMO



Diagram Insulating Cover Reference Heat Sink Sample -Sample Holder Temperature Sensor DSC Signa Furnace Power Work DSC Module Station CPU

UF N

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 guantitative 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.

LAS MAT

Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)



Temperatura

Figura.7.95. Curva típica de DSC.





Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)



Temperatura

Figura.7.95. Curva típica de DSC.















Prensinhas e Cadinhos



Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)



FIGURA 2. Apresentação de uma curva esquemática de DSC.

TG/DTG/DSC curves of the barley grains



LAS MAT

Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

UF N

G



Figura 36 - Curvas de DSC de lipossomas de EPC puros (EPC) e lipossomas de EPC contendo melatonina (EPC+ mel). Razão fármaco: lipídio 1: 264.



TGA/DTA

TG-FTIR DATA of ABS



AT

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

UF 🖊

G



Gráfico 9 - Curva dilatométrica típica


Análise Dilatométrica

UF 🖊



Figura 1. Expansão térmica de algumas das fases polimórficas da sílica.



Análise Dilatométrica



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

UFMO

Análise Dilatométrica



Figura 14 - Desenho detalhado de um equipamento de dilatometria







UF M G