

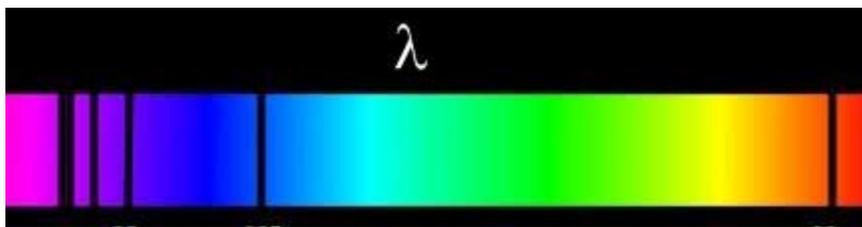
## **7.3. Espectroscopia**

### **7.3.1. Fundamentos de Espectroscopia**

Tradicionalmente, a espectroscopia é a ciência que estuda a interação da radiação eletromagnética com a matéria (gases, líquidos ou sólidos). O efeito da interação da radiação eletromagnética com a matéria é um dos meios mais poderosos para obter-se informações sobre a estrutura microscópica da matéria. Estes efeitos normalmente estão longe de serem simples e uma análise mais profunda da natureza desta interação depende do conhecimento de fundamentos provenientes da mecânica quântica. Entretanto, alguns aspectos semi-quantitativos também permitem o uso deste tipo de ferramenta no dia a dia, em trabalhos envolvendo a análise e a identificação de substâncias. Em resumo, neste tópico serão abordados diferentes aspectos relacionados ao uso fontes de perturbação da matéria, incluindo o uso da radiação eletromagnética, como sonda do universo microscópico. Quase todas as informações sobre as propriedades físicas do universo são obtidas direta ou indiretamente de seus espectros, principalmente suas temperaturas, densidades e composições. Os efeitos resultantes da interação de radiações eletromagnéticas com a matéria proporcionam evidências do comportamento microscópico. Estas observações levam-nos a sugerir modelos que permitam compreender ou prever as propriedades do material estudado. Usualmente estes modelos estão associados com princípios e conceitos da mecânica quântica.

### 7.3.1.1. Histórico de Espectroscopia

Isaac Newton demonstrou em 1665-66 que a luz branca, como a luz do Sol, ao passar por um prisma se decompõe em luz de diferentes cores, formando um espectro como o arco-íris. Em 1802, William Hyde Wollaston (1766-1828) observou que, passando a luz solar por uma fenda, e depois por um prisma, apareciam algumas linhas escuras no espectro, que ele interpretou como o limite das cores. Estas linhas, que são imagens da fenda do espectrógrafo, podem ser escuras (absorção) ou brilhantes (emissão). Em 1814, o astrônomo e físico alemão Joseph von Fraunhofer (1787-1826), de Munique, já havia contado mais de 600 linhas escuras no espectro solar, chamadas depois de linhas de Fraunhofer. Fraunhofer identificou 324 destas linhas e deu o nome de letras maiúsculas: A, B, C ... para as linhas mais fortes e minúsculas para as mais fracas, começando com A no vermelho. A Fig.7.51 mostra um espectro da radiação eletromagnética na região visível, do violeta ao vermelho.



A Fig.7.51. Espectro da radiação eletromagnética na região visível.

A designação de espectroscopia evoluiu, tornando-se mais abrangente e complexa, incluindo a geração e registro de sinais gráficos, a partir de perturbações provocadas na matéria analisada por um feixe incidente. Esta perturbação poderia ser provocada por

radiação eletromagnética, partículas atômicas, tais como elétrons, nêutrons, prótons e também por átomos ou moléculas carregadas, denominados íons. Na década de 1990, com o surgimento da microscopia de força atômica, uma técnica de interação da ponteira com a superfície da amostra, promoveu o surgimento da técnica de espectroscopia de força.

Usualmente, encontramos alguns termos na literatura, que estão definidos a seguir:

- Espectroscopia: Termo geral para a ciência que trata da interação da matéria com vários tipos de radiação. Como exemplo temos a radiação eletromagnética e outras formas de energia (íons, elétrons, nêutrons);
- Espectrometria/métodos espectrométricos: Amplo grupo métodos analíticos que são baseados em espectroscopia molecular e atômica. Tratam da medida da intensidade da radiação com um transdutor fotoelétrico; Como exemplo temos, luz branca, calor, raios-X e raios- $\gamma$ , microondas.

Neste tópico iremos abordar técnicas de caracterização espectroscópicas, utilizando radiação eletromagnética, tais como espectroscopia de infravermelho, espectroscopia no ultravioleta-visível, e também técnicas que utilizam partículas atômicas, como a espectroscopia de elétrons Auger, dentre outras. A Fig.7.52 apresenta um quadro das interações da radiação eletromagnética com a matéria provocando diferentes fenômenos dependendo da energia da radiação incidente.

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.

### 7.3.1.2. Princípio básico de espectroscopia – Lei de Beer-Lambert

A concentração de um analito em solução pode ser determinada pela medida de absorvância, equação (7.7), em um comprimento de onda ( $\lambda$ ) definido, aplicando a lei de Beer-Lambert. A Fig.7.53 mostra um diagrama da medida de absorvância para avaliar a quantidade da espécie em análise (analito).

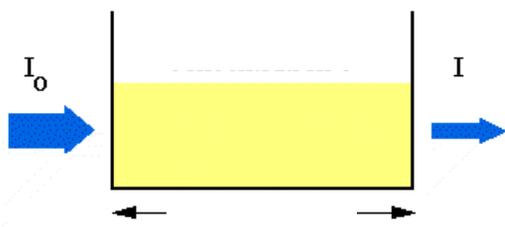


Figura.7.53. Diagrama representativo da absorção da radiação incidente pela amostra.

$$A = -\log T = -\log (I / I_0); \quad (7.7)$$

Sendo, A:absorbância; T: transmitância;  $I_0$ : intensidade da radiação incidente; I: intensidade da radiação transmitida.

A relação  $\log_{10} (I_0 / I)$  é chamada de absorvância por muitos autores de língua portuguesa, mas diversos outros preferem a derivação do inglês, absorbância. Por questões de uso, este texto utilizará esta última alternativa. Assim, a lei de Beer-Lambert pode ser representada como na Fig.7.53 e enunciada simplesmente pela equação (7.8):

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

sendo,

$\epsilon$  = absorvidade molar [ $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ];

b = caminho ótico [cm];

c = concentração [ $\text{mol L}^{-1}$ ];

Se a concentração c for expressa em mol por litro e a espessura do absorvedor (neste caso o caminho ótico da cubeta, b) em centímetros, a constante de proporcionalidade  $\epsilon$  (épsilon)

é denominada de absorvidade molar. A absorvidade molar ( $\epsilon$ ) é preferível quando se deseja comparar quantitativamente a absorção de várias substâncias. Para uma mesma espessura do absorvedor (caminho óptico), quanto maior o valor de  $\epsilon$  maior a sensibilidade do método. A absorvidade molar ( $\epsilon$ ) depende da substância, do comprimento de onda utilizado, da temperatura e do solvente. Percebe-se claramente, na equação 7.8, a relação linear entre a absorbância,  $A$ , e a concentração  $c$ . Portanto, mantendo-se o caminho óptico constante, pode-se determinar a concentração de uma espécie em solução, através da medida de absorbância. Na prática, uma curva de calibração (absorbância versus concentração), da espécie de interesse é construída e a concentração da amostra é determinada através dela, recebendo o nome de curva de trabalho. Esta relação está mostrada na Fig.7.54. Um exemplo de utilização está ilustrado na Fig.7.55.

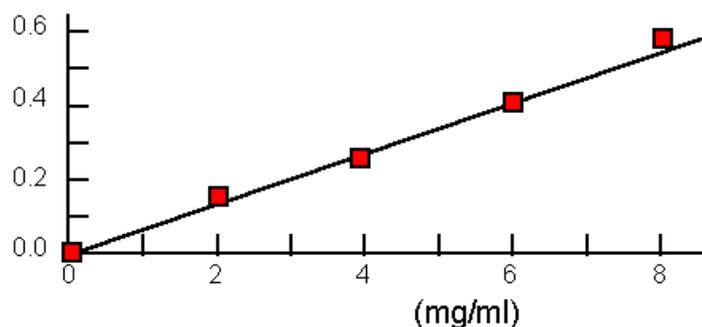


Figura.7.54. Representação gráfica da Lei de Beer-Lambert, utilizando a “curva de trabalho”.

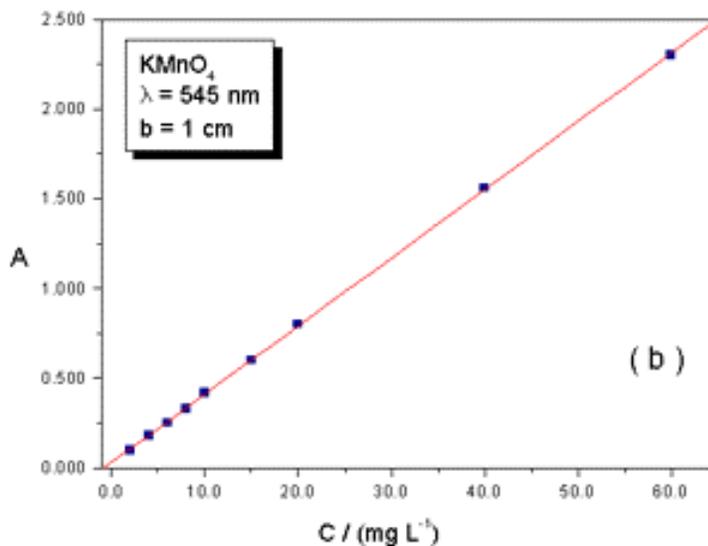


Figura.7.55. Representação gráfica da Lei de Beer-Lambert, para soluções de  $\text{KMnO}_4$  em  $\lambda = 545 \text{ nm}$  e um caminho óptico de 1 cm.

Poucas são as exceções à generalização de que a absorvância se relaciona linearmente com o comprimento do caminho. Por outro lado, são freqüentemente encontrados desvios da proporcionalidade direta entre a medida de absorvância e a concentração quando  $b$  (caminho óptico) é constante. Alguns desses desvios são fundamentais e representam reais limitações da lei. Outros ocorrem como uma consequência da maneira na qual as medidas de absorvância são feitas (desvio instrumental) ou como um resultado de mudanças químicas associadas com mudanças na concentração (desvio químico). A Lei de Beer é adequada para a descrição do comportamento da absorção de soluções diluídas. Em concentrações elevadas (tipicamente maiores que 0,01 M) a distância média entre as espécies responsáveis pela absorção é diminuída até o ponto onde cada um influencia a distribuição de carga de seus vizinhos. Essa interação pode alterar a habilidade das espécies

de absorver um determinado comprimento de onda da radiação. Uma vez que a extensão da interação depende da concentração, a ocorrência desse fenômeno leva a desvios da relação linear entre a absorvância e a concentração. Outros desvios da Lei de Beer ocorrem porque  $\epsilon$  é dependente do índice de refração da solução. Dessa forma, são observados afastamentos da Lei de Beer quando mudanças na concentração levam a significantes alterações no índice de refração,  $n$ , de uma solução.

## 7.3.2. Espectroscopia de Difração de Raios-X

### 7.3.2.1. Fundamentos de Raios-X

Raios-X são radiações eletromagnéticas de curto comprimento de onda produzida pela desaceleração de elétrons de alta energia ou pela transição eletrônica envolvendo elétrons nos orbitais internos dos átomos. A faixa de comprimento de onda coberta pelos raios-X varia de aproximadamente  $10^{-5}$  a 100 ângstroms aproximadamente, porém a espectroscopia convencional de raios-X confina-se à região de 0,1 a 25 ângstroms. A faixa de radiação eletromagnética (Fig.7.56) que compreende estes comprimentos de onda corresponde aos raios-X (1pm a 10nm).

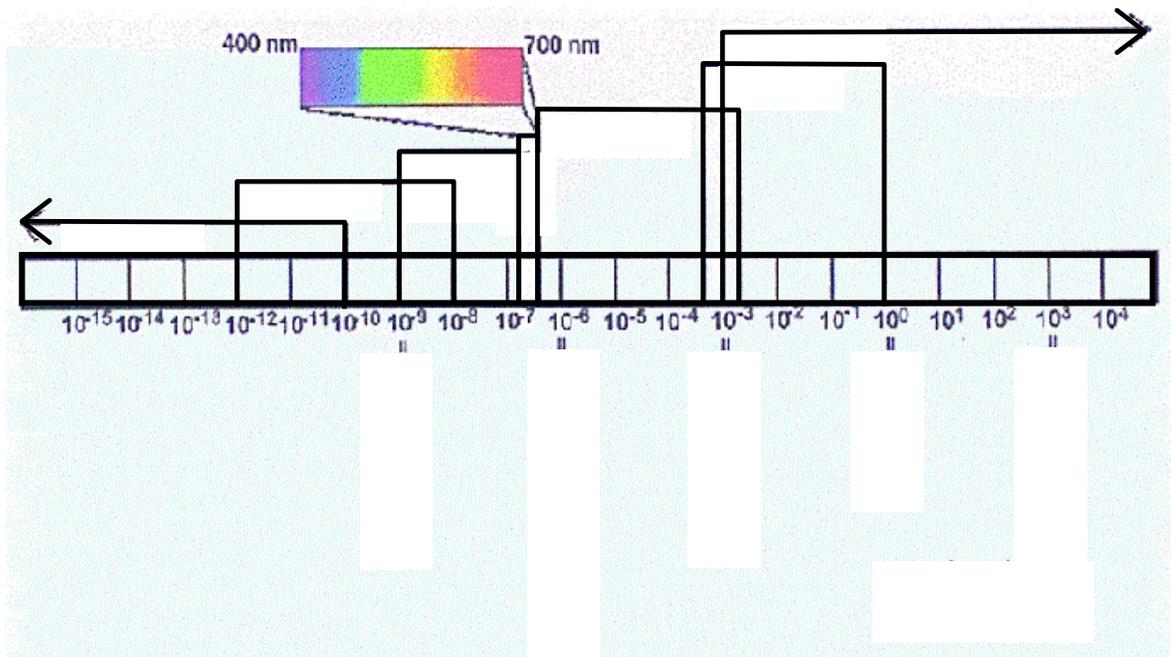


Figura.7.56 – Espectro das radiações eletromagnéticas mostrando, inclusive, a faixa de comprimento de onda dos raios-X.

Nos equipamentos analíticos, os raios-X são obtidos de três maneiras diferentes: pelo bombardeamento de um alvo metálico com um feixe de elétrons de alta energia, pela exposição de uma substância a um feixe de raios-X de tal maneira a gerar um feixe secundário de fluorescência de raios-X e pelo emprego de uma fonte radioativa cujo processo de decaimento resulta em emissão de raios-X.

### 7.3.2.2. Difração de Raios-X: Fenômeno

Processo que ocorre em um feixe paralelo de radiação quando passa por uma fenda ou orifício. A difração corresponde à mudança de direção de uma onda por centros de espalhamento cujos espaçamentos são aproximadamente do mesmo tamanho do comprimento de onda da onda (Fig.7.57). A Fig.7.58 ilustra as interferências ocorridas pelo fenômeno de difração sofrido por um feixe paralelo propagante.

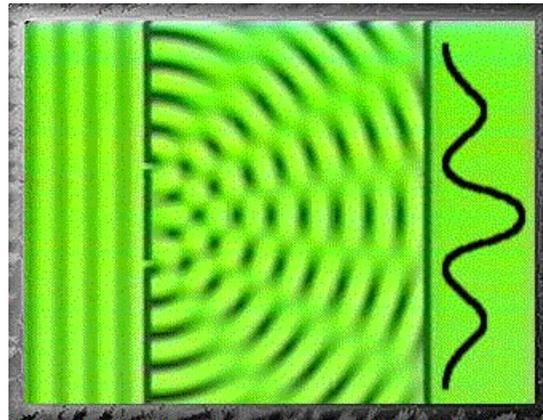


Figura.7.57– Representação do fenômeno de Difração de um feixe de radiação eletromagnética propagante.

Considerando que os cristais apresentam um reticulado ordenado com os espaçamentos conhecidos  $d_{hkl}$  entre os planos de átomos (hkl) é possível a ocorrência de difração nestes planos cristalinos desde que o comprimento de onda da radiação seja da ordem de 0,1 nm. Desta forma, é possível a caracterização da estrutura cristalina de um material através da difração de raios X (XRD – *X-Ray Diffraction*).

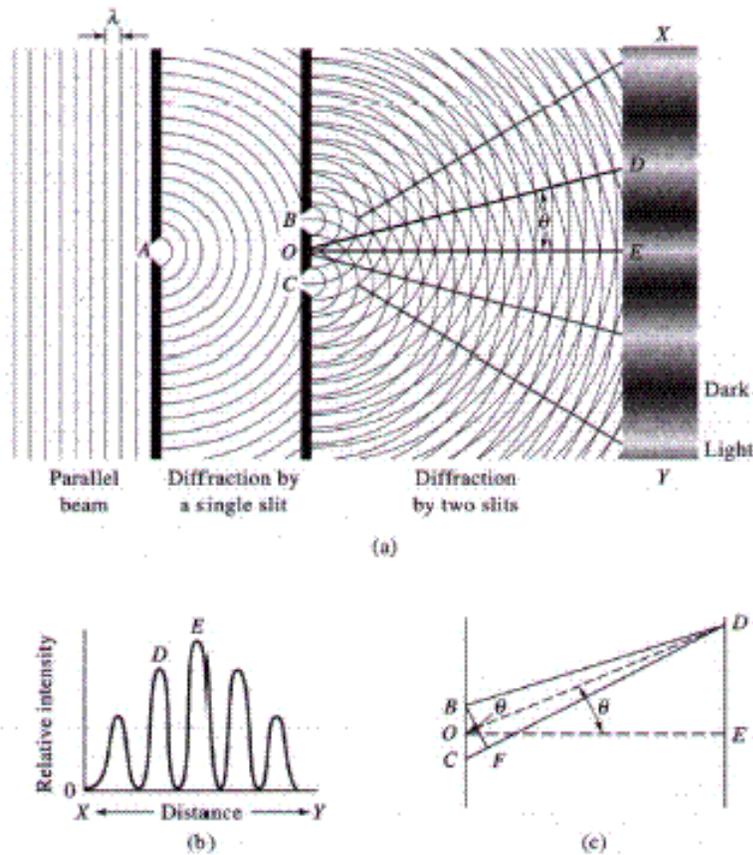


Figura.7.58. Ilustração do fenômeno de difração de um feixe de radiação eletromagnética propagante, com detecção das interferências e mudanças de direção.

