



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA

Escola Politécnica

DCTM - Departamento de Ciência e Tecnologia dos Materiais

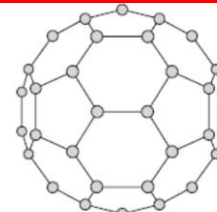
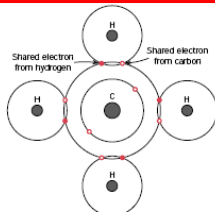
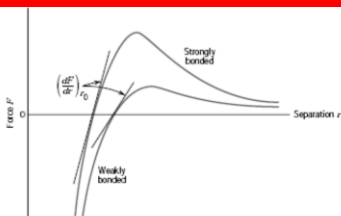
# Técnicas de Caracterização em Materiais

## Técnicas de análise química, espectrometria de FRX e outras técnicas analíticas

Prof. Dr. Marcelo Strozi Cilla

marceloscilla@gmail.com

Key		Metal		Nonmetal		Metalloid																																																																																																																																																																	
■	■	■	■	■	■	■	■																																																																																																																																																																
■	■	■	■	■	■	■	■																																																																																																																																																																
1	H	2	He	3	Li	4	Be	5	B	6	C	7	N	8	O	9	F	10	Ne																																																																																																																																																				
11	Na	12	Mg	13	Al	14	Si	15	P	16	S	17	Cl	18	Ar	19	K	20	Ca	21	Sc	22	Ti	23	V	24	Cr	25	Mn	26	Fe	27	Co	28	Ni	29	Cu	30	Zn	31	Ga	32	Ge	33	As	34	Se	35	Br	36	Kr																																																																																																																				
37	Rb	38	Sr	39	Y	40	Zr	41	Nb	42	Mo	43	Tc	44	Ru	45	Rh	46	Pd	47	Ag	48	Cd	49	In	50	Sn	51	Sb	52	Te	53	I	54	Xe	55	Ba	56	La	57	Ce	58	Pr	59	Nd	60	Pm	61	Sm	62	Eu	63	Gd	64	Tb	65	Dy	66	Ho	67	Er	68	Tm	69	Yb	70	Lu	71	Hf	72	Ta	73	W	74	Re	75	Os	76	Ir	77	Pt	78	Au	79	Hg	80	Tl	81	Pb	82	Bi	83	Po	84	At	85	Fr	86	Ra	87	Ac	88	Th	89	Pa	90	U	91	Np	92	Pu	93	Am	94	Cm	95	Bk	96	Cf	97	Es	98	Fm	99	Mendelevium	100	No	101	Lr	102	Uub	103	Uut	104	Uuq	105	Uup	106	Uuq	107	Uuh	108	Uuq	109	Uuh	110	Uuq	111	Uuh	112	Uuq	113	Uuh	114	Uuq	115	Uuh	116	Uuq	117	Uuh	118	Uuq	119	Uuh	120	Uuq





# Técnicas de Caracterização

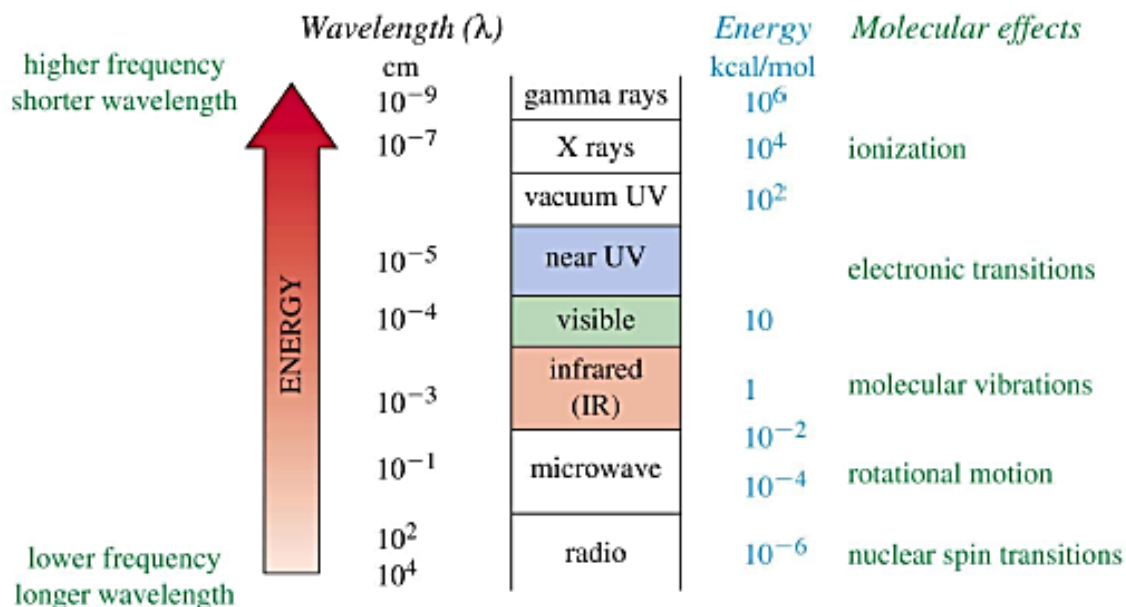
**TABLE 10.1 Summary of Tools for Ceramics Using Chemical Characteristics**

<i>Chemical characteristic</i>	<i>Characterization tool</i>
Composition	X-ray diffraction (XRD) X-ray fluorescence (XRF) Neutron activation analysis (NAA) Mass spectrometry (Mass Spec)
Elemental distribution/local chemistry	Scanning electron microscope (SEM) with X-ray energy dispersive spectroscopy (XEDS) Electron probe microanalysis (EPMA) Transmission electron microscopy (TEM) with XEDS TEM with electron energy-loss spectroscopy (EELS)
Surface/interface chemistry	X-ray photoelectron spectroscopy (XPS, ESCA) Auger electron spectroscopy (AES) Secondary ion mass spectroscopy (SIMS) Rutherford backscattering spectrometry (RBS) Ultraviolet photoelectron spectroscopy (UPS) Infrared (IR) spectroscopy Raman spectroscopy
Phase changes (e.g., decomposition and dehydration)	Thermomechanical analysis (TMA) Thermogravimetric analysis (TGA) Differential thermal analysis (DTA) Differential scanning calorimetry (DSC) Mass Spec (MS) In situ XRD

**TABLE 10.2 Summary of Tools for Ceramics Using Physical Characteristics**

<i>Physical characteristic</i>	<i>Characterization tool</i>
Surface area/porosity (see Chapter 20)	Small angle neutron scattering (SANS) Small angle X-ray scattering (SAXS) Mercury porosimetry
Density homogeneity	VLM SEM X-ray radiography/CT scan Ultrasonography Die penetration
Particle/grain size, distribution, morphology, texture	VLM and quantitative stereology SEM and quantitative stereology Electron backscattering spectroscopy (EBSD) TEM XRD
Phase identification/molecular structure	XRD EBSD FTIR Raman spectroscopy EXAFS
	Neutron diffraction Mössbauer spectroscopy Nuclear magnetic resonance (NMR)
Phase transitions (e.g., structural transformations)	DTA DSC TMA In situ XRD

# Espectro eletromagnético



- **Raios-X** são as radiações mais energéticas e que causam ionização;
- **Radiação na região UV-Vível:** causam transições eletrônicas dentro das moléculas;
- **Radiação na região do IV:** causam vibrações moleculares
- **Radiação na região da rádio frequência:** (são de baixíssima energia) causam transições de spin nuclear. São usadas no RMN.