Em um experimento de difração, é necessário, inicialmente, um gerador de raios X. Estes são obtidos em um tubo no qual existe uma fonte de elétrons, uma alta tensão de aceleração e um alvo metálico. Os elétrons emitidos termo-ionicamente em um filamento e acelerados pela diferença de potencial ao interagirem com o alvo metálico resultam na emissão de raios X, principalmente pelo decaimento de elétrons, de uma camada mais externa para uma mais interna, devido à remoção de um elétron de uma camada interna (Fig.7.59).

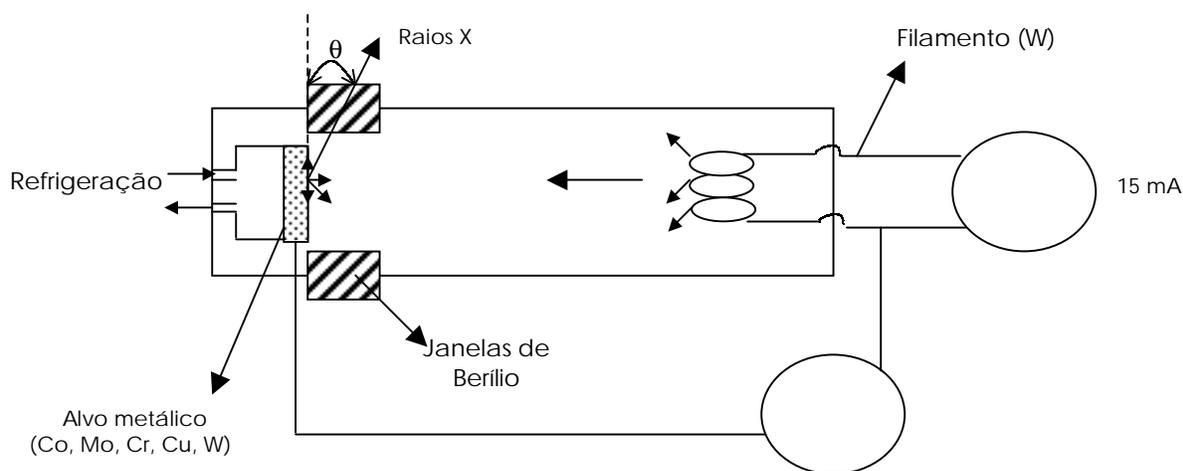


Figura.7.59. Esquema de um gerador de raios-X.

Estes raios-X são colimados e direcionados para o material em análise. Ao interagir com o material, será observada difração quando ocorrer interferência construtiva entre os raios difratados. Esta condição será satisfeita quando a diferença do comprimento dos caminhos entre raios-X adjacentes for igual a um número inteiro ( $n$ ) de comprimentos de onda ( $\lambda$ ). A relação que demonstra esta condição é a 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 (detalhe). É interessante observar, no entanto, que verificar a equação de Bragg é necessária, mas não suficiente para garantir a difração em materiais cristalinos cuja célula unitária possua átomos situados em outras posições além dos vértices da célula unitária, isto é, ao longo das arestas, nas faces ou no seu interior. Isto resulta porque, nestes materiais pode ocorrer espalhamento por estes átomos, o que pode produzir interferência. Os raios difratados são, então, captados pelo detector. Dependendo do tipo de detector utilizado (filmes fotográficos ou contadores) serão obtidos os padrões de difração do material na forma de pontos brilhantes no filme ou de picos no espectro (Fig.7.60).

O XRD é uma poderosa técnica usada, primeiramente, para identificar as fases cristalinas presentes nos materiais pois cada sólido cristalino tem o seu padrão único de difração de raios X que pode ser usado como uma “impressão digital” para a sua identificação. Permite também a medida de propriedades estruturais destas fases, tais como: estado de deformação, tamanho de grão, composição da fase, orientação preferencial e estrutura de defeitos e é usada para determinação da espessura de filmes finos e multi-camadas e arranjos atômicos em materiais amorfos e em interfaces.

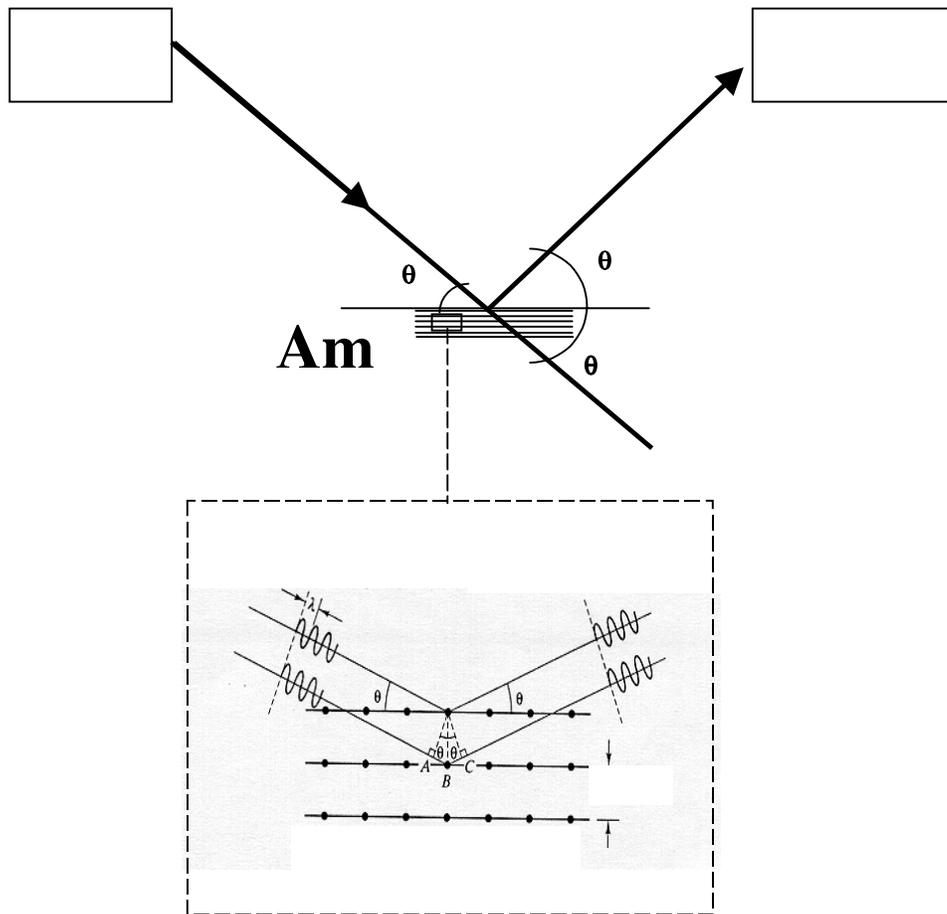


Figura.7.60. Esquema de difração de raios-X. No detalhe a interação do feixe com a amostra de forma construtiva (Lei de Bragg).

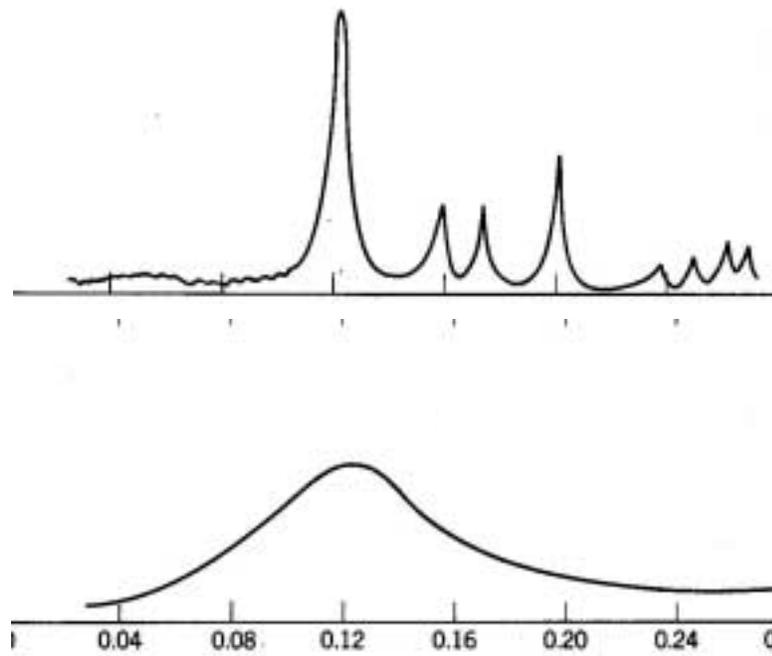
### 7.3.2.3. Difração de Raios-X: Aspectos Importantes na Execução e Interpretação de Resultados

Alguns aspectos devem ser observados na execução e interpretação de espectros de XRD, a saber:

- A amostra a ser examinada deve ser representativa do material que está sendo investigado e deve-se lembrar que o método de preparo do pó para análise não deve ocasionar a distorção do reticulado. O tipo mais comum de amostra é aquela que pelo seu caráter frágil pode ser facilmente pulverizada por processo de moagem/trituração. Materiais que ocorrem na forma de particulado fino e que sejam suaves ao tato não necessitam qualquer tipo de tratamento enquanto que o particulado grosseiro deve ser triturado. De modo geral, utilizam-se materiais passantes nas peneiras 200 mesh ou em malhas inferiores. A redução do tamanho do material é importante pois aumenta a reprodutibilidade das intensidades difratadas e diminui o efeito da orientação preferencial (também conhecida como textura, é encontrada em grande parte dos materiais e corresponde a ausência de uma orientação aleatória para os cristais presentes na amostra);
- Os espectros com o resultado de um experimento são fornecidos relacionando os valores do ângulo de difração ( $2\theta$ ) com a sua intensidade (contagens). A partir dos valores do comprimento de onda dos raios-X utilizado, (normalmente utiliza-se o cobre cujo comprimento de onda de  $K_{\alpha}$  é  $1,5418\text{\AA}$ ), e resolvendo a equação de Bragg para  $n = 1$ , podem ser obtidos os valores de  $d$  correspondentes. Na maioria dos equipamentos atuais, entretanto, este trabalho é desnecessário, pois estes valores já são calculados e fornecidos juntamente com as intensidades relativas dos picos que são indicadas em relação ao pico mais intenso (considerado 100);
- As fases cristalinas presentes em um espectro de XRD são identificadas pela comparação dos espectros obtidos nos ensaios com fichas de padrões, que inclusive já estão disponíveis em programas de computadores. Na ficha é possível obter

diversas informações: tipo de célula unitária e parâmetros do reticulado, as distâncias interplanares com as intensidades relativas e os índices de Miller dos planos correspondentes, a radiação utilizada para a obtenção do espectro, bem como de onde foi obtida a referência dentre outras informações. De modo geral, para um material inicialmente desconhecido, as tentativas de identificação devem ser feitas na busca de um padrão que verifique para os três picos mais intensos o valor de  $d$  e as intensidades relativas dos picos correspondentes;

- Em um espectro 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. Neste sentido, existem tratamentos auxiliares específicos para os diversos sistemas que podem ser realizadas de modo a permitir a eliminação de uma das fases ou provocar alterações nas distâncias interplanares dos materiais favorecendo a interpretação dos resultados;
- 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. Como consequência, os espectros tendem a possuir apenas um ou dois picos alargados. No caso dos vidros, conforme pode ser observado na Fig.7.61, verificam-se picos largos centrados na faixa em que os picos mais fortes são identificados para os cristais correspondentes;



(b)

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

O espectro de XRD permite uma análise quantitativa do material pois a intensidade do pico do componente é proporcional à sua quantidade na amostra (devendo ser corrigida, apenas, devido à absorção). Considera-se como uma grande vantagem a possibilidade de identificação da quantidade das espécies químicas presentes e não apenas dos elementos químicos, o que não é possível através da análise química via úmida. Além disso, o espalhamento de fundo do espectro (background) fornece informação sobre a quantidade de fase não cristalina presente.

#### 7.3.2.4. Difração de Raios-X: Aplicações em Biomateriais

A caracterização por difração de raios-X tem sido largamente na identificação de fases cristalinas e conteúdo amorfo de biocerâmicas, como hidroxiapatita, trifosfato de cálcio (TCP), fosfatos de cálcio amorfos e outras. As Fig7.62, 7.63 e 7.64 são exemplos de utilização na análise destes biomateriais.

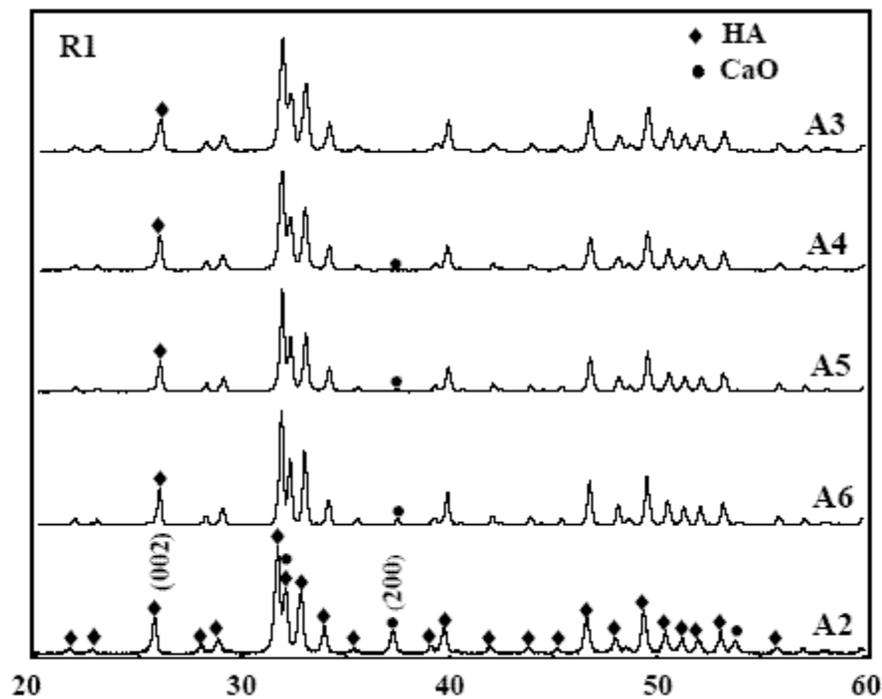


Figura.7.62. Espectros de difração de raios-X para biocerâmicas de fosfato de cálcio, obtidas por várias rotas de processamento aquoso, de A2 – A6 (fases HA, TCP).

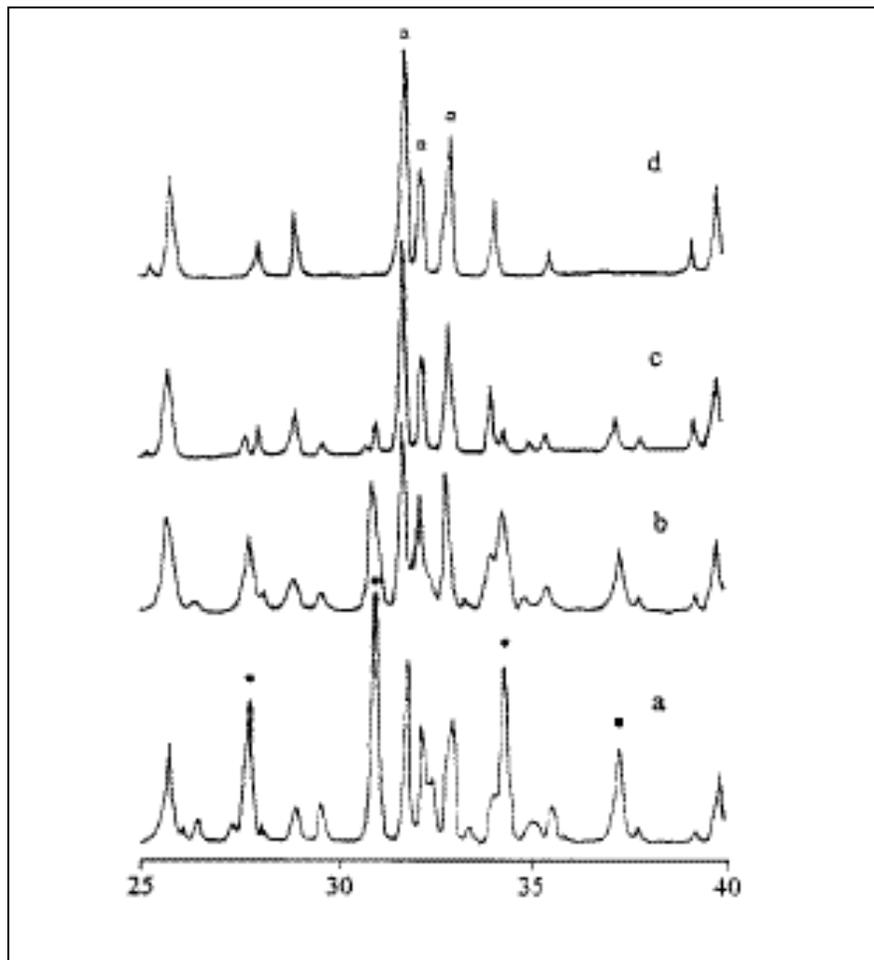


Figura.7.63. Exemplos de espectros de difração de raios-X para biocerâmicas, mostrando evolução das fases em função do tratamento térmico (HA,  $\beta$ TCP, CaO).

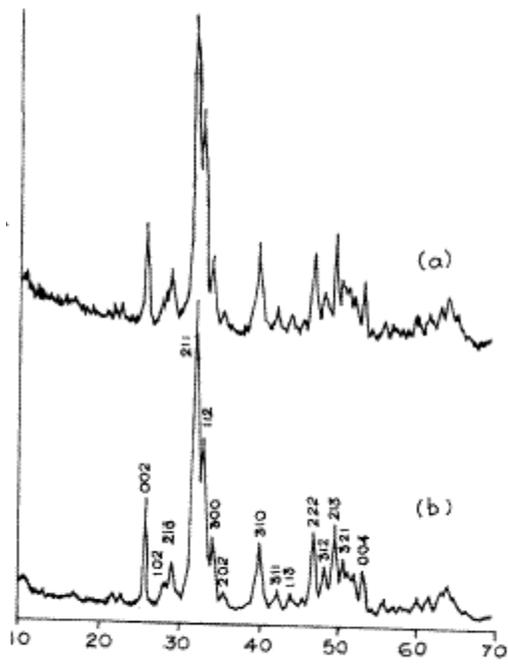


Figura.7.64. Difratoograma de farelo de osso bovino (a) ; hidroxiapatita/HA (b)

### **7.3.3. Espectroscopia no Infravermelho**

#### **7.3.3.1. Introdução**

Recentes aplicações de espectroscopia têm generalizado o significado de luz para incluir toda a extensão do espectro de radiação eletromagnética, que vai desde os raios gama e raios-X, passando pela luz ultravioleta, visível e infravermelha, até as microondas e ondas de rádio. Todas essas formas ou faixas de comprimento de onda da radiação eletromagnética possuem seus próprios métodos específicos de medidas, originando vários tipos de equipamentos e técnicas de espectroscopia que são bastante diferentes uns dos outros.