# Análises de elementos

- **Espectrometria de fluorescência de raios X (FRX)**

A FRX é classificada como uma técnica de emissão atômica, fundamentada no efeito fotoelétrico. Quando um átomo é submetido a um processo de irradiação utilizando-se de uma fonte de raios X (tubos de raios X, indução por partícula, radioisótopos naturais, luz síncrotron, etc.), um elétron pode ser ejetado das camadas eletrônicas mais internas do átomo.



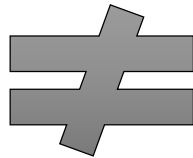
# Análise de elementos

- Espectrometria de fluorescência de raios X (FRX)

Esta técnica não identifica a mineralogia, mas somente os elementos constituintes.



Cianita  
 $\text{Al}_2\text{SiO}_5$



Quartzo  
 $\text{SiO}_2$



Alumina  
 $\text{Al}_2\text{O}_3$



# Análise de elementos

- **Espectrometria de fluorescência de raios X (FRX)**

O desenvolvimento da teoria moderna da estrutura atômica é baseado na descoberta dos raios-X por Wilhelm Conrad Röntgen em 1895 na Universidade Bayerische Julius-Maximilians de Würzburg na Alemanha.



# Análise de elementos

- Espectrometria de fluorescência de raios X (FRX)

A Espectrometria de fluorescência de raios-X é uma técnica não destrutiva que permite identificar os elementos presentes em uma amostra (**análise qualitativa**) assim como estabelecer a proporção (concentração) em que cada elemento se encontra presente na amostra (**análise quantitativa**).



# Análise de elementos

- **Espectrometria de fluorescência de raios X (FRX)**

Na Espectrometria de fluorescência de raios-X uma fonte de radiação de elevada energia (radiação gama ou radiação X) provoca a excitação dos átomos da substância que pretendemos analisar.

Quando um átomo no estado fundamental fica sob a ação de uma fonte externa de energia (e.g.: raios-X), ele absorve esta energia, promovendo elétrons a níveis mais energéticos. Neste estado o átomo estará numa situação instável, chamada “Estado Excitado”.





# Análise de elementos

- **Espectrometria de fluorescência de raios X (FRX)**

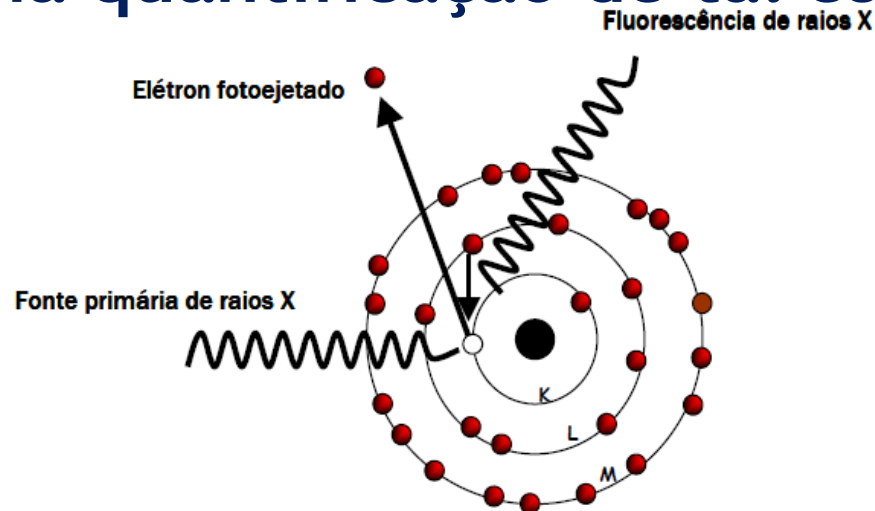
Para estabilização deste estado de excitação, elétrons das camadas eletrônicas mais externas ocupam rapidamente as vacâncias geradas, liberando a diferença de energia existente entre os dois níveis de energia; a radiação emitida para cada transição é característica para cada elemento presente na amostra.



# Análise de elementos

- Espectrometria de fluorescência de raios X (FRX)

A energia ou comprimento de onda da radiação emitida pode ser diretamente utilizada na determinação qualitativa de um elemento, assim como a intensidade da radiação emitida pode ser empregada na quantificação de tal espécie.



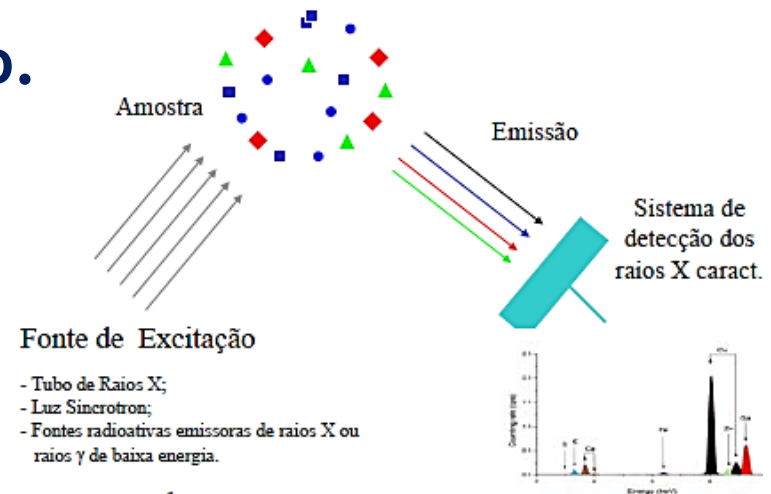


# Análise de elementos

## • Espectrometria de fluorescência de raios X (FRX)

Para que ocorram as transições eletrônicas, que originarão os raios X característicos nos átomos, é necessário retirar os elétrons das camadas mais internas dos átomos (K, L, M) através do efeito fotoelétrico, e isto é conseguido fazendo-se incidir sobre a amostra a ser analisada um feixe de radiação.

 daí o nome fluorescência



Esquema de excitação-amostra-deteccção

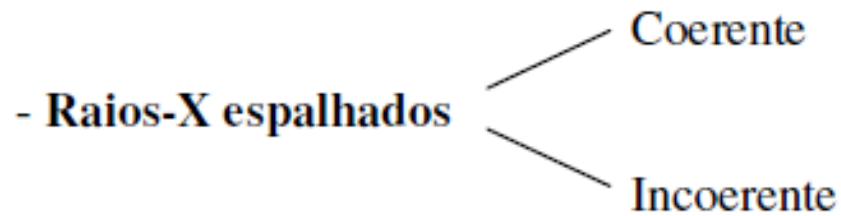
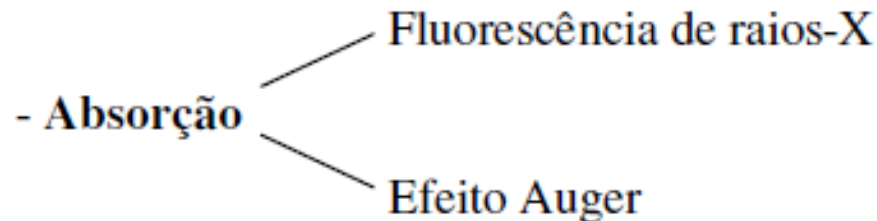
Espectro obtido



# Análise de elementos

- **Espectrometria de fluorescência de raios X (FRX)**

Na fluorescência de raios-X, quando raios-X primários vindos de uma fonte de raios-X, interagem com a amostra, os seguintes fenômenos acontecem:



- **Raios-X transmitidos**

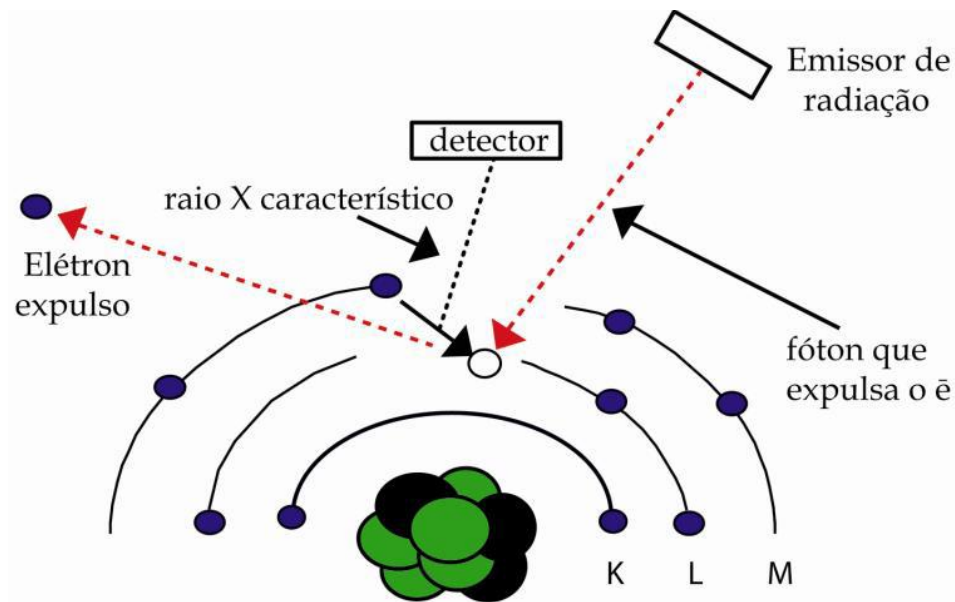


# Análise de elementos

- Espectrometria de fluorescência de raios X (FRX)

Cada elemento possui orbitais eletrônicos de energia característica.

Após a retirada de um elétron interno por um fóton energético fornecido por uma fonte de radiação primária, um elétron de uma camada externa cai em seu lugar.



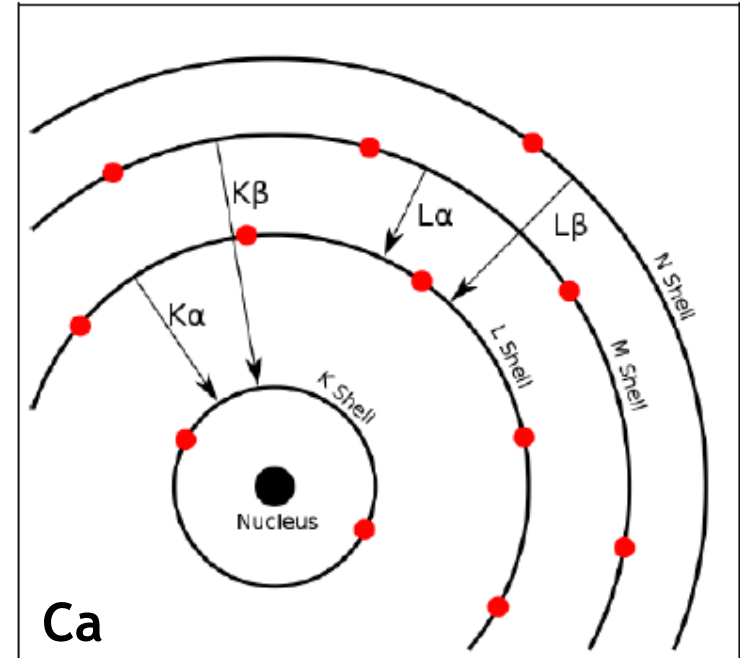


# Análise de elementos

- Espectrometria de fluorescência de raios X (FRX)

As transições mais tradicionais são: uma transição  $L \rightarrow K$  é tradicionalmente chamada  $K\alpha$ , uma transição  $M \rightarrow K$  é chamada  $K\beta$ , uma transição  $M \rightarrow L$  é chamada  $L\alpha$ , e assim por diante.

Cada uma dessas transições rende um fóton fluorescente com uma energia característica igual à diferença de energia orbital inicial e final.





# Análise de elementos

- **Espectrometria de fluorescência de raios X (FRX)**

A radiação fluorescente pode ser analisada de duas formas: classificação das energias dos fótons (**análise de energia dispersiva - EDS**) ou separando os comprimentos de onda da radiação (**análise de comprimento de onda dispersivo - WDS**).

Uma vez classificada, a intensidade de cada radiação característica está diretamente relacionada à quantidade do elemento no material.

# Análise de elementos

- Espectrometria de fluorescência de raios X (FRX)

Em princípio, o elemento mais leve que pode ser analisado é o berílio (Z = 4), mas devido às limitações instrumentais e o baixo rendimento de raios-X para os elementos leves, muitas vezes é difícil de quantificar elementos mais leves do que o Sódio (Z = 11).

Tabela periódica dos elementos

massa atômica  
ou número de massa do isótopo mais estável

1ª energia de ionização em kJ/mol

simbolo químico

nome

configuração eletrônica

número atômico

eletronegatividade

estados de oxidação os mais comuns em negrito

metals alcalinos  
\* alcalinotérmos  
outros metais  
metals de transição  
lantânidos  
actínidos

semimetals  
não metais  
halogênios  
gases nobres  
propriedades químicas desconhecidas

número de massa dos elementos radioativos entre parênteses

grupo 1 2 13 14 15 16 17 18

1 H Hidrogênio 2 He Hélio

3 Li Lítio 4 Be Berílio 5 B Boro 6 C Carbono 7 N Nitrogênio 8 O Oxigênio 9 F Flúor 10 Ne Néon

11 Na Sódio 12 Mg Magnésio 13 Al Alumínio 14 Si Silício 15 P Fósforo 16 S Enxofre 17 Cl Cloro 18 Ar Argônio

19 K Potássio 20 Ca Cálcio 21 Escândio 22 Titânio 23 Vanádio 24 Crômio 25 Manganês 26 Ferro 27 Co Cobre 28 Ni Níquel 29 Cu Cobre 30 Zn Zinco 31 Ga Gálio 32 Ge Germânio 33 As Arsênio 34 Se Selênio 35 Br Bromo 36 Kr Criptônio

37 Rb Rubídio 38 Sr Estrôncio 39 Yttrio 40 Zircônio 41 Nióbio 42 Molibdênio 43 Tecnécio 44 Rútenio 45 Ródio 46 Paládio 47 Prata 48 Cádmio 49 Índio 50 Estanho 51 Antimônio 52 Telúrio 53 Iodo 54 Xenônio

55 Cs Césio 56 Ba Bário 57 Lantânio 58 Cério 59 Praseodímio 60 Neodímio 61 Promécio 62 Samário 63 Európio 64 Gadolínio 65 Terbítio 66 Dísprocio 67 Holmínio 68 Erbio 69 Túlio 70 Itróbio

71 La Lantânio 72 Ce Cério 73 Pr Praseodímio 74 Nd Neodímio 75 Pm Promécio 76 Sm Samário 77 Eu Európio 78 Gd Gadolínio 79 Tb Terbítio 80 Dy Dísprocio 81 Ho Holmínio 82 Er Erbio 83 Tm Túlio 84 Yb Itróbio 85 Lu Lutécio