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 redirecionamento da luz devido à sua interação com a matéria é chamado de espalhamento, que pode ou não ocorrer com transferência de energia, ou seja, a radiação espalhada pode apresentar um comprimento de onda ligeiramente diferente ou o mesmo comprimento de onda. Uma transição proveniente de um nível de energia mais alto para um nível mais baixo é chamada de emissão se a energia é transferida para o campo de radiação, ou é chamada de 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.

Quando átomos ou moléculas absorvem luz, a energia que chega excita uma estrutura quantizada para um nível de energia mais elevado. O tipo de excitação depende do comprimento de onda da luz. O resultado da interação da radiação com a matéria depende diretamente da energia incidente, associada ao comprimento de onda da radiação eletromagnética (Equação.7.10).

$$E = h \nu \quad (7.10)$$

Onde: E, representa energia da radiação incidente, h é a constante de Planck e  $\nu$ , a frequência da radiação.

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.7.11.

$$c = \lambda \cdot \nu \quad ; \quad (7.11)$$

Os elétrons são promovidos para os orbitais mais elevados pela luz ultravioleta ou visível, as vibrações são excitadas pela luz ultravioleta e as rotações são excitadas pelas microondas.

A região do infravermelho no espectro eletromagnético (Fig.7.65) engloba radiações com números de onda de  $12800 \text{ cm}^{-1}$  a  $10 \text{ cm}^{-1}$ , ou com comprimentos de onda de  $0,78 \mu\text{m}$  a  $1000 \mu\text{m}$ . Sob o ponto de vista de aplicação e instrumentação o espectro de infravermelho é convenientemente dividido em radiação do infravermelho próximo, médio ou distante. Os limites aproximados dessas faixas estão mostrados na Tabela.7.2. A espectroscopia de infravermelho é aplicada para análises qualitativas e quantitativas.

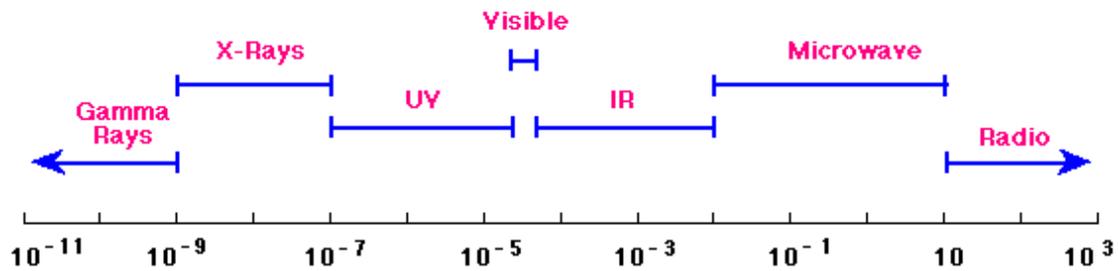


Figura.7.65. Espectro eletromagnético indicando a região do infravermelho

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)

As moléculas de um corpo a uma temperatura superior à do zero absoluto ( $-273$  °Celsius) radiam no IV ainda que com intensidade reduzida. Os corpos quentes, tais como aquecedores elétricos e carvão em brasa emitem abundantemente radiações infravermelhas.

Como todos os animais de sangue quente, o ser humano radia no infravermelho. Esta emissão é explorada por dispositivos de visão noturna, bem como por alguns animais, como os mosquitos, que conseguem detectar as radiações infravermelhas emitidas por outros e persegui-los à noite, bem como por algumas serpentes que habitualmente estão ativas durante a noite. Cerca de metade da energia emitida pelo Sol é no IR, e uma lâmpada elétrica normal emite mais no IR do que no visível.

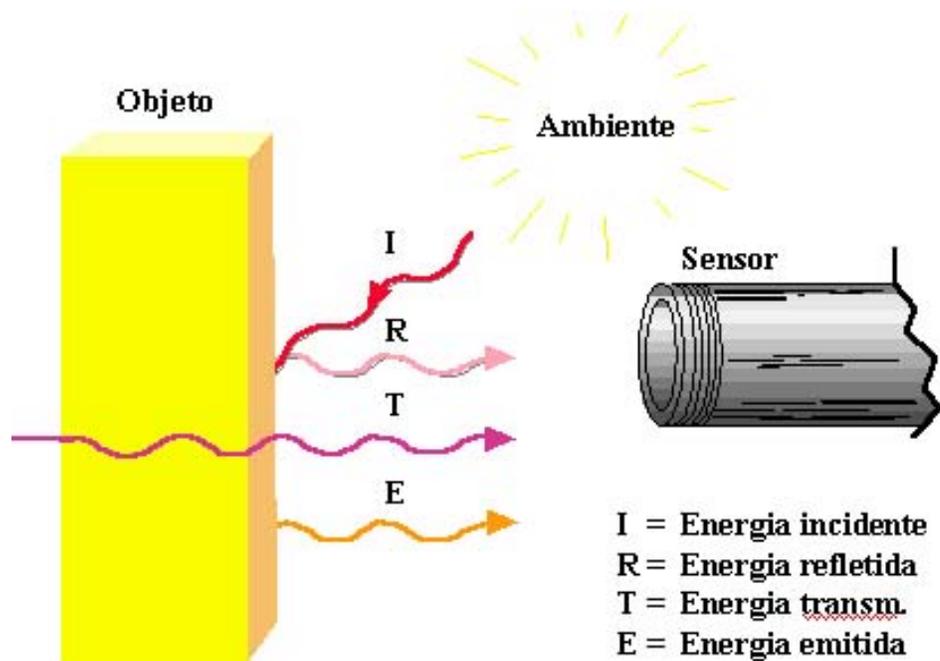


Figura.7.65a. Fontes de Energia do Infravermelho.

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

A absorção da radiação no infravermelho está limitada a espécies moleculares para as quais existem pequenas diferenças de energia entre vários estados vibracionais e rotacionais.

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. Apenas sob essas circunstâncias o campo elétrico alternado da radiação pode interagir com a molécula e provocar mudanças na amplitude de uma das movimentações.

Por exemplo, a distribuição de cargas em torno de uma molécula tal como cloreto de hidrogênio não é simétrica, porque o cloro possui uma densidade de elétrons maior que o hidrogênio. Dessa forma, o cloreto de hidrogênio apresenta um momento de dipolo significativo e é uma molécula polar. O momento de dipolo é determinado pela magnitude da diferença de carga e a distância entre dois centros de carga. Como a molécula de cloreto de hidrogênio vibra, uma flutuação regular ocorre no momento dipolo, e um campo é estabelecido que pode interagir com o campo elétrico associado com a radiação. Se a frequência da radiação coincide exatamente com uma frequência vibracional natural da molécula ocorre uma transferência de energia que resulta numa mudança da amplitude de vibração molecular, sendo que a consequência é a absorção da radiação. De forma similar, a rotação de moléculas assimétricas em torno de seus centros de massa resulta em uma flutuação de dipolo periódica que pode interagir com a radiação.

Durante a vibração ou rotação de espécies homonucleares, tais como O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> ou Cl<sub>2</sub>, não existe uma mudança resultante no momento de dipolo. Como consequência, tais compostos não podem absorver no infravermelho. Com exceção de uns poucos compostos desse tipo, todas as outras espécies moleculares absorvem radiação na região do 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 cm<sup>-1</sup> ou menores (>100 μm). Uma vez que os níveis rotacionais são quantizados, a absorção de gases na região do infravermelho é caracterizada por linhas discretas e bem definidas. Em líquidos ou sólidos, as colisões e interações provocam o alargamento das linhas formando um contínuo.

### **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. O espectro de infravermelho de um gás normalmente consiste de uma série de linhas bem próximas, pois existem vários estados de energia rotacionais para cada estado vibracional. Por outro lado, a rotação é bastante restrita em líquidos e sólidos. Neste tipo de amostras as linhas vibracionais-rotacionais discretas desaparecem, permanecendo apenas picos de vibração amplos.

### **7.3.3.5. TIPOS DE VIBRAÇÕES MOLECULARES**

As posições relativas dos átomos em uma molécula não são exatamente fixas e sim flutuam continuamente como consequência de uma variedade de diferentes tipos de vibrações. Para uma molécula diatômica ou triatômica simples é fácil definir o número e a natureza de tais vibrações e relacioná-las com energias de absorção. Uma análise desse tipo torna-se difícil, se não impossível, para moléculas compostas de vários átomos. Não somente moléculas grandes possuem uma grande quantidade de centros de vibrações, mas também interações entre esses vários centros podem ocorrer e tais interações devem ser consideradas.

As vibrações podem ser divididas em duas categorias básicas que são as de estiramento e as de dobramento. Uma vibração de estiramento envolve uma mudança contínua na distância interatômica ao longo do eixo da ligação entre dois átomos. Vibrações de dobramento são caracterizadas por uma mudança no ângulo entre duas ligações e podem ser de quatro tipos: *scissoring*, *rocking*, *wagging* e *twisting*. Os vários tipos de vibrações estão esquematizados na Fig.7.66. Todos os tipos de vibrações mostrados na Fig.7.66 podem ocorrer em moléculas que contém mais de dois átomos. Interações ou acoplamento de vibrações também podem ocorrer se as vibrações envolvem ligações com um átomo central. O resultado de acoplamento é uma mudança nas características das vibrações envolvidas.

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

As características de uma vibração de estiramento atômica podem ser aproximadas por um modelo mecânico composto por duas massas conectadas por uma mola. Uma perturbação de uma dessas massas ao longo do eixo da mola resulta em uma vibração chamada de movimento harmônico simples (Fig.7.67).

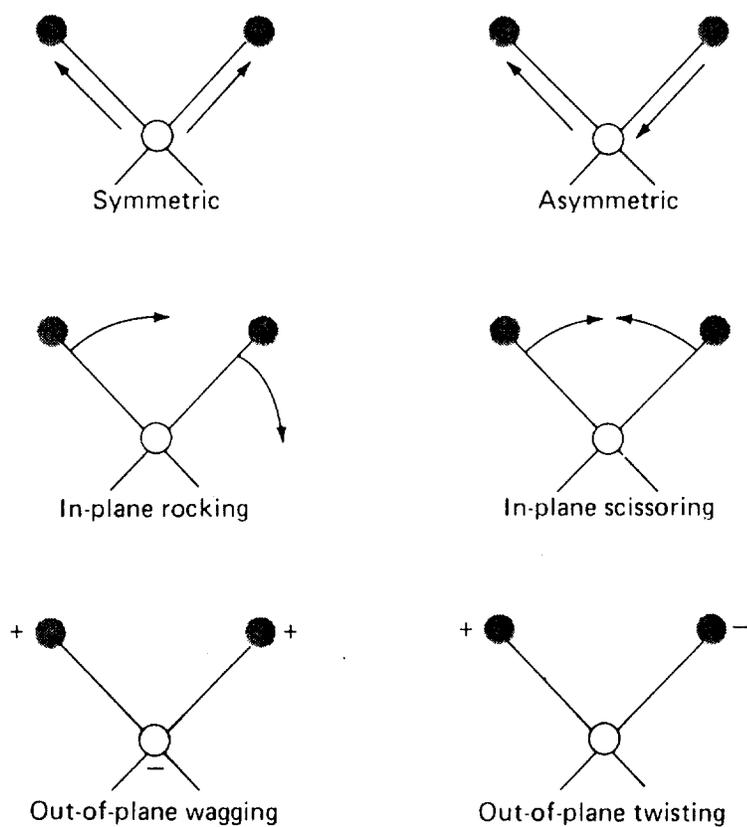


Figura.7.66. Tipos de vibrações moleculares. (Nota: + indica um movimento se aproximando do leitor; - indica um movimento se afastando do leitor).

Considerando a vibração de uma massa presa a uma mola que está suspensa a partir de um objeto imóvel, conforme a Fig.7.67a, a força restauradora,  $F$ , é proporcional à distância,  $y$ , em relação à posição de equilíbrio (Equação 7.12, Lei de Hooke). Isto é,

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

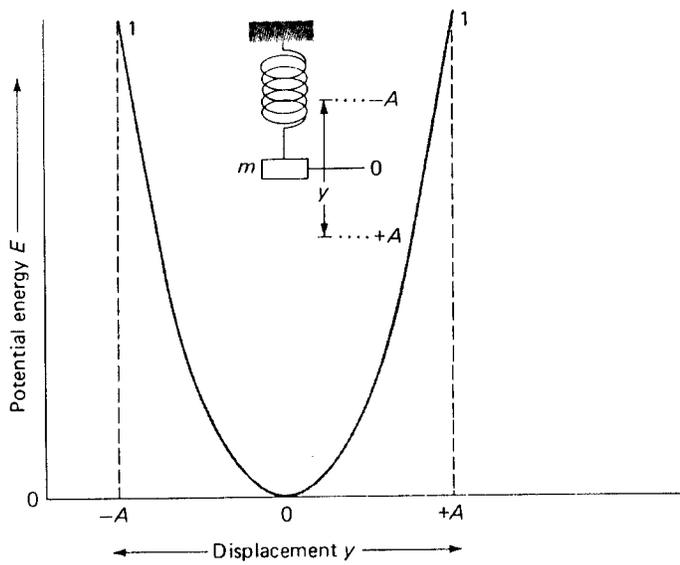
#### **7.3.3.6.1. Energia Potencial de um Oscilador Harmônico**

A energia potencial,  $E$ , da massa e da mola podem ser consideradas iguais a zero quando a massa está em repouso ou na posição de equilíbrio. Quando a mola é comprimida ou estirada, a energia potencial do sistema aumenta de uma quantidade igual ao trabalho necessário para deslocar a massa. A energia potencial é definida pela Equação.7.13:

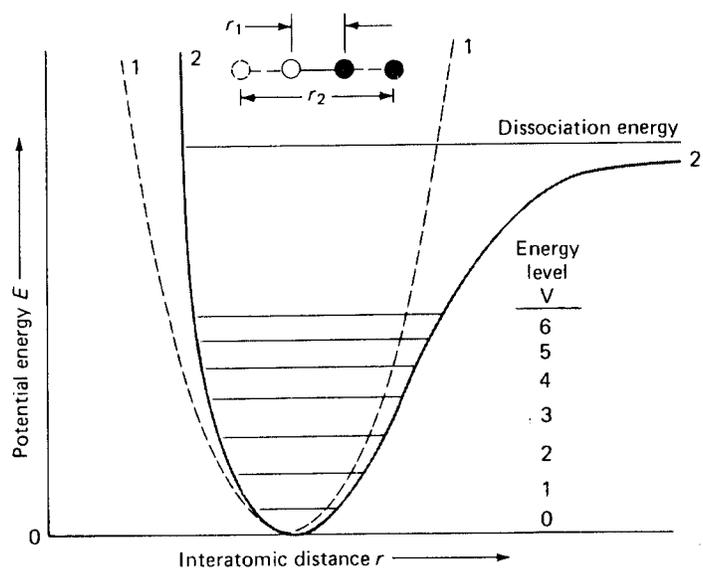
$$E = \frac{1}{2} ky^2; \quad (7.13)$$

A curva de energia potencial para um oscilador harmônico simples, derivada da Equação.7.13 é uma parábola, conforme mostra a Fig.7.67a. Observa-se que a energia potencial é um máximo quando a mola é estirada ou comprimida em sua amplitude máxima,  $A$ , e decresce para zero na posição de equilíbrio. Normalmente faz-se uma aproximação de uma vibração molecular ao modelo mecânico descrito anteriormente.

#### **7.3.3.7. TÉCNICAS EXPERIMENTAIS DE ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO**



(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. Quando um feixe de radiação passa de um meio mais denso para um menos denso ocorre reflexão. A fração do feixe incidente que é refletido aumenta quando o ângulo de incidência se torna maior e acima de um certo ângulo crítico a reflexão é completa. Verifica-se, tanto na teoria quanto na prática, que durante o processo de reflexão o feixe atua como se ele penetrasse uma pequena distância dentro do meio menos denso antes de ocorrer a reflexão. A profundidade de penetração, que varia de uma fração até vários comprimentos de onda, depende do comprimento de onda, do índice de refração dos dois materiais e do ângulo do feixe em relação à interface. A radiação que penetra é chamada de onda evanescente. Se o meio menos denso absorve a radiação evanescente, a atenuação do feixe ocorre em comprimentos de onda das bandas de absorção. Esse fenômeno é conhecido como refletância total atenuada (ATR).

Sob certas condições, a radiação na região do infravermelho que passa através de um prisma feito de um material transparente ao infravermelho e com elevado índice de refração (cristal de ATR) será refletida internamente em sua totalidade. Quando uma amostra é colocada em contato com a superfície totalmente refletora do cristal de ATR, a onda evanescente será atenuada em regiões do espectro de infravermelho onde a amostra absorve energia, conforme mostra a Fig.7.68. Uma propriedade da onda evanescente que torna a técnica de ATR poderosa é que a intensidade da onda decai exponencialmente com a distância a partir da superfície do cristal de ATR. À distância que é da ordem de micrômetros, faz com que a técnica de ATR seja geralmente insensível à espessura da amostra, permitindo a análise de amostras espessas ou de materiais com elevada absorção.

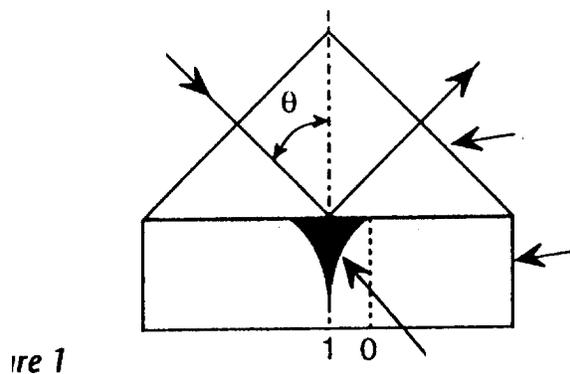


Figura.7.68 - Aparato de ATR.

O controle da penetração é obtido alterando o ângulo de incidência do feixe incidente de IR em relação ao cristal ou alterando o índice de refração do cristal utilizado.

#### 7.3.3.7.2. Espectroscopia no Infravermelho por Refletância Difusa

A espectroscopia por reflexão difusa permite que as amostras sejam analisadas como recebidas ou na forma de dispersões em matrizes que não absorvem, tais como haletos de álcalis (como o KBr), para análises qualitativas. A espectroscopia de refletância difusa por transformada de Fourier (*DRIFTS*) oferece outras vantagens, como:

- ♦ 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.