72 Hf Háfnio 73 Ta Tântalo 74 W Tungstênio 75 Re Rênio 76 Os Ósmio 77 Ir Irídio 78 Pt Platina 79 Au Ouro 80 Hg Mercúrio 81 Tl Talho 82 Pb Chumbo 83 Bi Bismuto 84 Po Polônio 85 At Astato 86 Rn Radônio

87 Fr Francium 88 Ra Rádio 89 Actínio 90 Tório 91 Protactínio 92 Urânio 93 Np Neptúlio 94 Pu Plutônio 95 Am Amérgio 96 Cm Cúrio 97 Bk Berquélio 98 Cf Califórnia 99 Es Esmécio 100 Fm Fermío 101 Md Mendelevio 102 No Nóblio 103 Lr Lórentio 104 Rf Rfório 105 Db Dúbnio 106 Sg Seabórgio 107 Bh Bório 108 Hs Háscio 109 Mt Meitnério 110 Ds Dsímio 111 Rg Rógenio 112 Cn Copernício 113 Uut Unúncio 114 Fl Fleróvio 115 Uup Unúncopio 116 Lv Livermório 117 Uus Unúncio 118 Uuo Unúncio

109 110 111 112 113 114 115 116 117 118

119 120 121 122 123 124 125 126 127 128 129 130 131 132 133 134 135 136 137 138 139 140 141 142 143 144 145 146 147 148 149 150 151 152 153 154 155 156 157 158 159 160 161 162 163 164 165 166 167 168 169 170 171 172 173 174 175 176 177 178 179 180 181 182 183 184 185 186 187 188 189 190 191 192 193 194 195 196 197 198 199 200 201 202 203 204 205 206 207 208 209 210 211 212 213 214 215 216 217 218 219 220 221 222 223 224 225 226 227 228 229 230 231 232 233 234 235 236 237 238 239 240 241 242 243 244 245 246 247 248 249 250 251 252 253 254 255 256 257 258 259 260 261 262 263 264 265 266 267 268 269 270 271 272 273 274 275 276 277 278 279 280 281 282 283 284 285 286 287 288 289 290 291 292 293 294 295 296 297 298 299 300 301 302 303 304 305 306 307 308 309 310 311 312 313 314 315 316 317 318 319 320 321 322 323 324 325 326 327 328 329 330 331 332 333 334 335 336 337 338 339 340 341 342 343 344 345 346 347 348 349 350 351 352 353 354 355 356 357 358 359 360 361 362 363 364 365 366 367 368 369 370 371 372 373 374 375 376 377 378 379 380 381 382 383 384 385 386 387 388 389 390 391 392 393 394 395 396 397 398 399 400 401 402 403 404 405 406 407 408 409 410 411 412 413 414 415 416 417 418 419 420 421 422 423 424 425 426 427 428 429 430 431 432 433 434 435 436 437 438 439 440 441 442 443 444 445 446 447 448 449 450 451 452 453 454 455 456 457 458 459 460 461 462 463 464 465 466 467 468 469 470 471 472 473 474 475 476 477 478 479 480 481 482 483 484 485 486 487 488 489 490 491 492 493 494 495 496 497 498 499 500 501 502 503 504 505 506 507 508 509 510 511 512 513 514 515 516 517 518 519 520 521 522 523 524 525 526 527 528 529 530 531 532 533 534 535 536 537 538 539 540 541 542 543 544 545 546 547 548 549 550 551 552 553 554 555 556 557 558 559 560 561 562 563 564 565 566 567 568 569 570 571 572 573 574 575 576 577 578 579 580 581 582 583 584 585 586 587 588 589 590 591 592 593 594 595 596 597 598 599 600 601 602 603 604 605 606 607 608 609 610 611 612 613 614 615 616 617 618 619 620 621 622 623 624 625 626 627 628 629 630 631 632 633 634 635 636 637 638 639 640 641 642 643 644 645 646 647 648 649 650 651 652 653 654 655 656 657 658 659 660 661 662 663 664 665 666 667 668 669 670 671 672 673 674 675 676 677 678 679 680 681 682 683 684 685 686 687 688 689 690 691 692 693 694 695 696 697 698 699 700 701 702 703 704 705 706 707 708 709 710 711 712 713 714 715 716 717 718 719 720 721 722 723 724 725 726 727 728 729 730 731 732 733 734 735 736 737 738 739 740 741 742 743 744 745 746 747 748 749 750 751 752 753 754 755 756 757 758 759 760 761 762 763 764 765 766 767 768 769 770 771 772 773 774 775 776 777 778 779 780 781 782 783 784 785 786 787 788 789 790 791 792 793 794 795 796 797 798 799 800 801 802 803 804 805 806 807 808 809 810 811 812 813 814 815 816 817 818 819 820 821 822 823 824 825 826 827 828 829 830 831 832 833 834 835 836 837 838 839 840 841 842 843 844 845 846 847 848 849 850 851 852 853 854 855 856 857 858 859 860 861 862 863 864 865 866 867 868 869 870 871 872 873 874 875 876 877 878 879 880 881 882 883 884 885 886 887 888 889 890 891 892 893 894 895 896 897 898 899 900 901 902 903 904 905 906 907 908 909 910 911 912 913 914 915 916 917 918 919 920 921 922 923 924 925 926 927 928 929 930 931 932 933 934 935 936 937 938 939 940 941 942 943 944 945 946 947 948 949 950 951 952 953 954 955 956 957 958 959 960 961 962 963 964 965 966 967 968 969 970 971 972 973 974 975 976 977 978 979 980 981 982 983 984 985 986 987 988 989 990 991 992 993 994 995 996 997 998 999 1000

notas

- \* por exemplo, os elementos 113, 115, 117 e 119 são elementos ainda designados como Uue, Uuh, Uuq e Uuo.
- \* 1 e 2 são = 96 483 eV
- \* todos os elementos são aplicativamente um estado de oxidação zero.





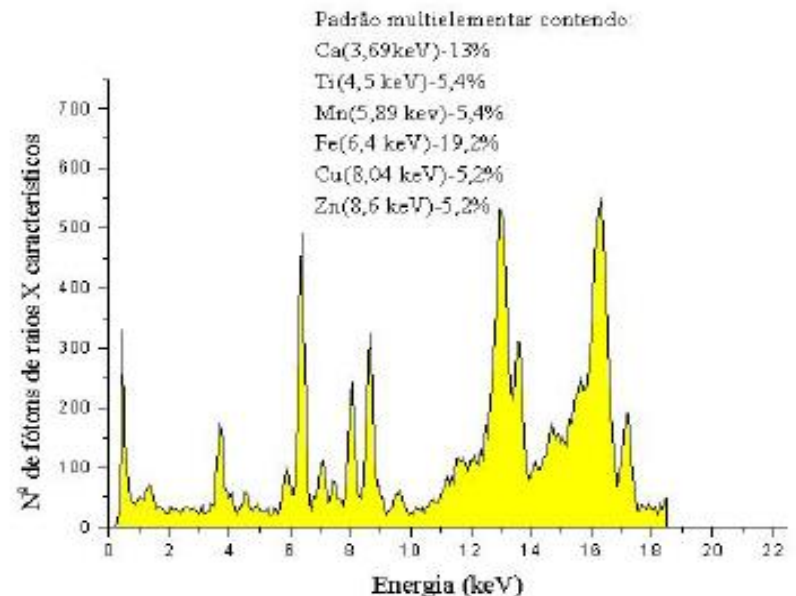
# Análise de elementos

- Espectrometria de fluorescência de raios X (FRX)

O espectro apresentado na figura mostra a quantidade de fótons de raios X característicos detectados (eixo Y) versus a energia dos mesmos (eixo X). Dessa forma, as áreas sob os picos nos fornecem a quantidade total de fótons que foram detectados durante o tempo de medida.

Número total de fótons sob um fotopico é  $\propto$  à **quantidade daquele elemento** existente em uma determinada **quantidade de amostra**.

(concentração -  $\mu\text{g/g}$ )



Espectro característico de um padrão multielementar.



# Análise de elementos

- **Espectrometria de Absorção Atômica (EAA)**

**Técnica analítica elementar, com elevada seletividade.**

**Baseia-se na propriedade dos átomos ou íons (no estado gasoso) de emitir (quando excitados) radiações com comprimento de onda ( $\lambda$ ) característicos nas regiões do UV-Vis (180 - 800 nm).**

**As energias do UV-Vis são suficientes apenas para provocar transições que envolvem elétrons externos.**



# Análise de elementos

- **Espectrometria de Absorção Atômica (EAA)**

“A espectrometria de absorção atômica (AAS) é uma técnica espectro analítica para determinações quantitativas de elementos baseada na absorção da radiação por átomos livres no estado gasoso”.

**Atomic Absorption Spectrometry  
B. Welz and M. Speling, Wiley-VCH,  
Weinheim, Germany, 1999**



# Análise de elementos

- **Espectrometria de Absorção Atômica (EAA)**

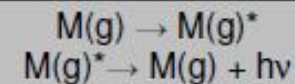
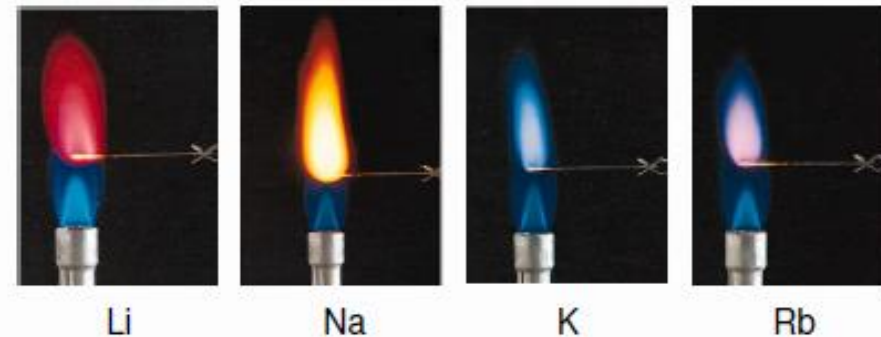
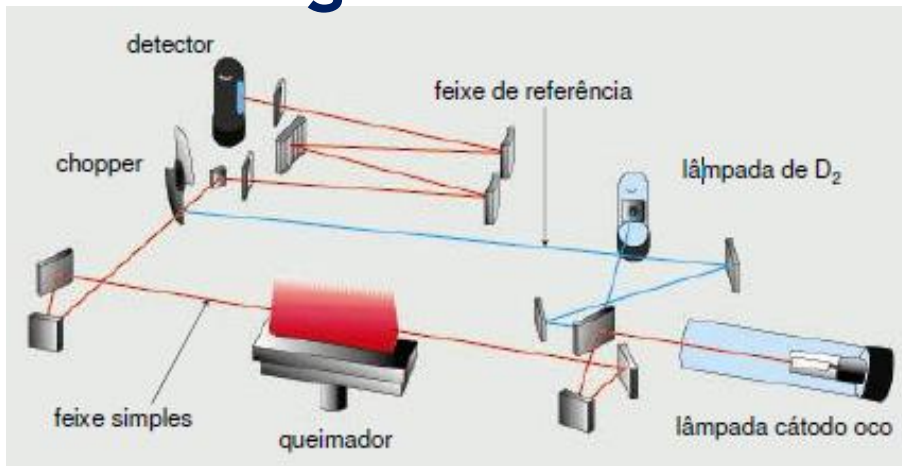
Durante a execução da análise a amostra solubilizada é aspirada na forma de pequenas gotas para uma chama ou forno. Pelo aumento da temperatura ocorre uma sequência de reações, iniciando com a evaporação do solvente, o material da amostra que estava dissolvido passa para a forma de átomos, os quais absorvem energia fornecida por uma lâmpada de cátodo oco do analito.



# Análise de elementos

- **Espectrometria de Absorção Atômica (EAA)**

A quantidade de energia absorvida é diretamente proporcional à concentração do analito. Esta técnica baseia-se na absorção de energia radiante característica, nas regiões do UV - Vis, por átomos neutros e não excitados em estado gasoso.



A cor emitida por um átomo depende de como seus elétrons estão distribuídos.



# Análise de elementos

- **Espectrometria de Absorção Atômica (EAA)**

Princípios básicos que tornam possíveis a espectrometria de absorção atômica:

- Todos os átomos absorvem luz;
- O comprimento de onda no qual a luz é absorvida, é específico para cada elemento;
- A quantidade de luz absorvida é proporcional à concentração de átomos presentes.



# Análise de elementos

- **Espectrometria de Absorção Atômica (EAA)**

Diferentes combinações de combustível e oxidante podem ser empregadas.

Combustível	Oxidante	Vel. linear de queima (cm/s)	Temperatura Máxima (°C)
Propano	ar	82	1725
Hidrogênio	ar	320	2025
Acetileno	ar	160	2300
Hidrogênio	oxigênio	1300	2650
Propano	oxigênio	-	2900
Acetileno	oxigênio	1130	3050
Acetileno	óxido nitroso	285	2950



# Análise de elementos

- **Espectrometria de Massa (EM)**

A espectrometria de massas é uma técnica analítica extremamente valiosa em que moléculas em uma amostra são convertidas em íons em fase gasosa, que são subsequentemente separados no espectrômetro de massas de acordo com sua razão massa ( $m$ ) sobre a carga ( $z$ ),  $m/z$ .





# Análise de elementos

- **Espectrometria de Massa (EM)**

O princípio básico da espectrometria de massas (EM) é gerar íons de compostos inorgânicos ou orgânicos quando expostos à alta energia (termicamente, campo elétrico ou por impacto de elétrons, íons ou fótons com alta energia), separar esses íons pela sua razão massa/carga ( $m/z$ ) e detectar qualitativamente e quantitativamente a abundância de seus respectivos  $m/z$ .



# Análise de elementos

- **Espectrometria de Massa (EM)**

O espectro de massa é um gráfico que mostra a abundância (intensidade) relativa de cada íon que aparece como picos com  $m/z$  definidos.