Quando a radiação na região do infravermelho é direcionada para a superfície de uma amostra sólida, podem ocorrer dois tipos de energia refletida. Uma é a refletância especular e a outra é a refletância difusa. O componente especular é a radiação que reflete diretamente da superfície da amostra (ou seja, é a energia que não é absorvida pela amostra). A refletância difusa é a radiação que penetra dentro da amostra e em seguida emerge (Fig.7.69). O acessório de refletância difusa é projetado de tal forma que a energia refletida de forma difusa seja otimizada e o componente especular seja minimizado. A parte óptica coleta a radiação espalhada e a direciona para o detector de infravermelho.

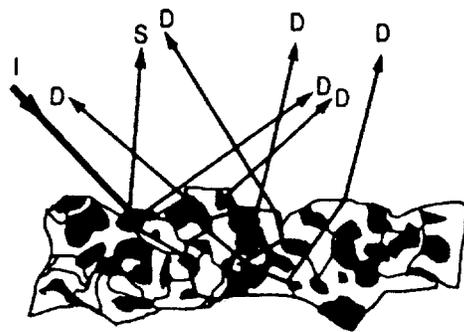


Figura.7.69. Esquema da reflexão difusa.

A amostra é normalmente granulada ou misturada como um material, como o KBr que atua como uma matriz não absorvente. Através da diluição da amostra em uma matriz não absorvente, aumenta-se a proporção do feixe de infravermelho que é refletido de forma

difusa pela amostra. Tipicamente dilui-se 10% em peso de uma amostra orgânica e 5% em peso quando se trata de uma amostra inorgânica, em KBr.

#### **7.3.3.7.3. Reflexão especular**

A técnica de reflexão especular coleta apenas aquela radiação refletida a partir da superfície frontal da amostra. Uma vez que a refletância especular é sempre medida com uma incidência normal (ou próxima da normal), a energia refletida é pequena – apenas de 5% a 10% para a maioria dos materiais orgânicos (naquelas regiões do espectro onde o material não absorve). Entretanto, a intensidade refletida é muito maior nas regiões de elevada absorção. O valor da intensidade da radiação refletida é normalmente muito diferente em relação aos espectros de transmissão.

O uso da técnica de reflexão especular tem aumentado devido à disponibilidade de programas de transformadas de Kramers-Kronig para o processamento de dados, que permitem que dados de reflexão especular aparentemente distorcidos possam ser transformados em espectros do tipo transmissão em segundos.

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

A espectroscopia no infravermelho é um poderoso método físico para análises. Esta técnica tem sido utilizada desde aproximadamente há quarenta anos, época em que foram comercializados os primeiros espectrofotômetros dispersivos no infravermelho. Estes aparelhos trabalhavam com prismas ou redes de difração, que tinham a função de dispersar

uma luz policromática em várias faixas de comprimento de onda, obtendo uma radiação quase monocromática. Esta radiação após atravessar um compartimento contendo a mostra, era refletida por um sistema por um sistema de espelhos e passava por fendas estreitas, atingindo finalmente o detector, onde o sinal era captado e enviado a um registrador. Do registrador obtinha-se um espectrograma, que dava a intensidade da radiação absorvida quase monocromática que o aparelho conseguia separar. Este sistema trazia implícitos alguns problemas de ordem tecnológica inerentes a fraca potência da radiação infravermelha, tornando difícil sua medição e, a demanda de um esforço tecnológico cada vez maior no sentido de desenvolver grades de difração que possibilitassem a divisão da radiação policromática em porções infinitésimas cada vez menores. Além disso, o freqüente desalinhamento do sistema acarretava problemas de precisão, resolução e as fendas estreitas necessárias para uma boa resolução, diminuía em muito a potência do feixe infravermelho. Para sanar estes problemas, havia a possibilidade de trocar o sistema de prismas e redes de difração por um interferômetro que, além de ter uma construção simples, trabalha com radiação policromática e elimina a necessidade de passar o feixe por fendas estreitas, entre outras vantagens. Para uso do interferômetro, entretanto, havia sérias limitações no que concerne a calibração do sistema de espelho móvel, e a interpretação matemática dos dados colhidos pelo detector, ou seja, o "interferograma". A decodificação de um interferograma em um espectrograma envolve operações matemáticas complexas e trabalhosas, viáveis apenas teoricamente. Finalmente, o grande avanço da informática observado nas últimas duas décadas, com o barateamento e a miniaturização dos computadores e a simplicidade cada vez maior dos softwares, tornou viável a fabricação de espectrômetros de infravermelho operando com interferômetros, os chamados 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. Teoricamente um FT-IR pode varrer um espectro 0 a  $4000\text{ cm}^{-1}$ , com uma resolução de  $1\text{ cm}^{-1}$ , quatro mil vezes mais rápido do que um instrumento dispersivo, com a mesma relação sinal/ruído, ou, por um outro ponto de vista, para um mesmo tempo de medida um acréscimo de aproximadamente sessenta e três vezes na relação sinal/ruído pode ser obtido com um FT-IR.

### **7.3.3.9. Aplicações de espectroscopia de infravermelho**

A região do espectro infravermelha possui elevada importância para os diversos campos da ciência, como os químicos, engenheiros de materiais, físicos, ciências biológicas e biomédicas, devido a sua abrangente utilização no estudo das moléculas orgânicas e compostos inorgânicos, sendo usado geralmente na faixa de número de onda de  $4000$  a  $400\text{ cm}^{-1}$ . A absorção de radiações eletromagnéticas por átomos ou moléculas exige que elas tenham energia apropriada e que haja um mecanismo de interação que permita a transferência de energia. O mecanismo apropriado à excitação vibracional é proporcionado pela variação periódica de dipolos elétricos na molécula durante as vibrações; a transferência de energia ocorre, então, por interação destes dipolos oscilatórios, com o campo elétrico oscilatório da radiação infravermelha, dependendo da frequência.

As moléculas diatômicas como  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ , não tem momento de dipolo elétrico resultante, qualquer que seja a respectiva energia vibracional. Por isso, na classe das moléculas diatômicas, somente as heteronucleares, tais como  $\text{HCl}$ ,  $\text{CO}$ , têm espectros de absorção vibracional na região do espectro de infravermelho. No caso de moléculas

poliatômicas, com dipolo elétrico resultante nulo (linear e simétrica), como por exemplo,  $\text{CO}_2$ , há certas vibrações que produzem dipolos flutuantes na ligações  $\text{C}=\text{O}$ .

Em regra, a excitação de vibrações de dobramento exige menor energia do que a de vibrações de estiramento.

A região do infravermelho estende-se dos  $3 \times 10^{11}$  Hz até aproximadamente aos  $4 \times 10^{14}$  Hz.

O infravermelho é classicamente subdividido em três regiões: próximo (próximo do visível), médio e distante. As diferentes faixas de energia, associadas aos grupos orgânicos ativos no infravermelho estão mostradas nas Fig.7.70 e Fig.7.72.

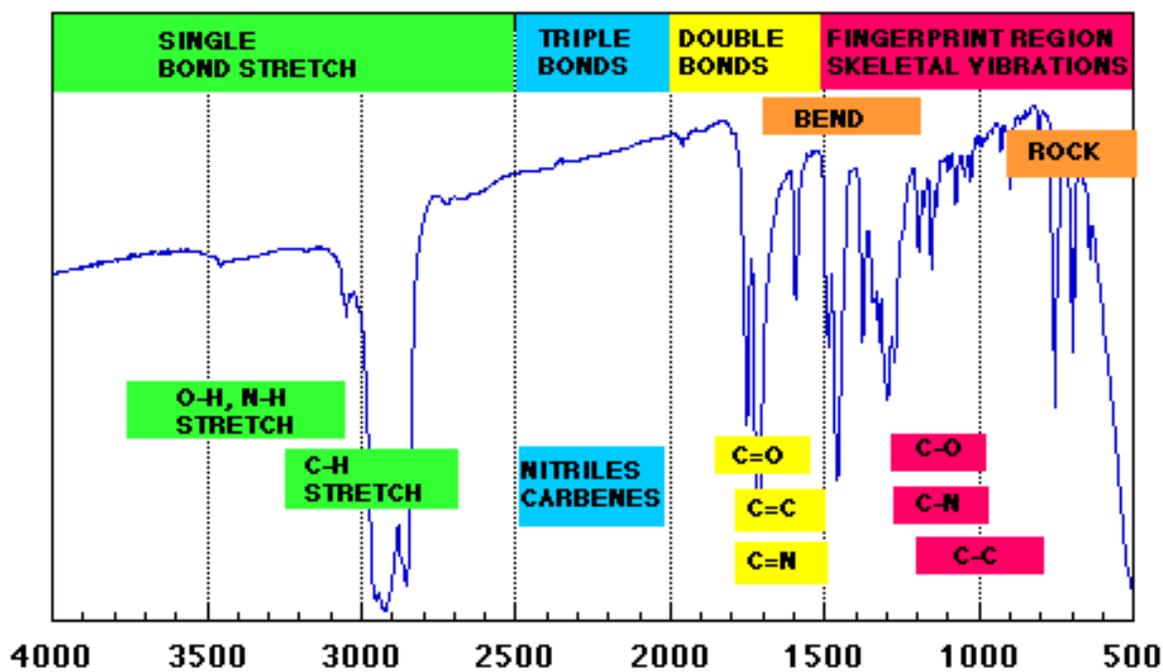


Figura.7.70. Espectro representativo de grupos funcionais orgânicos ativos no infravermelho.

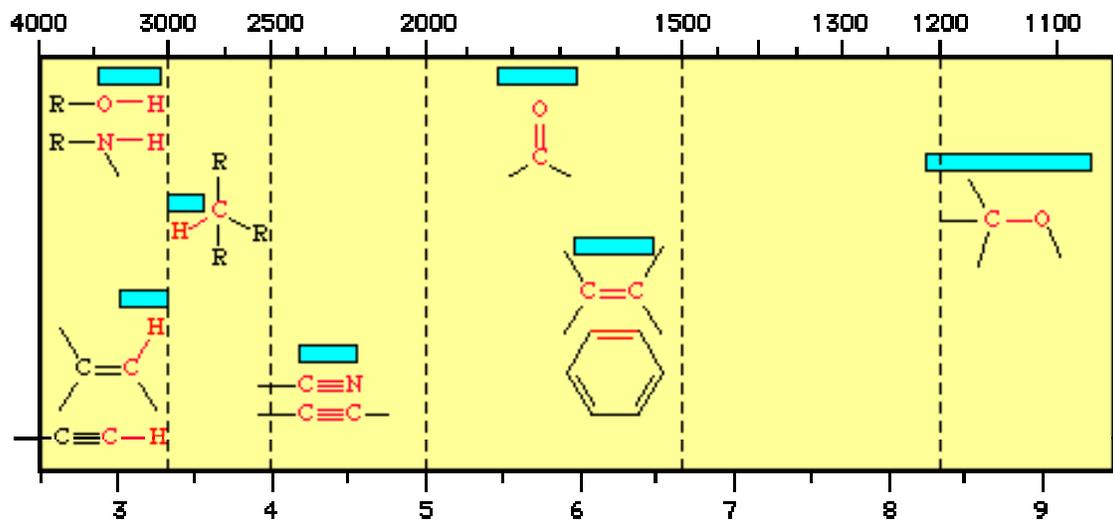


Figura.7.71. Faixa de energia de grupos funcionais orgânicos ativos no infravermelho.

Dentre as inúmeras aplicações, as Fig.7.72 a Fig.7.75, ilustram exemplos de resultados obtidos na análise de biomateriais, polímeros, e outros materiais.

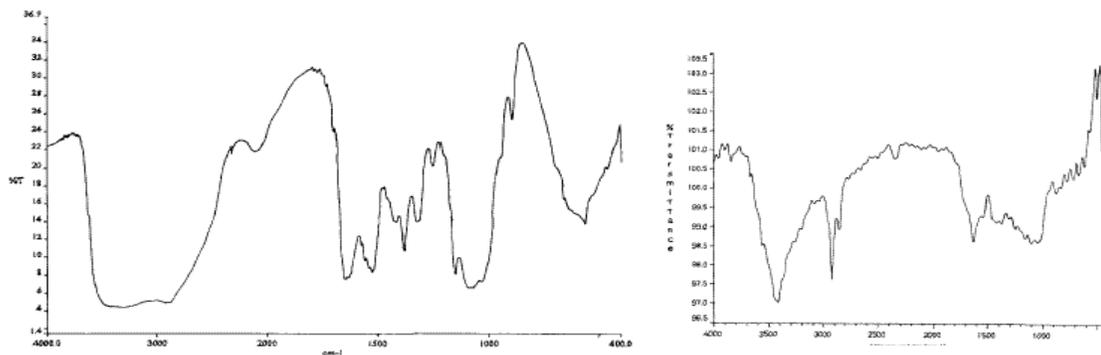


Figura.7.72. Biomateriais: (a) carboidrato; (b) gelatina.

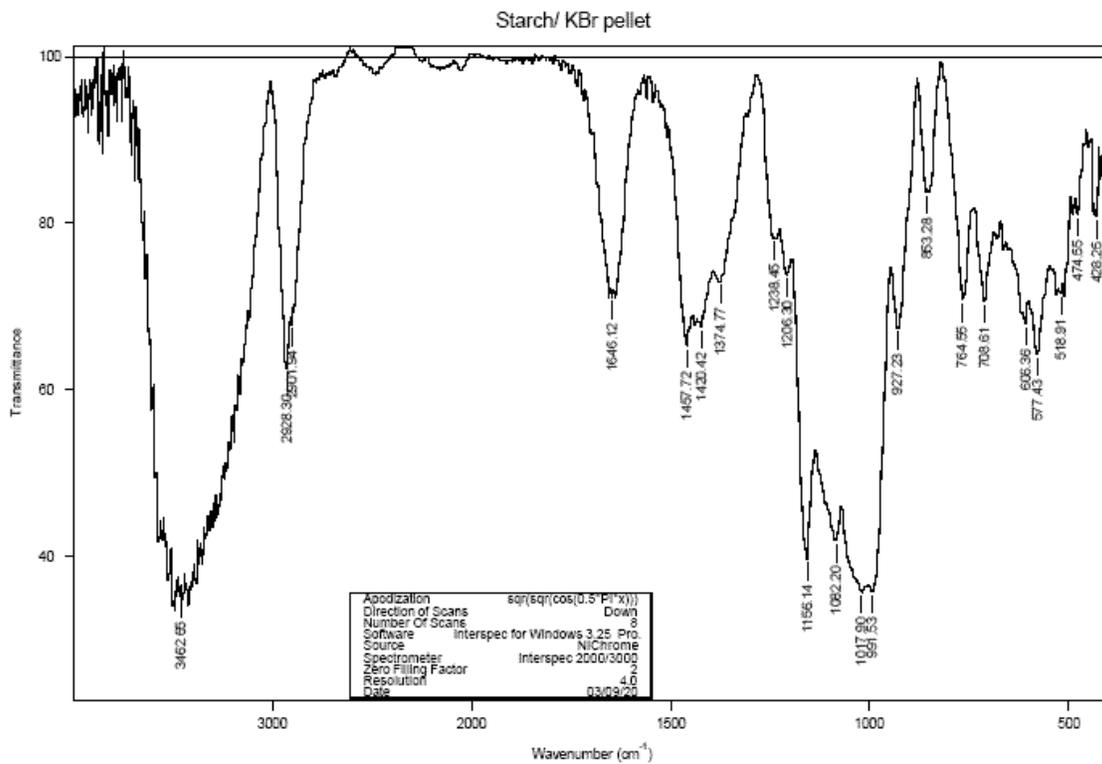


Figura.7.73. Biomateriais: Espectro do amido (carboidrato)

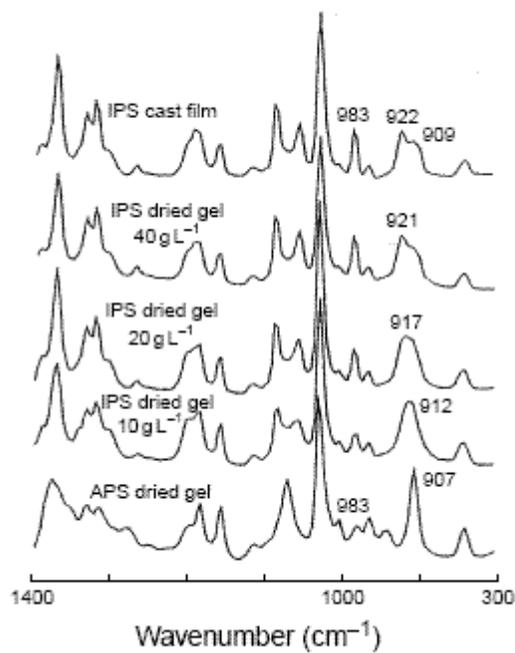


Figura.7.74. Biomateriais: evolução microestrutural de um polímero (poliestireno)

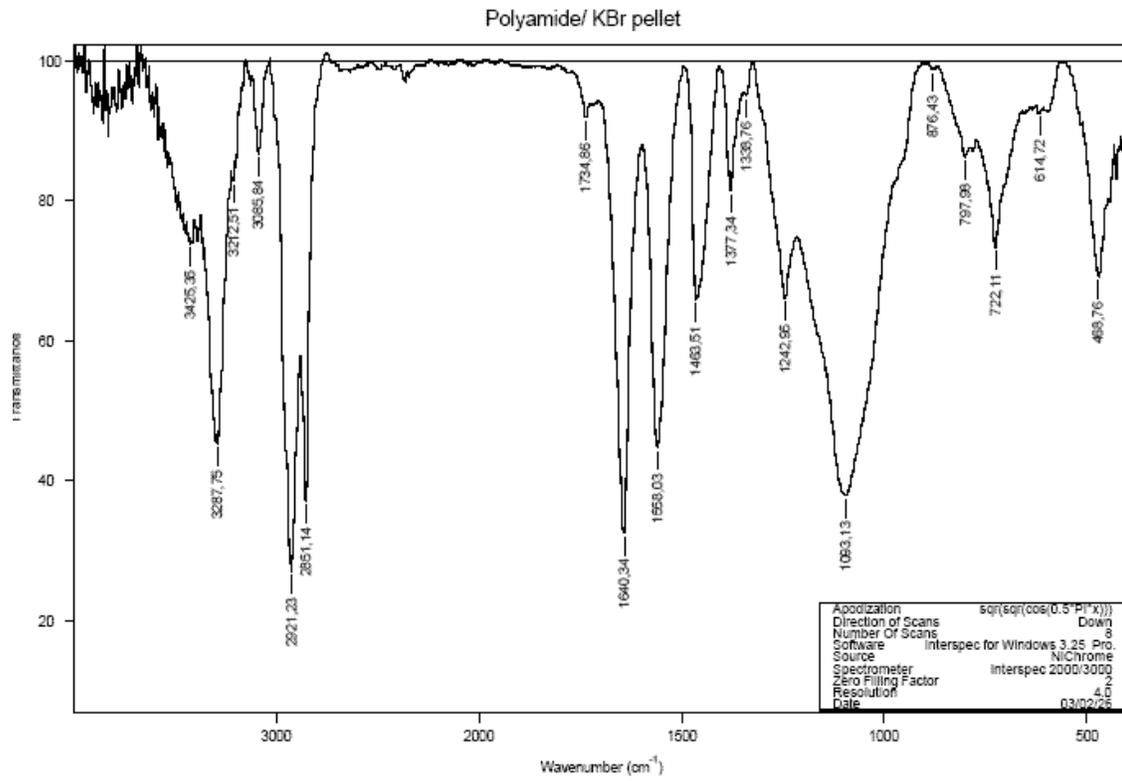


Figura.7.75. Espectro de polímero (poliamida).

### 7.3.4. Espectroscopia de Ultravioleta-Visível (UV-Vis)

#### 7.3.4.1. Introdução a Espectroscopia no Ultravioleta-visível

A espectroscopia no Ultravioleta-visível (UV-Vis) envolve a absorção de radiação eletromagnética por átomos e moléculas na faixa de comprimento de onda ( $\lambda$ ) de 190 a 800 nm, causando a transição eletrônica do estado fundamental para estados excitados. Um retorno ao estado fundamental provoca a re-emissão da radiação ou liberação de calor, através de fenômenos denominados, fluorescência e fosforescência. Idealmente, a espectroscopia de UV-Vis seria uma técnica quantitativa perfeita, uma vez que cada espécie absorveria em um comprimento de onda característico. Contudo, vibrações, rotações e translações moleculares e outras interações químicas promovem absorções não específicas no espectro de UV-Vis. A relação linear entre absorbância (A) e a concentração de uma determinada espécie (c) foram mostradas anteriormente pela lei de Beer-Lambert. A Fig.7.76 ilustra o sistema de análise por espectroscopia no UV-Vis.

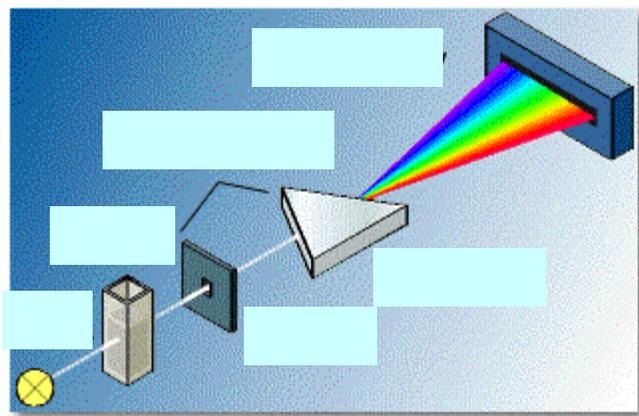


Figura.7.76. Ilustração do sistema de análise por espectroscopia no UV-Vis.

O equipamento de espectroscopia no UV-vis consiste de uma fonte de radiação, um monocromador, e um detector, conforme ilustrado na Fig.7.77. A Fonte na faixa de comprimento de onda do visível utiliza-se geralmente uma lâmpada de tungstênio. Para geração de radiação eletromagnética na faixa de comprimento de onda do ultravioleta utiliza-se lâmpada de deutério.

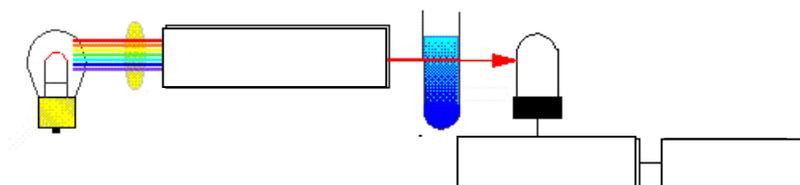


Figura.7.77. Representação da instrumentação do sistema de análise por espectroscopia no UV-Vis.

#### 7.3.4.2. Fundamentos de Espectroscopia no Ultravioleta-visível

A incidência de radiação eletromagnética na faixa de energia do UV-Vis provoca diversas transições eletrônicas, principalmente nos orbitais moleculares mais externos, denominados de camada de valência (banda de valência) e camada de condução (banda de condução). Estas bandas são formadas pela combinação dos orbitais atômicos dos elementos que constituem a molécula. A Fig.7.78 mostra um diagrama de energia destas bandas formadas. As transições eletrônicas entre estes orbitais moleculares dependerão de cada sistema e, principalmente, da energia necessária pra levar o elétron do estado fundamental, para o estado excitado (“salto”),  $\Delta E (E^* - E_0)$ , correspondente a energia absorvida de um

fóton da radiação UV-Vis incidente ( $h\nu$ ). Sendo  $\nu$  a frequência da radiação e  $h$ , a constante de Planck.

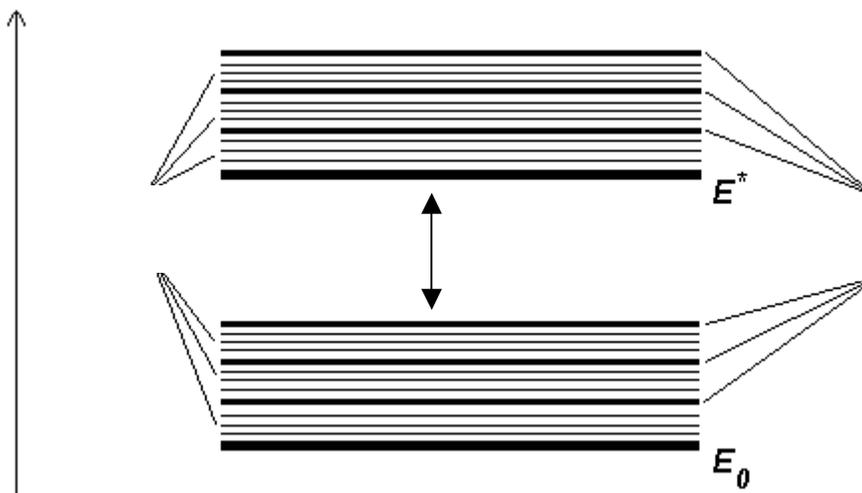


Figura.7.78. Diagrama de energia de orbitais moleculares com as bandas formadas. Os sub-níveis energéticos (intrabandas) são formados por estados vibracionais e rotacionais das moléculas.

Dentre as possíveis transições energéticas decorrentes de interações da radiação na faixa do UV-Vis, podemos citar:

- $\sigma \rightarrow \sigma^*$  (alcanos)
- $\sigma \rightarrow \pi^*$  (carbonilas e grupos carbonílicos)
- $\pi \rightarrow \pi^*$  (compostos alquenos, compostos carbonílicos, alquinos, nitro)
- $n \rightarrow \sigma^*$  (compostos com oxigênio, nitrogênio, enxofre, halogênios)
- $n \rightarrow \pi^*$  (compostos carbonílicos)

A Fig.7.79 mostra o diagrama representativo das transições eletrônicas decorrentes da interação da radiação na faixa do UV-Vis com as moléculas. As transições do estado fundamental para o estado excitado promovem a absorção de energia do fóton incidente. O espectro obtido é denominado de espectroscopia no ultravioleta-visível.

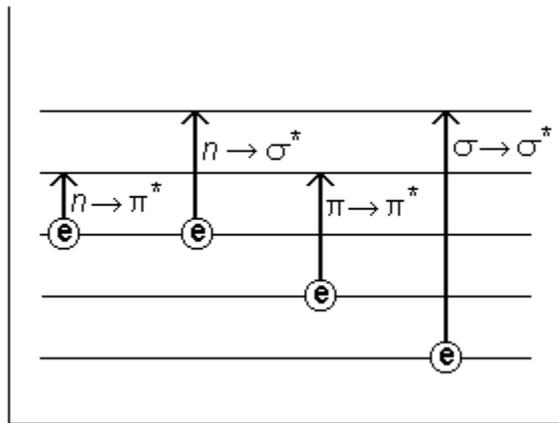


Figura.7.79. Diagrama de energia de orbitais moleculares com as diversas transições eletrônicas.

### 7.3.4.3. Aplicações de Espectroscopia no Ultravioleta-Visível

A aplicação de espectroscopia de UV-vis está distribuída em todas as áreas do conhecimento, passando pela biologia, bioquímica, química, física, engenharia, medicina, geologia e inúmeras outras. Sua capacidade de realizar análises quantitativas com relativa facilidade e sensibilidade tem permitido sua crescente utilização. Em biomateriais, a avaliação de biomoléculas (proteínas, lipídios, carboidratos, ácidos nucleicos) é de fundamental importância no entendimento da interação implante-sistema vivo.

A Fig.7.80 mostra uma tabela de diversas transições de grupos químicos orgânicos importantes na caracterização de biomoléculas e polímeros sintéticos. A Fig.7.81 mostra a curva de trabalho obtida para análise quantitativa de proteína (albumina bovina – BSA).

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.

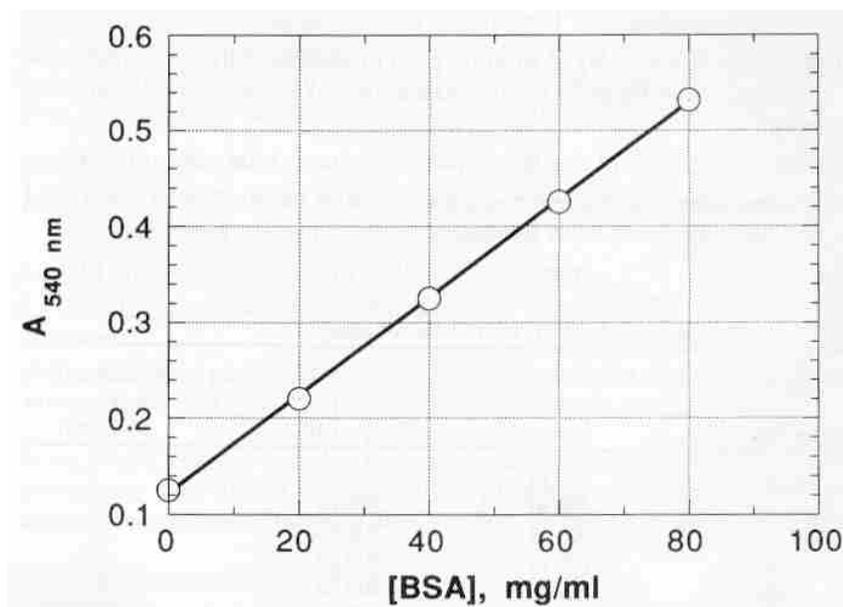


Figura.7.81. Diagrama de energia de orbitais moleculares com as diversas transições eletrônicas.

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

A técnica de espectroscopia de fotoelétrons, espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (do inglês “X-ray photoelectron spectroscopy – XPS”), também conhecida como espectroscopia eletrônica para análise química (ESCA), consiste em incidir um feixe de raios-X de alta energia sobre a amostra, promovendo a ejeção de elétrons dos orbitais mais internos. O Efeito Fotoelétrico é o princípio básico da técnica de XPS, que pode ser explicado através do diagrama de níveis de energia mostrado na Fig.7.82.

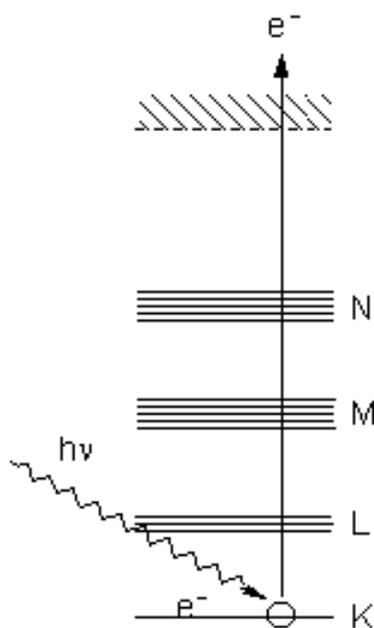


Figura.7.82. Diagrama de níveis energéticos envolvidos em transições XPS.

O balanço de energia envolvido nas interações do feixe de radiação (raios-X) com a estrutura eletrônica da amostra, promovem as transições observadas, resultando na ejeção do fotoelétron analisado (Fig.7.82).

A instrumentação consiste em uma fonte de raios-X colimados e monocromados, um detector de energia dos fotoelétrons, colocados em uma câmara de vácuo (Fig.7.83). Dentre as inúmeras técnicas de análise espectroscópicas, a análise por XPS, tem uma contribuição importante de permitir a caracterização da superfície do material. 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:

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

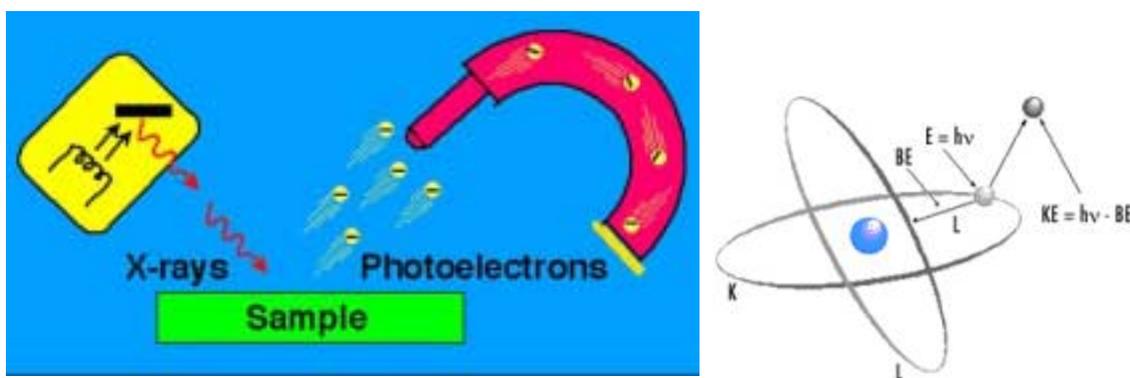


Fig.7.83. Diagrama representativo do fenômeno envolvido na técnica de XPS

A energia de ligação obtida pela técnica de XPS, é resultante do ambiente químico existente na amostra, tornando o XPS uma ferramenta importante na análise de estados de

oxidação dos elementos associado à superfície da amostra. Isto possibilita a obtenção de análise química elementar quantitativa, estados de oxidação, presença de ligantes e grupos funcionais, caráter das ligações (iônicas e covalentes). A técnica de espectroscopia XPS fornece estas informações da superfície, tipicamente entre 2 e 10 camadas atômicas (2-20 Å). A sensibilidade da técnica está na faixa de 0,1-1,0% (porcentagem atômica), para todos os elementos da tabela periódica, exceto H e He. Pode ser utilizada para todos os materiais sólidos, estáveis em alto vácuo, condutores como metais ou isolantes, como cerâmicas, polímero, vidros e outros.

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)

A caracterização por XPS tem tido um crescimento importante nas ultimas décadas, principalmente em campos multidisciplinares da ciência, tais como biomateriais, compósitos, nanotecnologia e outros. Tipicamente, esta técnica é usada nas indústrias de semicondutores, materiais eletrônicos, materiais para aplicações biomédicas, indústrias de plásticos e polímeros etc. As Fig.7.84, 7.85 e 7.86 mostram espectros obtidos por XPS para diversos sistemas.

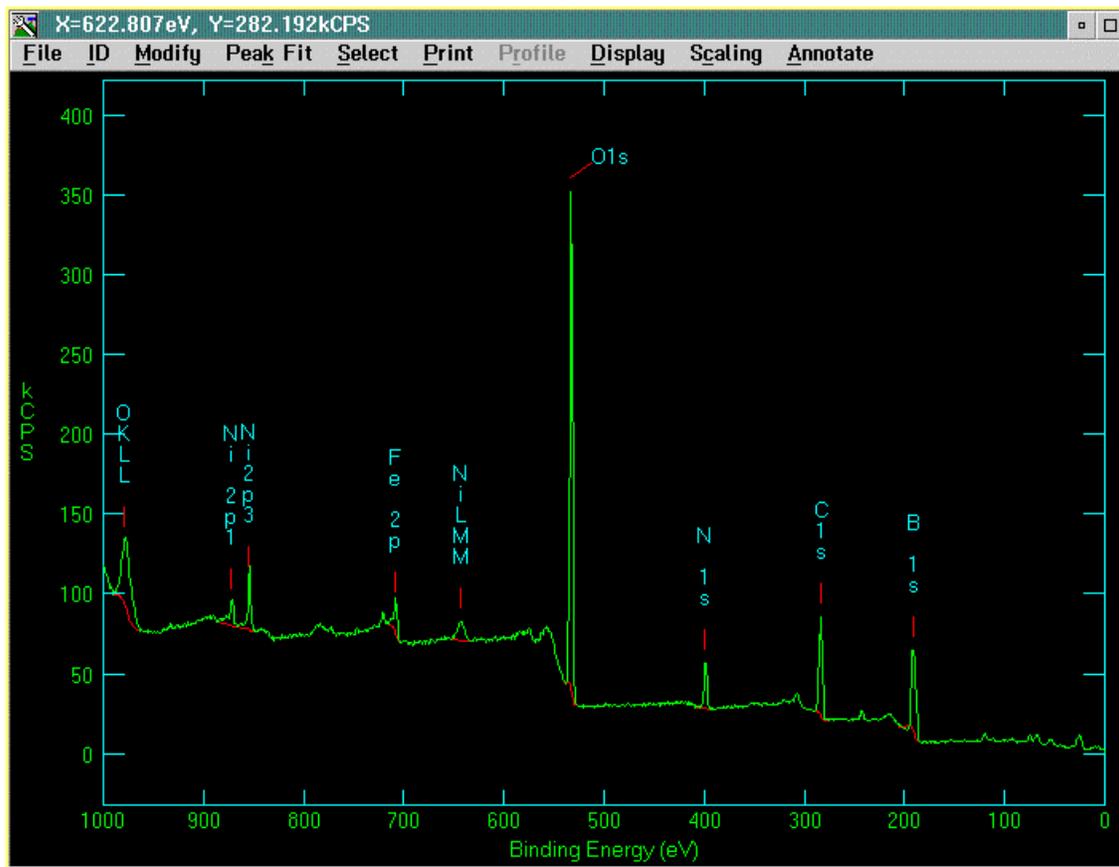
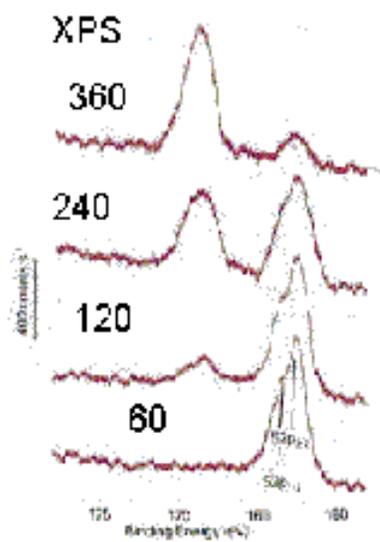