# Análise de elementos

- Espectrometria de Massa (EM)

Assessment of the interaction of polycarboxylate superplasticizers in hydrated lime pastes modified with nanosilica or metakaolin as pozzolanic reactives

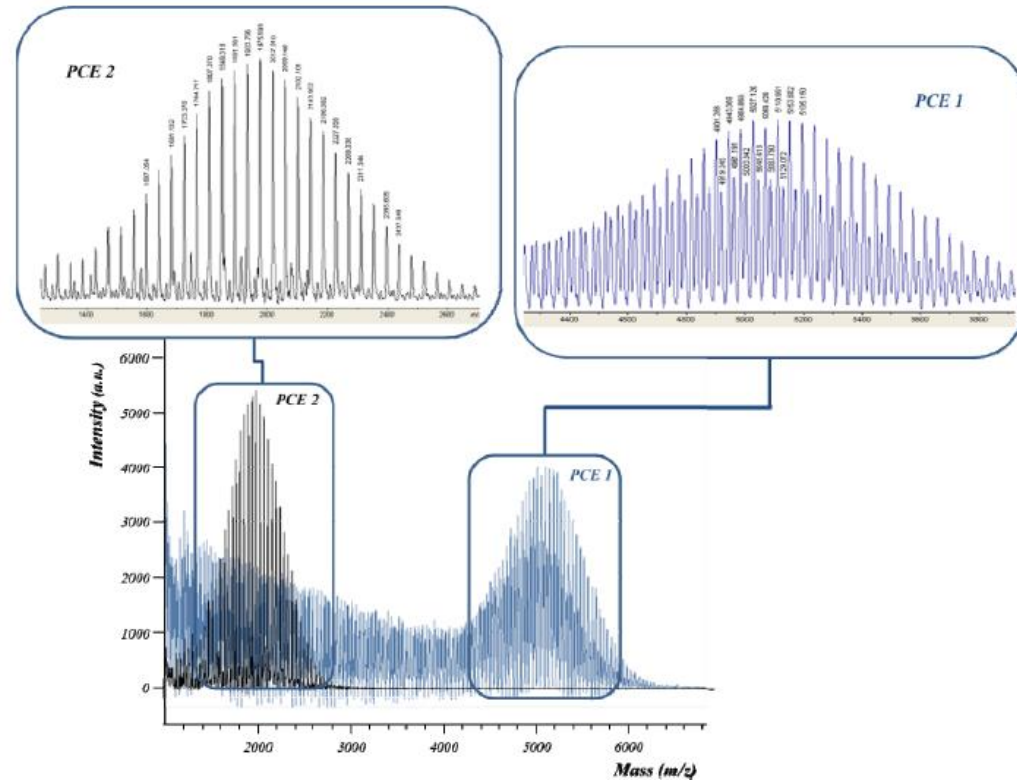


Figure 2. MALDI-TOF MS spectra of the two superplasticizers analysed.



# Análise de moléculas

- **Espectroscopia no Infravermelho (IV)**

A espectroscopia no infravermelho se baseia no fato de que as ligações químicas das substâncias possuem frequências de vibração específicas, as quais correspondem a níveis de energia da molécula (chamados nesse caso de níveis vibracionais).



# Análise de moléculas

- **Espectroscopia no Infravermelho (IV)**

Para que uma determinada molécula apresente absorção no IV, suas vibrações moleculares devem resultar numa alteração do momento dipolar. As vibrações moleculares podem ser classificadas em deformações axiais ou estiramentos e deformações angulares.



# Análise de moléculas

- Espectroscopia no Infravermelho (IV)

## Vibrações moleculares

- **Estiramento ou axial:**

- Estiramento simétrico
- Estiramento assimétrico

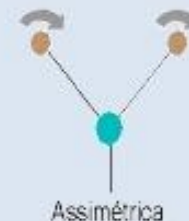
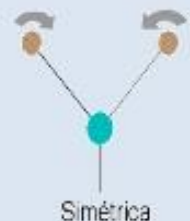
### Deformações Axiais



- **Deformação angular:**

- Angular simétrica no plano (tesoura)
- Angular assimétrica no plano (balanço)
- Angular simétrica fora do plano (torção)
- Angular assimétrica fora do plano (abano)

### Deformações Angulares





# Análise de moléculas

- Espectroscopia no Infravermelho (IV)

## Vibrações moleculares

Molécula não-lineares

$$3N - 6$$

As moléculas lineares

$$3N - 5$$

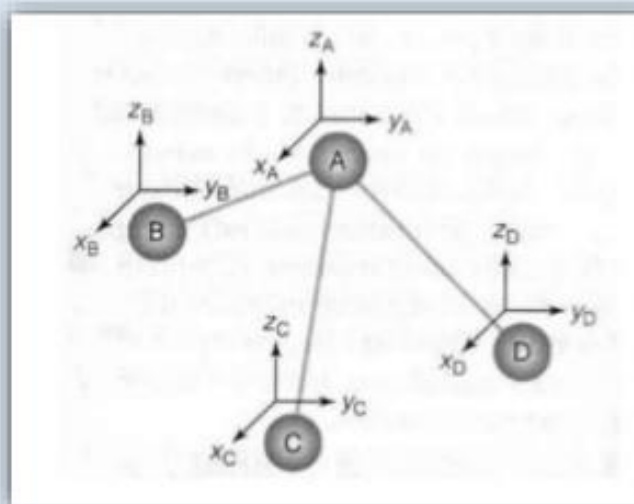


Figura 2: Molécula com N átomos.  
Fonte: GUIMARAES, 2011

» Para moléculas muito grandes e com diferentes tipos de ligação ⇒  
muitos modos de vibração ⇒ espectros complexos.



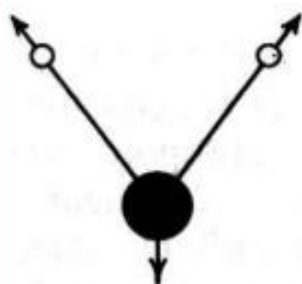
# Análise de moléculas

- Espectroscopia no Infravermelho (IV)

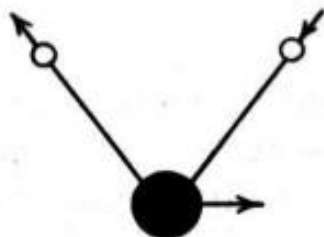
## *Vibrações moleculares*

No caso da água, podem ser observadas três vibrações no espectro de IV.

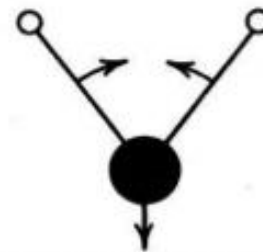
$$3(3) - 6 = 3$$



Deformação axial  
simétrica ( $\nu_s$  OH)  
 $3.652 \text{ cm}^{-1}$



Deformação axial  
assimétrica ( $\nu_{as}$  OH)  
 $3.756 \text{ cm}^{-1}$



Deformação angular  
simétrica no plano ( $\delta_s$  HOH)  
 $1.596 \text{ cm}^{-1}$