Fig.7.84. Aplicação de XPS para análise quantitativa de uma liga ferrosa (Fe-Ni-C)



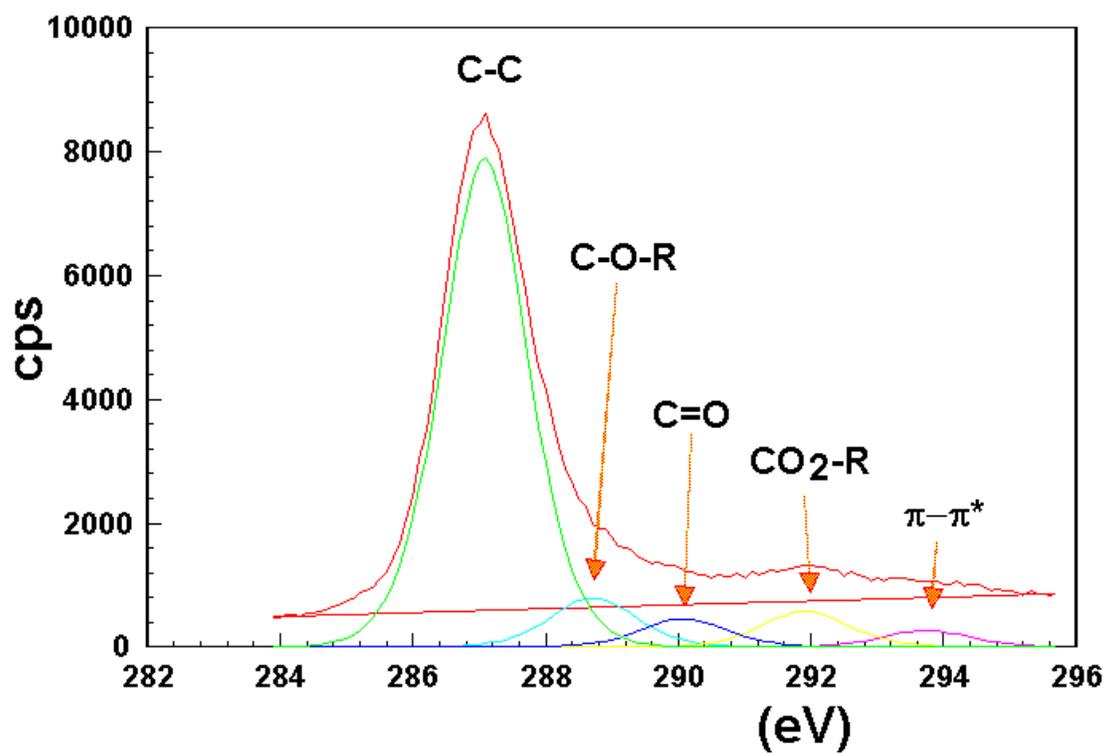


Fig.7.86. Espectro de XPS de uma amostra de poliestireno modificado por plasma de oxigênio (ligações carbono-oxigênio).

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

A espectroscopia de elétrons Auger (do inglês Auger Electron Spectroscopy – AES), decorre da interação de um feixe eletrônico primário de alta energia, incidindo sobre a amostra, promovendo transições eletrônicas em orbitais atômicos internos. É um processo que envolve 3 elétrons simultaneamente, conforme ilustrado na Fig. 7.87. Este processo pode ser descrito em etapas:

- Remoção pelo feixe primário de um elétron de orbital interno, com a criação de uma lacuna;
- Esta lacuna é preenchida pelo decaimento de um elétron de orbital superior;
- Um terceiro elétron (denominado Auger) é ejetado para manter o balanço energético (sem radiação)

Este fenômeno ocorre para todos elementos da classificação periódica, com exceção do H e He. A probabilidade de transições em níveis K e L são mais frequentes para elementos de baixo número atômico. Transições de níveis M e N são mais frequentes em elementos de maior número atômico. A Fig.7.88 mostra as transições possíveis em função do número atômico do elemento. A técnica de AES é essencialmente de análise de superfícies, tipicamente da ordem de 2 a 5 camadas atômicas, com possibilidade de obtenção de composição química elementar e uma imagem associada de elétrons Auger construída. A sensibilidade encontra-se na faixa de 0,5 a 3,0% (atômica) com excelente resolução lateral, pela colimação do feixe eletrônico (Fig.7.89). Esta particularidade atribui um diferencial importante a AES quando comparada ao XPS (superfície-microestrutura-composição química).

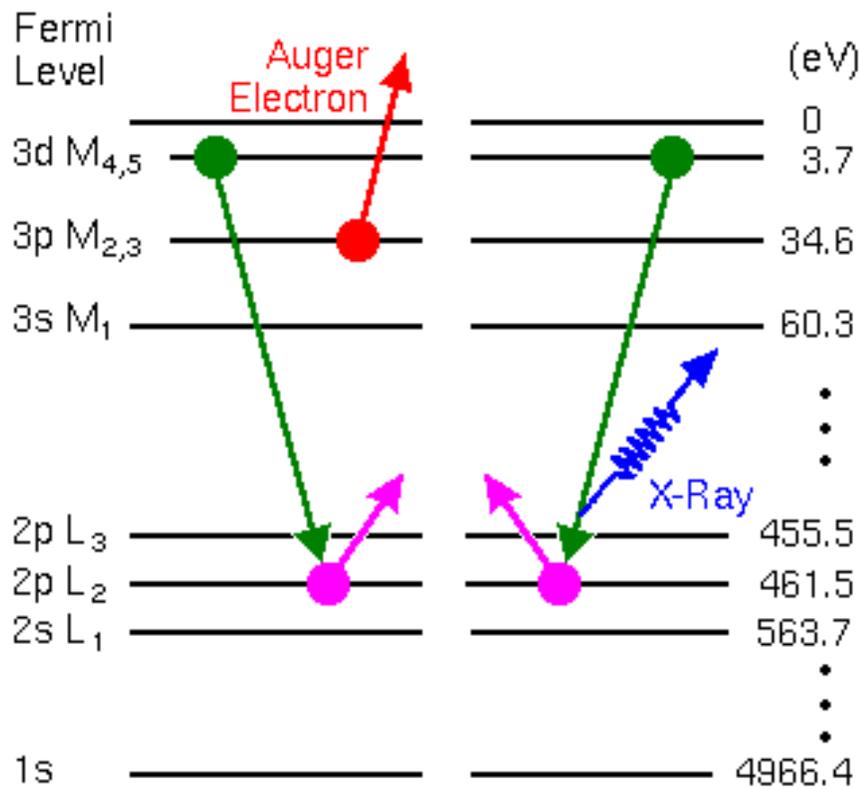


Figura.7.87. Processo Auger envolvendo 3 elétrons simultaneamente; Amostra de titânio utilizado como biomaterial em implantes (LMM energia do elétron Auger: ~423 eV;  $E_{\text{Auger}} = E_{L_2} - E_{M_4} - E_{M_3}$ )

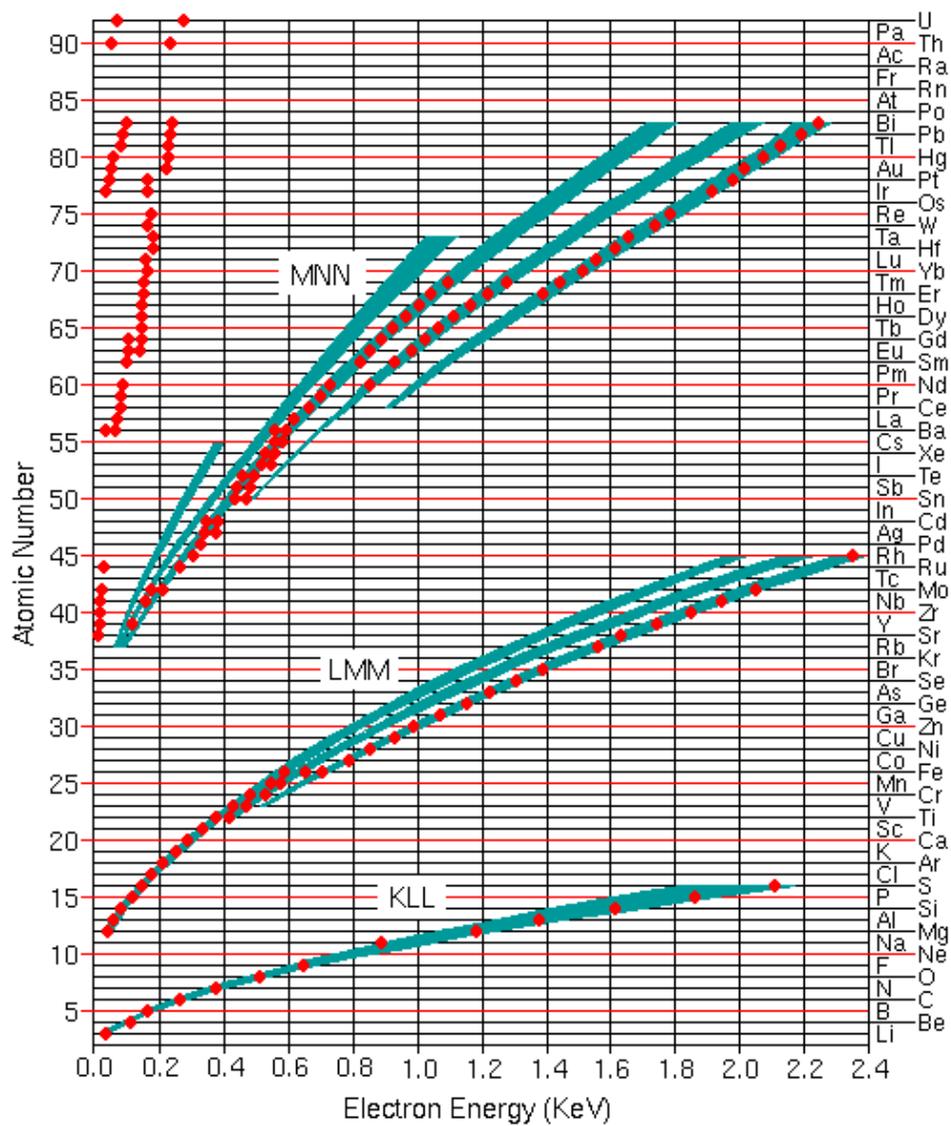


Figura.7.88. Diagrama representativo das principais transições em AES (KLL, LMM, e MNN)

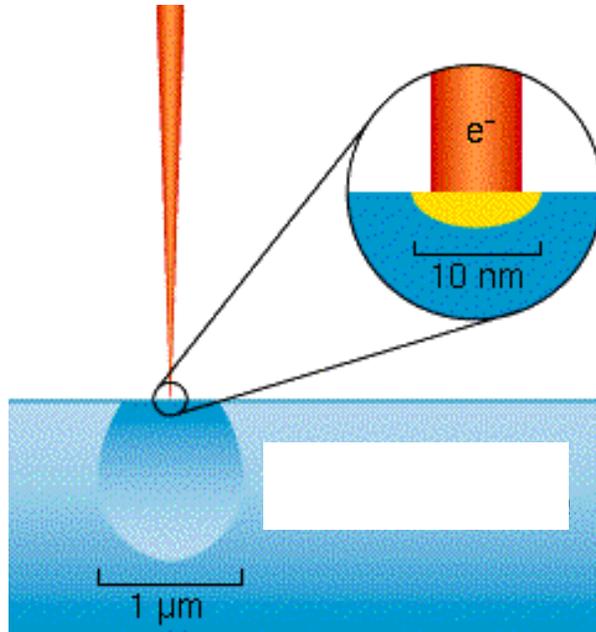


Figura.7.89. Ilustração da resolução lateral (pequeno volume  $3e^{-19}$  cc) obtido por espectroscopia Auger.

## 7.4. Técnicas Complementares de Caracterização de Materiais

### 7.4.1. Análises Térmicas

As análises térmicas consistem em uma série de técnicas nas quais uma propriedade de um material ou sistema é avaliada em função da temperatura durante um programa de tratamento térmico. Diversas são as propriedades possíveis de serem avaliadas (físicas, termodinâmicas, mecânicas, óticas, magnéticas, elétricas, acústicas), mas as análises principais são as associadas a avaliação de variação de massa, temperatura, entalpia e dimensões. As técnicas associadas com cada uma destas propriedades estão mostradas na Tabela.7.3.

Tabela.7.3– Principais técnicas de análises térmicas.

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

#### **7.4.1.1. Análise Termogravimétrica (TGA)**

A análise termogravimétrica consiste na medida da massa da amostra em função da temperatura. As análises termogravimétricas são aplicadas e fornecem valiosas informações nas avaliações de água adsorvida e de água de cristalização e nos estudos de estabilidade térmica de substâncias e de reações de decomposição e oxidação. Os principais tipos de curvas termogravimétricas podem ser visualizadas na Fig.7.90.

A aplicação da TG é limitada na medida em que nem todos os eventos térmicos possíveis de ocorrer em no material em análise ocorrem acompanhados de variações de massa como por exemplo transições de fase no estado sólido, fusão e polimerização. Um aumento da resolução das curvas de TG mais complexas pode ser obtida colocando os resultados na forma diferencial ( $dmassa/dtempo - dm/dt$ ). Esta análise é conhecida como análise termogravimétrica diferencial – DTG (“*Derivative Thermogravimetric*”). As análises DTG são capazes de mostrar pequenas variações nas curvas de TG além de que as temperaturas do início e do fim dos picos obtidos pela DTG correspondem ao começo e ao fim das transformações. A Fig.7.91 compara curvas de TG e DTG.

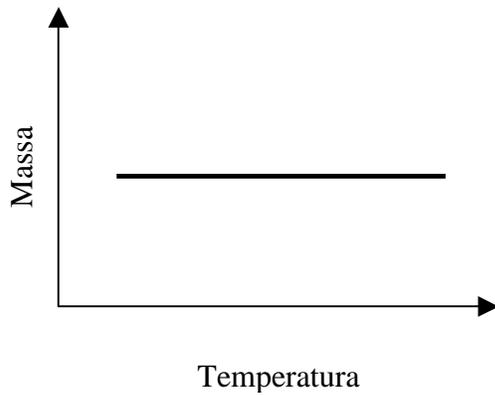
#### **7.4.1.2. Análise Térmica Diferencial (DTA)**

No DTA a diferença de temperatura,  $\Delta T$ , entre a amostra e um material de referência, é representada enquanto ambos são submetidos a um mesmo tratamento térmico, conforme representado esquematicamente na Fig.7.92.

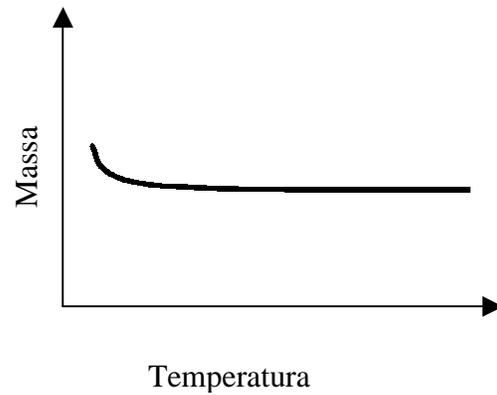
Durante o ensaio de DTA, quando a amostra e a referência são submetidas ao programa de aquecimento, as temperaturas de ambos se elevam. O material de referência, pela sua exigência de ser inerte nas condições do tratamento térmico, sofrerá um aumento da temperatura ao longo do tempo. A amostra, no entanto, pode passar, por exemplo, por uma transformação endotérmica, que ao consumir a energia que está sendo fornecida para a transformação permanecerá com a temperatura constante e inferior à da referência gerando um  $\Delta T = T_s - T_r$  que na curva de DTA corresponderá a um pico negativo ou vale ( $\Delta T < 0$ ). Caso a transformação pela qual a amostra esteja passando ocorra com liberação de energia, a sua temperatura será superior à da referência e, conseqüentemente,  $\Delta T$  será positivo.

A representação da curva típica de DTA está na Fig.7.93, mostrando  $\Delta T$  X Temperatura. É interessante observar que, como no equipamento é utilizado um termopar para avaliação da diferença de temperatura, as curvas resultantes para a análise também podem ser apresentadas na forma de Tensão ( $\mu V$ ) X Temperatura.

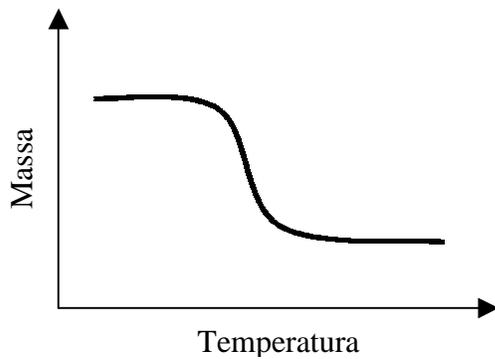
As análises de DTA são utilizadas para determinação das propriedades térmicas da amostra tais como temperaturas de transição, ponto de fusão, temperaturas de reação. Os eventos endotérmicos usualmente verificados são perda de água capilar e de constituição, decomposição de carbonatos e sulfatos e mudanças de estado endotérmicas. Os picos exotérmicos são resultado de mudanças de estado envolvendo liberação de energia (entalpia), tais como as transformações de recristalização, neomineralizações e oxidação.



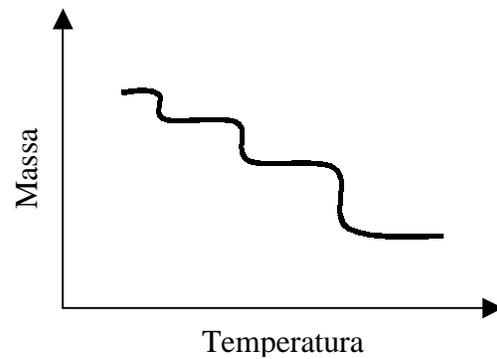
(a)



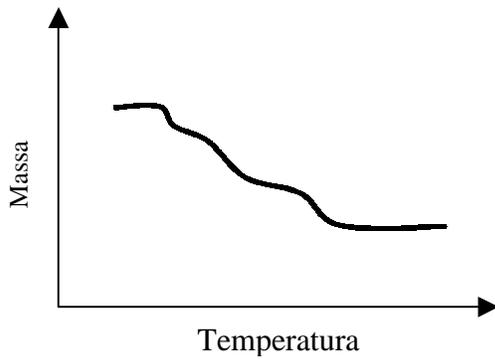
(b)



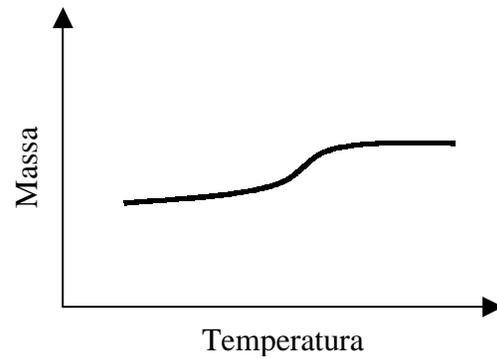
(c)



(d)

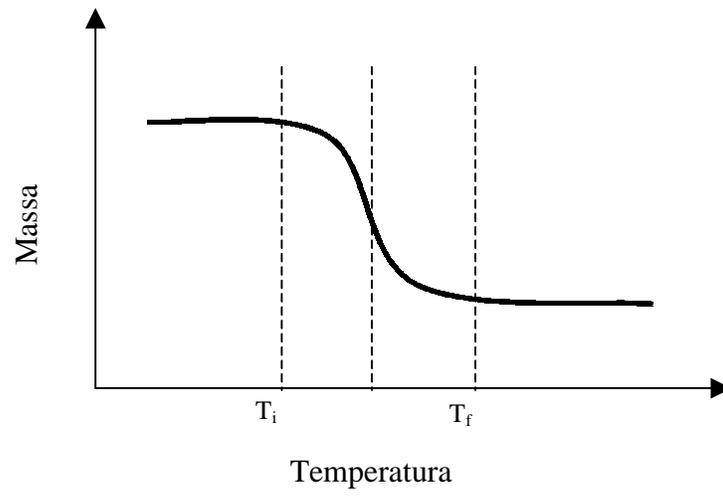


(e)

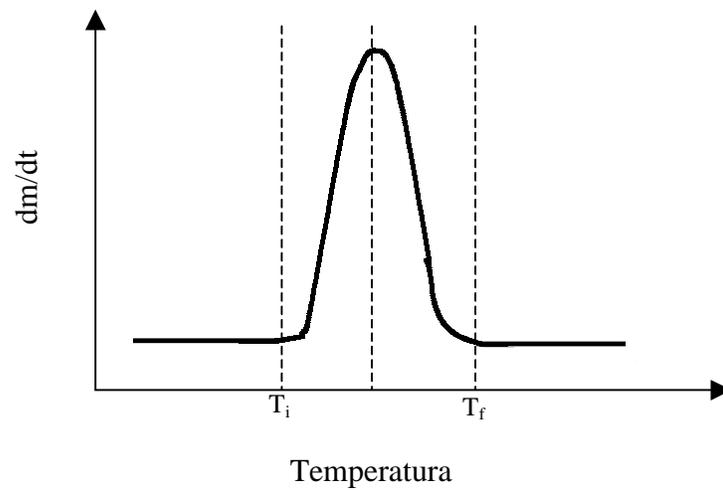


(f)

Figura.7.90. Principais tipos de curvas de TG. (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) e (e) Decomposição em vários estágios. (f) Reação com aumento de massa, e.g. oxidação.



(a)



(b)

Figura.7.91– Comparação de curvas de TG (a) e DTG (b).

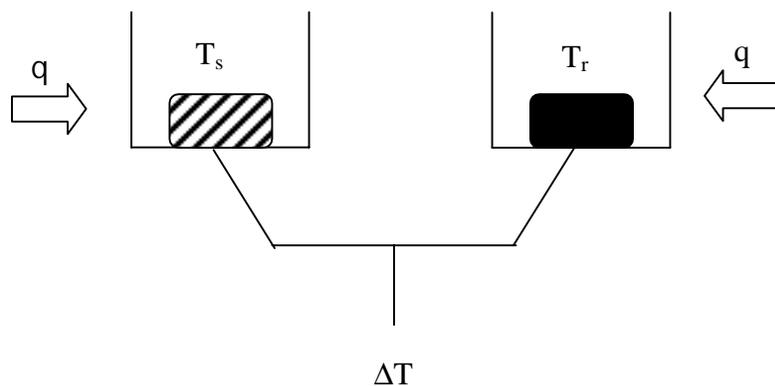


Figura.7.92. Representação esquemática do DTA.  $T_s$  indica a temperatura da amostra,  $T_r$  a temperatura do material de referência e  $q$  representa a energia fornecida ao sistema.

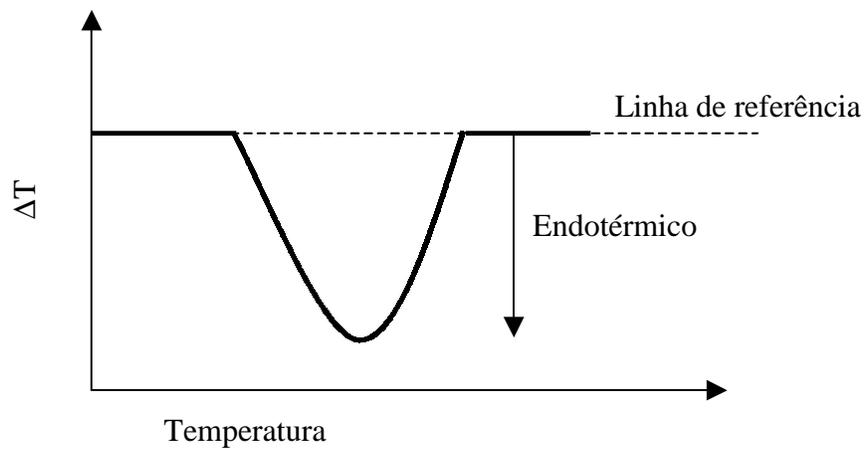


Figura.7.93. Curva típica de DTA.

### 7.4.1.3. Análise Calorimétrica Diferencial (DSC)

No ensaio de DSC, a amostra e o material de referência são mantidos à mesma temperatura ( $\Delta T = T_s - T_r = 0$ ) durante o programa térmico sendo a diferença de energia ( $dq$ ) necessária para manter as amostras na mesma temperatura controlada. Um esquema é fornecido na Fig.7.94.

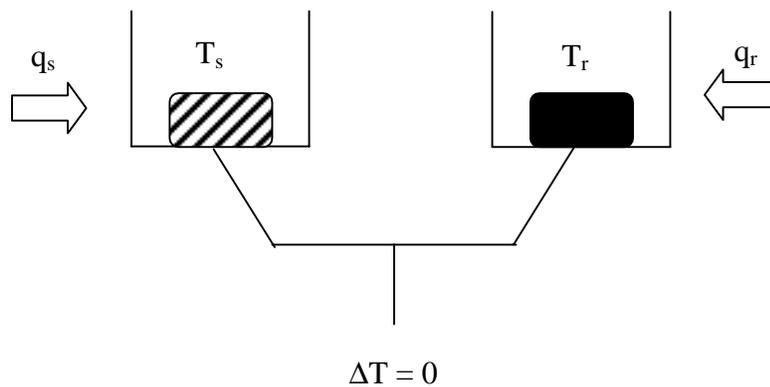


Figura.7.94. Representação esquemática do DSC. As representações  $q_s$  e  $q_r$  indicam as energias fornecidas para a amostra e a referência, respectivamente, para mantê-las na mesma temperatura.

Os eventos térmicos que ocorrem na amostra aparecem, então, como desvios da linha de referência na forma de picos negativos ou positivos dependendo se energia está sendo fornecida (evento endotérmico) ou retirada (evento exotérmico) da amostra, respectivamente. A Fig.7.95. mostra uma curva típica de DSC.

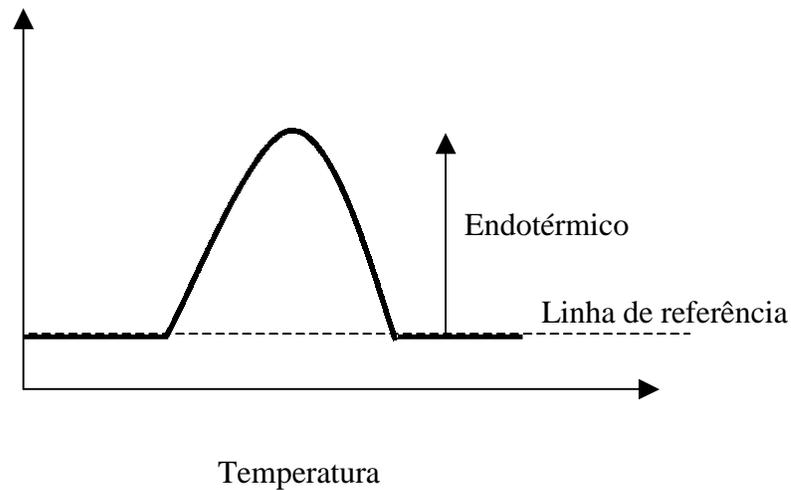


Figura.7.95. Curva típica de DSC.

As curvas de DSC são muito utilizadas para determinação do calor específico e variações de entalpia que acompanham as transformações de fase de uma substância.

#### 7.4.1.4. Análise Dilatométrica

É a 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. Na análise dilatométrica a amostra é colocada em um porta-amostra especial dentro de um forno móvel. Uma peça localizada diretamente em contato com a amostra transmite as variações de comprimento para um transdutor de deslocamentos. Conforme o comprimento da amostra varia durante o programa de temperatura o núcleo do transdutor se move e um sinal de saída proporcional aos deslocamentos é registrado. Como as medidas de variação de comprimento incluem tanto a amostra como o porta-amostra, as medidas são

automaticamente corrigidas usando um padrão de referência adequado. O programa de temperatura é normalmente controlado usando um termopar posicionado próximo ao elemento de aquecimento ou próximo à amostra.

As curvas de dilatométrica são utilizadas para a determinação de coeficientes de dilatação térmica linear, coeficientes de expansão térmica (CTE), temperaturas de sinterização, estágios de sinterização, transformações de fase, temperaturas de decomposição, temperaturas de transição vítrea, pontos de amolecimento e densidades. Um exemplo de aplicação de dilatométrica, mostrando a retração de corpos-de-prova cerâmicos durante a sinterização, é mostrado na Fig.7.96.

A literatura consultada surge com algumas considerações que são importantes na execução dos ensaios e na avaliação dos resultados obtidos nas curvas de análise térmica, a saber:

- o As análises térmicas TG, DTA e DSC, que no início da sua utilização eram realizadas com amostras da ordem de um grama ou mais, com o desenvolvimento dos equipamentos têm sido realizadas, atualmente, com amostras de 10 mg ou menos. Isto se mostra importante na medida em que favorece a obtenção de uma distribuição de temperatura uniforme na amostra e diminui o tempo de resposta do equipamento. Além disso permite a avaliação de pequenas amostras, como as existentes nas pesquisas farmacêuticas. No entanto, para alguns materiais, amostras reduzidas não são representativas do material como um todo;
- o Exemplo de estudo de utilização de análise térmica DTA em placas cerâmicas para revestimento, objetivando determinação da quantidade de quartzo, identificou a necessidade de cuidados para garantir uma amostra representativa do todo, verificando

melhores resultados, quando comparados com dados de difração de raios X, para amostras da ordem de 900 mm<sup>3</sup> em detrimento das amostras de 90 mm<sup>3</sup>. Além disso, em função da dispersão dos resultados obtidos, ressalta a importância da homogeneidade das amostras antes das análises;

- o Cuidado deve ser tomado no preparo das amostras. O porta-amostra deve ser adequado ao programa térmico previsto, não-reativo com a amostra e estável na atmosfera de ensaio. Além disso, deve apresentar a superfície inferior o mais plana possível para garantir bom contato térmico com a amostra e com o detector;
- o Existe a possibilidade de escolha da atmosfera de ensaio nas análises TG, DTA e DSC. A adoção de um fluxo constante de gás inerte (N<sub>2</sub>) na amostra previne um aumento ou queda da pressão parcial permitindo a obtenção de melhores dados e facilitando a sua análise. Outras atmosferas para as análises térmicas são possíveis em função de propósitos específicos (ar, oxigênio e vácuo);
- o Nos ensaios de TG, DTA e DSC as amostras podem ser sólidas ou líquidas. Qualquer que seja a forma de apresentação da amostra (pulverizada, filme, folha, sólido) é importante que seja garantida uma espessura fina e homogênea e que a forma de corte e/ou disposição promova seu completo contato com o fundo do porta-amostra. Em algumas situações é recomendada a selagem ou prensagem do porta amostra com uma tampa. Na primeira condição encontram-se as amostras líquidas voláteis ou sólidas que possam sublimar para impedir a evaporação ou sublimação, respectivamente, e na segunda, por exemplo, amostras fibrosas, por deformarem durante o aquecimento, devem ser prensadas para garantir uma distribuição mais uniforme da temperatura na amostra. As amostras para TD podem ser sólidas, líquidas, podem estar pulverizadas ou na forma de pasta;

- o Nas avaliações de DTA e DSC existe a necessidade de um material de referência. A exigência para estes materiais é que não passem por eventos térmicos durante o programa de aquecimento, que não reajam com o porta amostra nem com o termopar e que apresentem propriedades térmicas similares às da amostra. Para materiais inorgânicos normalmente utiliza-se alumina ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) ou Carbetto de Silício (SiC) enquanto para compostos orgânicos têm sido utilizados óleo de silicone e octil fitalato. Existe ainda a possibilidade de utilizar o porta-amostra vazio como referência. É importante que seja avaliada nas recomendações do aparelho a quantidade destes materiais que devem ser utilizadas em relação à quantidade da amostra, bem como que seja seguida a orientação do fabricante sobre a posição da amostra de referência no equipamento. Além disso, recomenda-se que seja feita a selagem ou prensagem do porta-amostra se a amostra em estudo estiver sob estas condições;
- o O programa térmico deve ser definido de tal maneira que garanta melhor resolução para a curva da análise térmica. A altura e forma dos picos variam com a taxa de aquecimento. Menores taxas (1 a 5 °C/min) são necessárias quando os picos ocorrem muito próximos um dos outros e pode-se usar taxas maiores (10 a 40 °C/min) para medidas de calor ou quando os picos são relativamente pequenos.

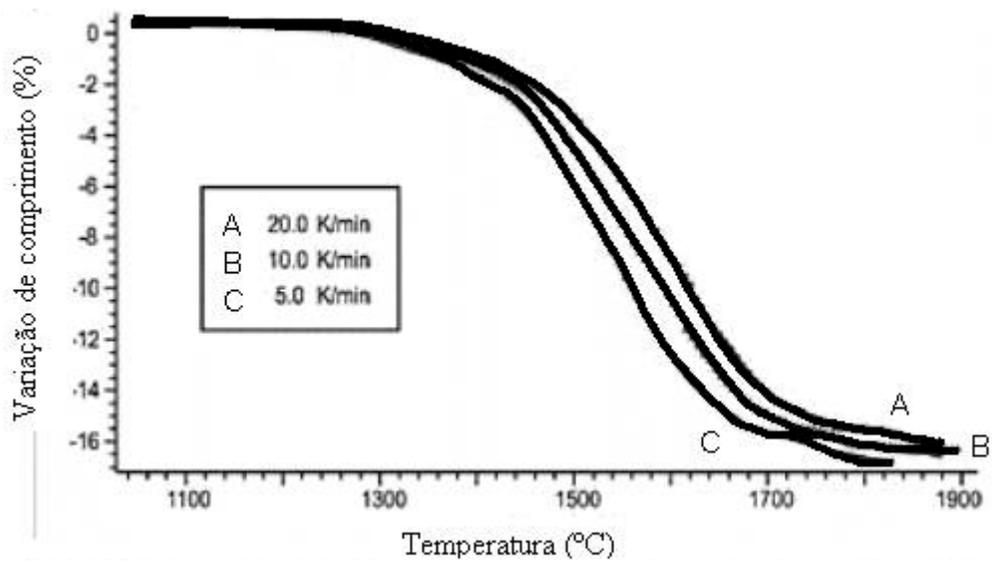


Figura.7.96. Variação de comprimento de corpo-de-prova (retração) durante processo de sinterização.

Um exemplo de análise termogravimétrica está mostrado na Fig.7.97.

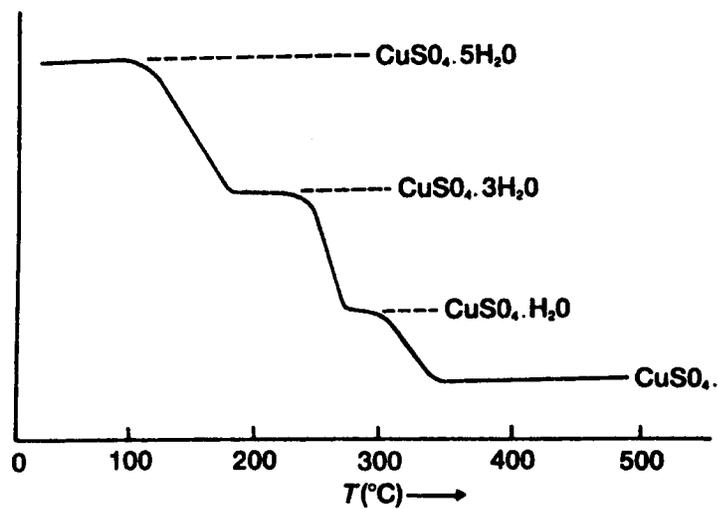


Figura.7.97. Curva termogravimétrica com decomposição da espécie em múltiplos estágios.

#### 7.4.2. Porosimetria por Intrusão de Mercúrio

A técnica de porosimetria de mercúrio permite obter a distribuição de tamanho de poros, o tamanho médio de poro, a porosidade e a densidade de materiais porosos e pós.

O fundamento da porosimetria de mercúrio se baseia no fato de que o mercúrio é um líquido não-molhante e não reativo em relação à maioria dos substratos, o que pode ser facilmente verificado através do seu valor de tensão superficial ( $\gamma = 480 \text{ dina.cm}^{-1}$ ) e do ângulo de contato entre o mercúrio e a parede do poro ( $\theta = 140^\circ$ ). Em função disto, quando uma substância é colocada em contato com o mercúrio ele não penetra espontaneamente em poros e fissuras até que uma força seja aplicada para forçar a sua entrada. No ensaio, a amostra a ser avaliada, após secagem em estufa, é colocada no porta-amostra que contém um tubo capilar. Neste recipiente é, então, feito vácuo e, em seguida, ele é preenchido com mercúrio. Feita a pressão sobre o líquido este penetrará nos poros da amostra, tendo o equipamento de porosimetria sensores que determinam a variação de volume do mercúrio no recipiente (o que corresponde ao volume que foi injetado na amostra) em função da pressão aplicada.