# Análise de moléculas

- **Espectroscopia no Infravermelho (IV)**

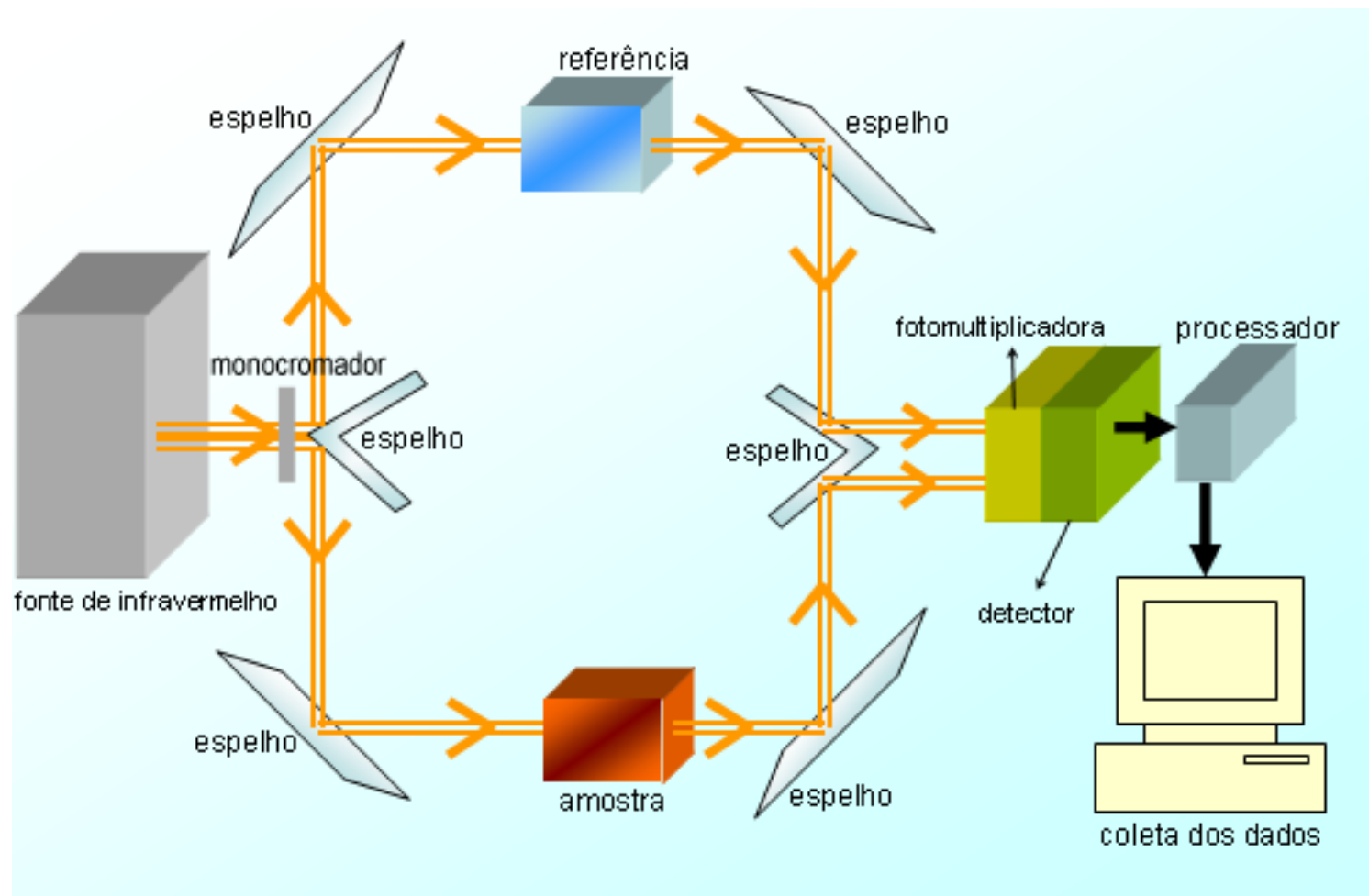
A espectroscopia no infravermelho (IV) é um tipo de espectroscopia de absorção, em que a energia absorvida se encontra na região do infravermelho do espectro eletromagnético.

Como as demais técnicas espectroscópicas, ela pode ser usada para identificar um composto ou investigar a composição de uma amostra.



# Análise de moléculas

- Espectroscopia no Infravermelho (IV)





# Análise de moléculas

- **Espectroscopia no Infravermelho (IV)**

Se a molécula receber radiação eletromagnética com “exatamente” a mesma energia de uma dessas vibrações, então a luz será absorvida. Para que ocorra a vibração da ligação química e esta apareça no espectro IV, a molécula precisa sofrer uma variação no seu momento dipolar devido a essa vibração.



# Análise de moléculas

- Espectroscopia no Infravermelho (IV)

Acompanhamento da hidratação do cimento Portland por espectroscopia de infravermelho.

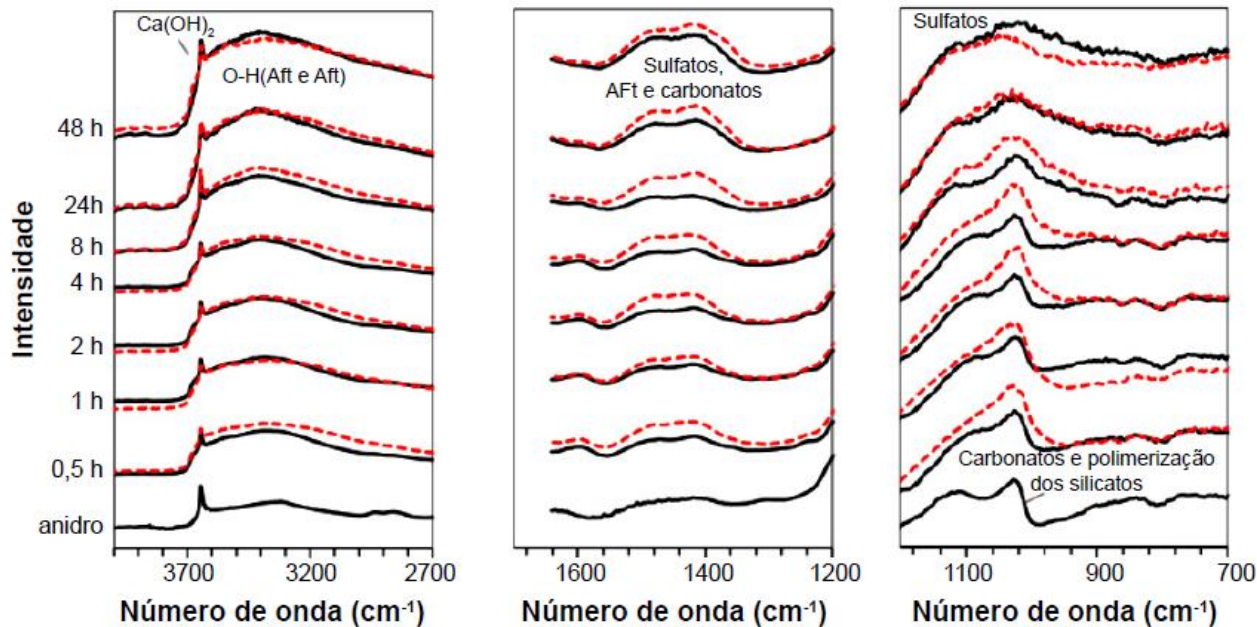


Figura 7: Ampliação das regiões do espectro de infravermelho para ilustração do impacto do uso do resíduo de bauxita na hidratação.  
[Figure 7: Enlarged IR spectral regions for illustration of the effect of using bauxite residue during hydration reaction.]



# Análise de moléculas

- Espectroscopia no Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A Espectrometria por Transformada de Fourier (FTIR, do inglês, Fourier-Transform Infrared Spectrometry) é uma variação da técnica de IV onde são usados dois feixes de radiação eletromagnética a fim de se obter um interferograma.



# Análise de moléculas

- Espectroscopia no Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Por meio de cálculos matemáticos, da transformada de Fourier, a distância do comprimento óptico pode ser convertida para o valor da frequência de radiação e vice-versa.