A partir destes dados é possível obter a curva de distribuição de tamanho de poros utilizando a equação (7.15) de Washburn que relaciona o raio do poro (R) com a pressão aplicada (P):

$$R = \frac{2 \cdot \gamma \cdot \cos \theta}{P} \quad ; \quad (7.15)$$

sendo:  $\gamma$ : tensão superficial;  $\theta$ : ângulo de contato; R: raio do poro; P: pressão aplicada;

É importante observar que o modelo que originou esta equação considera os poros cilíndricos, paralelos e sem conexão entre eles. Desta forma, os valores obtidos não representam uma quantidade geométrica real, mas contém muita informação útil sobre a microestrutura de uma amostra porosa.

Os equipamentos comerciais permitem a medida de poros de diâmetro a partir de 0,7 mm até poros da ordem de 60Å. Uma forma de apresentação dos resultados é mostrada a seguir na Fig.7.98. para alguns materiais porosos.

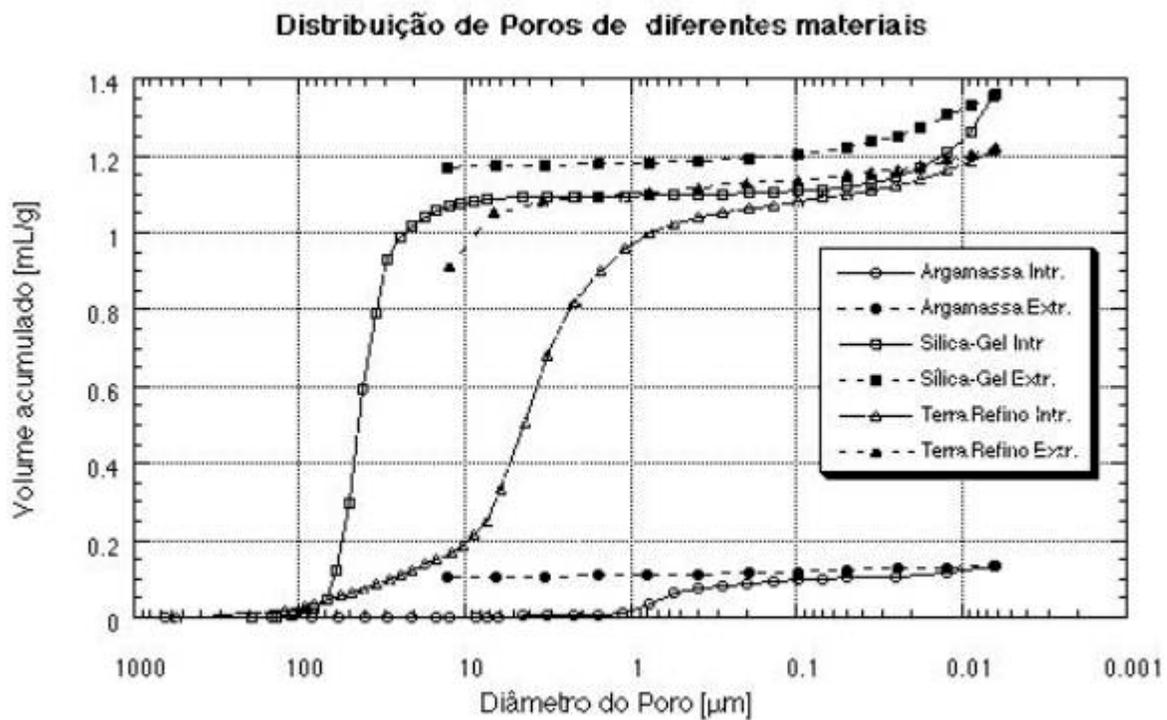


Figura.7.98. Distribuição de tamanho de poros para alguns materiais;

([www.pmpt.ufsc.br/porosimetria](http://www.pmpt.ufsc.br/porosimetria), 2003).



## 7.5. Referências Bibliográficas

1. Mansur, H. S. **Notas de Aula de Caracterização de Superfícies e Interfaces**. Curso de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e Minas. Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, Brasil, 2001.
2. Gonçalves, M.A. **Caracterização Estrutural de Argilas Cauliníticas, Desenvolvimento e Caracterização de Compostos de Intercalação de Algumas Caulinitas Purificadas** - Tese de Doutorado. Universidade Federal de Minas Gerais, Brasil, 2002.
3. Menegazzo, A. P. M. **Estudo da correlação entre a microestrutura e as propriedades finais de revestimentos cerâmicos do tipo grés porcelanato**. Tese de Doutorado. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN. São Paulo, Brasil, 2001.
4. **Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis for the Analysis of Glaze Materials**. [http://www2.rgu.ac.uk/criad/jm\\_thesis/chapter4.pdf](http://www2.rgu.ac.uk/criad/jm_thesis/chapter4.pdf), em 17 de abril de 2002.
5. PHYS 319. **The Scanning Electron Microscope**. <http://www.laser.phys.ualberta.ca/~egerton/SEM/sem.htm>, em 25 de outubro de 2002.
6. Analog Devices. **Metallurgical Cross Sectioning of Microelectronic Packages for Optical Inspection and Electron Beam Analysis**. <http://www.analog.com/corporate/quality/papers/burgoyne.html>, em 25 de outubro de 2002.

7. Hitachi High Technologies Canada. **Electron Microscope**. <http://hhtc.ca/microscopes/sem/S5200.htm>, em 25 de outubro de 2002.
8. Thermo Electron Corporation. **Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy**. [http://www.thermo.com/ethermo/CDA/Technology/Technology\\_Listing/0,1214,12700-1-1,00.htm](http://www.thermo.com/ethermo/CDA/Technology/Technology_Listing/0,1214,12700-1-1,00.htm), em 25 de outubro de 2002.
9. JEOL. **A Guide to Scanning Microscope Observation**. <http://www.jeol.com>, em 25 de outubro de 2002.
10. Segnit, E. R. *et al.* **Scanning Electron Microscopy of Fired Illite**. Trans. Brit. Ceram. Soc., 71, 3, 1972, p. 85-88.
11. Tite, M. S. *et al.* **Scanning Microscopy of Fired Calcareous Clays**. Trans. Brit. Ceram. Soc., 74, 1, 1975, p.19-22.
12. Maniatis, Y. *et al.* **A Scanning Electron Microscope Examination of the Bloating of Fired Clays**. Trans. Brit. Ceram. Soc., 74, 7, 1975, p.229-232.
13. Ferrari, K. R. *et al.* **Transformações das Matérias-Primas do Suporte Durante a Queima de Revestimento Cerâmico**. Cerâmica Industrial, 5 (2) Março/Abril, 2000, p. 53-58.
14. Kingery et al. **Introduction to Ceramics**. John Willey & Sons, 1976.
15. CEFET-SP. **Experimento: Micrografia – Preparação e Exame de Amostras**. <http://www.jcaruso.hpj.ig.com.br/apostilas/apostilas.htm#apostilas>, em 25 de outubro de 2002
16. Shackelford, J. F. **Introduction to Materials Science for Engineers**. 5<sup>th</sup> Edition. Prentice Hall, 2000.
17. Brundle, C. R. *et al.* **Encyclopedia of Materials Characterization – Surfaces, Interfaces, Films**. Butterworth-Heinemann, 1992.

18. Spectroscopy. **The Electromagnetic Spectrum.**  
[http://fuse.pha.jhu.edu/~wpb/spectroscopy/em\\_spec.html](http://fuse.pha.jhu.edu/~wpb/spectroscopy/em_spec.html), em 06 de novembro de 2002.
19. Arotec. **Metalografia e Análise Química.** <http://www.arotec.com.br/metalografia>, em 28 de outubro de 2002.
20. STREC – Scientific and Technological Research Equipment Centre. **Equipment.**  
[http://www.strec.chla.ac.th/Equip/Electron\\_Microscopy/body\\_electron\\_microscopy.html](http://www.strec.chla.ac.th/Equip/Electron_Microscopy/body_electron_microscopy.html), em 25 de outubro de 2002.
21. Materials Science and Engineering. **Data: Pictures, Micrographs, Spectra, ...**  
<http://www.matscience.sunysb.edu/pictures/xrayphilips.jpg>, em 06 de novembro de 2002.
22. (J. K. Chen, McMaster University , (<http://www.sas.org/E-Bulletin/2002-03-22/labNotes2/body.html>)
23. (<http://www.life.umd.edu/CBMG/faculty/wolniak/wolniakmicro.html>).
24. (2003, The University of Iowa <http://www.uiowa.edu/~cemrf/courses/light/light.htm>).
25. (<http://www.life.umd.edu/CBMG/faculty/wolniak/wolniakmicro.html>).
26. (<http://www.mindspring.com/~smskjc/physik.htm>)
27. (Ref: V.Petrova, CMM (Center for Microanalysis of Materials ; SEM Image and Movie Gallery -<http://cmm.mrl.uiuc.edu/Gallery/SEM/SEMGallery.htm>)).
28. (Ref: [http://www.jeol.com/sem/docs/sem\\_guide/damage.html](http://www.jeol.com/sem/docs/sem_guide/damage.html))
29. (Ref: [http://www.amonline.net.au/evolutionary\\_biology/sem/](http://www.amonline.net.au/evolutionary_biology/sem/))
30. (Ref: University of Virginia's College at Wise -  
<http://www.wise.virginia.edu/rbaird/sem3.html>)
31. Ref: <http://www.leo-em.co.uk/imagegallery.htm>

32. <http://www.pbrc.hawaii.edu/bemf/microangela/rbc.htm>
33. (<http://www.pbrc.hawaii.edu/bemf/microangela/cap.htm>)
34. KIHARA, Y. , ZAMPIERI, V. A. Microscopia Eletrônica de Varredura – Perspectivas e potencialidades no aprimoramento da qualidade dos cimentos nacionais. 38º Reunião dos Técnicos da Indústria do cimento. [s.l.], anexo 2, [s.d.].
35. KINGERY, N. D. et al. Introduction to Ceramics. 2ª edição. New York, NY: John Wiley, 1976, 1032p.
36. NÓBREGA, R., Caracterização de membranas. In: I ELAM-Escola Latino Americana de Processos Com Membranas, 3-6 agosto, Rio de Janeiro, 1994.
37. SILVA, M. R. Técnicas de Observação e Análise. Brasília, Universidade de Brasília, Departamento de Engenharia Civil, 1996.
38. SKOOG, D. A., LEARY, J.J. Principles of Instrumental Analysis. 4. ed. Fort Worth, Saunders College Publishing, 1992.
39. TOLENTINO, E. Avaliação da Microestrutura e de Características Mecânicas e Térmicas de Concretos. Universidade Federal de Minas Gerais, 1998. (Dissertação de Doutorado).
40. Encyclopedia of Materials Characterization, C. R. Brundle, C. A. Evans, and S. Wilson, Butterworth-Heinemann, 1992
41. Surface Science - An Introduction, J. B. Hudson, Butterworth-Heinemann, 1992, P.336 pages ; Publisher: Wiley-Interscience; (February 20, 1998), ISBN: 0471252395.
42. <http://www.pbrc.hawaii.edu/bemf/microangela/cap.htm>
43. G. Binnig and H. Rohrer, *Helv. Phys. Acta*, **55**, 726 (1982)
44. T. R. Albrecht, P. Grutter, D. Horne and D. Rugar, *J. Appl. Phys.*, **69**, 668 (1991)

45. E. Meyer, *Progress in Surface Science*, **41**, 3-49 (1992)
46. H. S. Mansur, F. Grieser, M. S. Marychurch, S. Biggs, R. S. Urquhart and D. N. Furlong, *J. Chem. Soc., Faraday Transactions*, **91**, 665-672 (1995)
47. J. Garnaes, D. K. Schwartz, R. Viswanathan, and J. Zasadzinski, *Nature*, **357**, 54 (1992)
48. *Intermolecular and Surface Forces* de Jacob Israelachvili – Academic Press, London (1995).
49. <http://chemistry.jcu.edu/mwaner/research/AFM/default.htm#AFMIntro>
50. <http://chemistry.jcu.edu/mwaner/research/AFM/tipconv.htm>
51. **Niemantsverdriet, J. W.**; “Spectroscopy in Catalysis: An Introduction”, VCH Publishers, New York, 1995.
52. **Williams, D. B.; Carter, C.B.**; “Transmission Electron Microscopy: a Textbook for Materials Science”, vol.1, Plenum Press; New York and London, 1996.
53. **Smith, G. C.**; “Surface Analysis by Electron Spectroscopy: Measurement and Interpretation”; Plenum Press; New York, 1994.
54. **O'Connor, D. J.; Sexton, B. A.; Smart, R. St. C.**; “Surface Analysis Methods in Materials Science”; Springer-Verlag; Berlin, 1992.
55. **Walls, J. M.**; “Methods of Surface Analysis”, Cambridge University Press; Cambridge, 1989.
56. **Woodruff, D. P.; Delchar, T. A.**; “Modern Techniques of Surface Science”; Cambridge University Press; Cambridge, 1986.
57. **Ertl, G.; Küppers, J.**; “Low Energy Electrons and Surface Chemistry”, VCH Publishers; Weinheim, 1985.

58. **Clark, R.J.H.**, "Spectroscopy for Surface Science"; John Wiley & Sons; Estados Unidos; 1998.
59. **Seah, M. P.; Dench, W. A.**; "Quantitative Electron Spectroscopy of Surfaces: A Standard Data Base for Electron Inelastic Mean Free Paths in Solids" *Surf. Interface Anal.*, 1979, 1, 2.
60. **Nascente, P. A. P.**; "Análise de Superfícies por Espectroscopia de Elétrons" *Rev. Bras. Aplic. Vácuo* 1998, 17, 15.
61. **Siegbahn, K.**; "ESCA: Atomic, Molecular and Solid State Structure Studied by Means of Electron Spectroscopy"; Almquist & Wiksells; Uppsala, 1967.
62. **Brundle, C. R.; Baker, A. D.**; "Electron Spectroscopy: Theory, Techniques and Applications"; Vols. 1-4; Academic Press; London, 1977-1981.
63. **Moulder, J. F.; Stickle, W. F.; Sobol, P. E.; Bomben, K. D.**; "Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy"; Chastain, J. (ed), Perkin-Elmer Corporation; Eden Prairie, 1992.
64. **Harrison, K.; Hazell, L. B.**; "The Determination of Uncertainties in Quantitative XPS AES and its Impact on Data Acquisition Strategy" *Surf. Interface Anal.* 1992, 18, 368.
65. **Briggs, D.; Seah, M. P.**; "Practical Surface Analysis"; John Wiley & Sons; Chichester, 1983.
66. [http://www.chemkeys.com/bra/md/ede\\_5/edrxex\\_1/edrxex\\_1.htm](http://www.chemkeys.com/bra/md/ede_5/edrxex_1/edrxex_1.htm)
67. <http://bullwinkle.as.utexas.edu/fis207/rad/espec/espec.htm>
68. **Stafford, F. E.; Holt, C. W.; Paulson, G. L.**; "Vibration-Rotation Spectrum of HCl", *Journal of Chemical Education*, 1963, 40: 245-249.

69. **Zare, R. N.;** "Calculation of Intensity Distribution in the Vibrational Structure of Electronic Transitions: The Resonance Series of Molecular Iodine", *Journal of Chemical Physics*, 1964, 40: 1934-1944.
70. **Verma, R. D.;** "Ultraviolet Resonance Spectrum of the Iodine Molecule", *Journal of Chemical Physics*, 1960, 32: 738-749.
71. **Steinfeld, J. I.; Zare, R. N.; Jones, L.; Lesk, M.; Klemperer, W.;** "Spectroscopic Constants and Vibrational Assignment for the State of Iodine", *Journal of Chemical Physics*, 1965, 42: 25-33.
72. **Schoemaker, D. P.; Garland, C. W.; Nibler, J. W.;** "Experiments in Physical Chemistry", McGraw-Hill Book, New York, 5a. edição, 1989.
73. **Herzberg, G.;** "Molecular Spectra and Molecular Structure", volume I. Spectra of Diatomic Molecules, D. Van Nostrand, New York, 2a. edição, 1950.
74. **D'alterio, R.; Mattson, R.; Harris, R.;** "Potential Curves for the I<sub>2</sub> Molecule", *Journal of Chemical Education*, 1974, 51: 282-284.
75. **McNaught, I. J.;** "The Electronic Spectrum of Iodine Revisited", *Journal of Chemical Education*, 1974, 57: 101-105.
76. **Stafford, F. E.;** " Band Spectra and Dissociation Energies", *Journal of Chemical Education*, 1962, 39: 626-629.
77. **Snadden, R. B.,** The Iodine Spectrum Revisited, *Journal of Chemical Education*, 1987, 64: 919-921.
78. CCDM – Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais: Espectrômetro FT-IR. [http://www.ccdm.ufscar.br/capacitacao/an\\_ftir.html](http://www.ccdm.ufscar.br/capacitacao/an_ftir.html). 15/11/1999.
79. EBSWORTH, E.A.V., RANKIN, D.W.H., CRADOCK, S. **Structural Methods in Inorganic Chemistry**. London: CKC Press, 2nd edition, 1991, p.173-254.

80. Elementos de Espectroscopia: Chemkeys - Espectros na região do infravermelho.  
<http://gdamcq.iqm.unicamp.br/~dandrade/matdidat/espectro/espinfra.html>.  
15/11/1999.
81. FARMER, V.C. **The Infrared Spectra of Minerals**. Surrey: Adlard & Son LTd.,  
1974.
82. FTIR: IR – Espectroscopia no infravermelho.  
<http://www.deq.eng.ufba.br/polimeros/FTIR.html>. 15/11/1999.
83. Fourier Transform Infrared Spectroscopy. <http://www.surface-science.com/ftir.html>.  
01/12/1999.
84. GADSDEN, J.A. **Infrared Spectra of Minerals and Related Inorganic Compounds**. London: Butterworth, 1975.
85. SKOOG, D.A., LEARY, J.J. **Principles of Instrumental Analysis**. New York:  
Saunders Brace College Publishing, 1992, p.252-295.
86. Spectra Tech Inc. **The Complete Guide to FT-IR**. USA, 1993, p.13.1-13.4.
87. What is Spectroscopy? <http://www.spectroscopymag.com/articles/what.htm>.  
30/11/1999.