A transformada de Fourier é dada por,

$$I(\delta) = \int_0^{+\infty} B(\bar{\nu}) \cos(2\pi\bar{\nu}\delta) d\bar{\nu}$$

onde  $I(\delta)$  é a intensidade do feixe,  $\bar{\nu}$  é número de onda e  $B(\bar{\nu})$  é a densidade espectral de potência



# Análise de moléculas

- Espectroscopia no Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Esta equação é a metade de um par cosseno de uma transformada de Fourier, cuja outra metade é dada por,

$$B(\bar{\nu}) = \int_0^{+\infty} I(\delta) \cos(2\pi\bar{\nu}\delta) d\delta$$

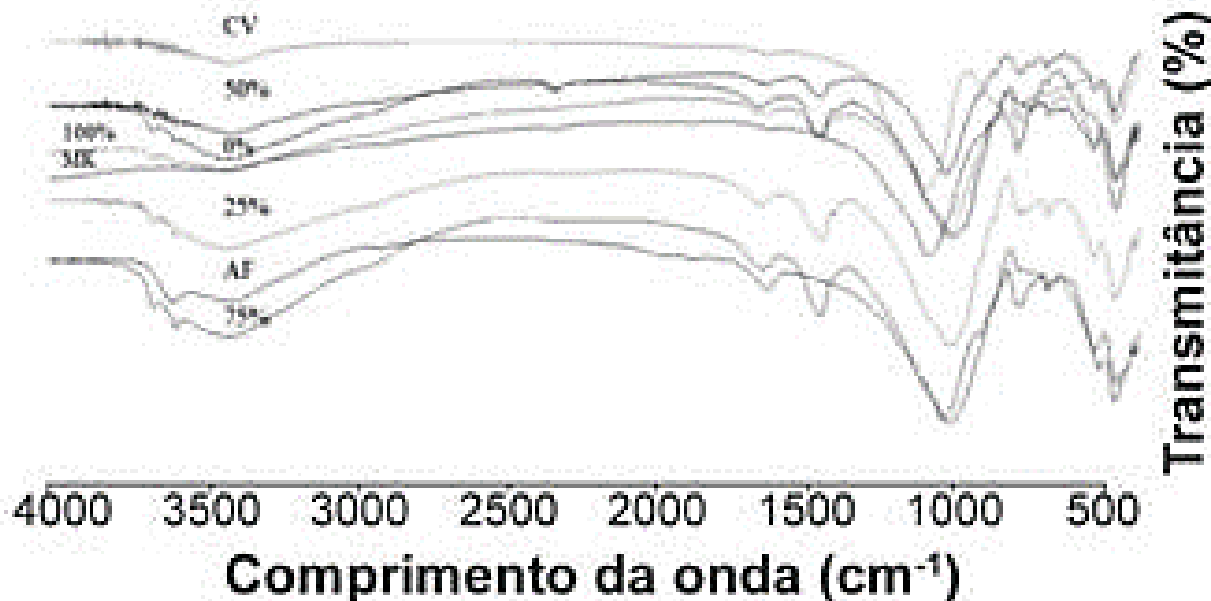
Nesta técnica a radiação incidente passa através do filme e é refletido pela superfície refletora onde o filme está depositado. Desta forma as absorções são mais definidas e a razão sinal/ruído aumenta, uma vez que o caminho percorrido pelo feixe é duplicado.



# Análise de moléculas

- Espectroscopia no Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Espectros de FTIR de argamassas geopoliméricas com idade de 28 dias.







# Análise de moléculas

- Espectroscopia Raman

Trata-se de uma técnica que usa uma fonte monocromática de luz a qual, ao atingir um objeto, é espalhada por ele, gerando luz de **mesma energia** ou de energia diferente da incidente.

**espalhamento elástico** x espalhamento inelástico



possível obter muitas informações importantes sobre a composição química do objeto a partir da diferença de energia.



# Análise de moléculas

- **Espectroscopia Raman**

A banda de deslocamento Raman, a diferença de energia entre a incidida e a espalhada, é tipicamente descrita como número de onda (wavenumber -  $\text{cm}^{-1}$ ).

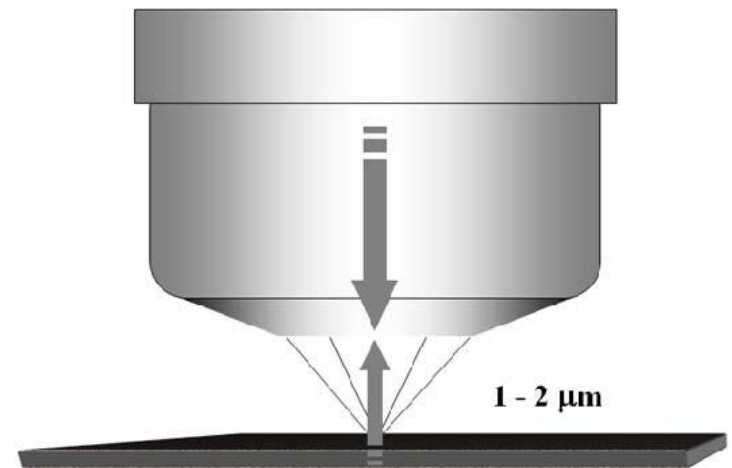


# Análise de moléculas

- Espectroscopia Raman

Caso seja utilizado um microscópio óptico convencional no qual a objetiva tanto serve para focalizar o feixe incidente na amostra quanto para coletar a radiação que é espalhada por ela, tem-se a Microscopia Raman.

Estudo de áreas de até  $1\ \mu\text{m}$  de diâmetro.





# Análise de moléculas

- **Espectroscopia Raman**

A diferença de energia entre a radiação incidente e a espalhada corresponde à energia com que átomos presentes na área estudada estão vibrando e essa frequência de vibração permite descobrir como os átomos estão ligados, ter informação sobre a geometria molecular, sobre como as espécies químicas presentes interagem entre si e com o ambiente, entre outras coisas.



# Análise de moléculas

- Espectroscopia Raman

Permite inclusive a diferenciação de polimorfos, isto é, substâncias que tem diferentes estruturas e, portanto, diferentes propriedades, apesar de terem a mesma fórmula química.

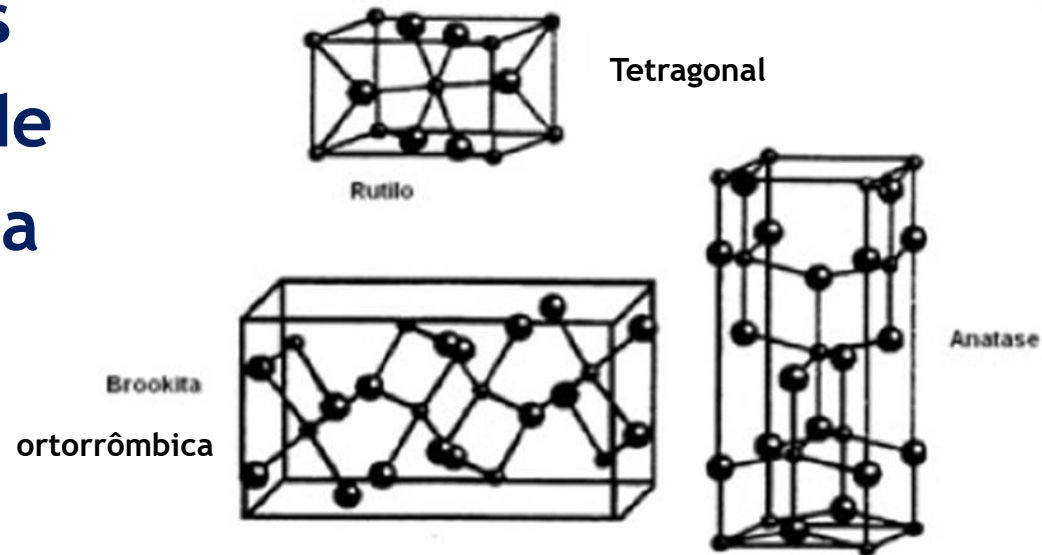


Figura 7: Disposição geométrica das estruturas cristalinas: rutilo, anatase e brookita. Fonte: [37].

[Figure 7: Geometric arrangement of crystalline structures: rutilo, anatase and brookite. Source: [37].]



# Análise de moléculas

- **Espectroscopia Raman**

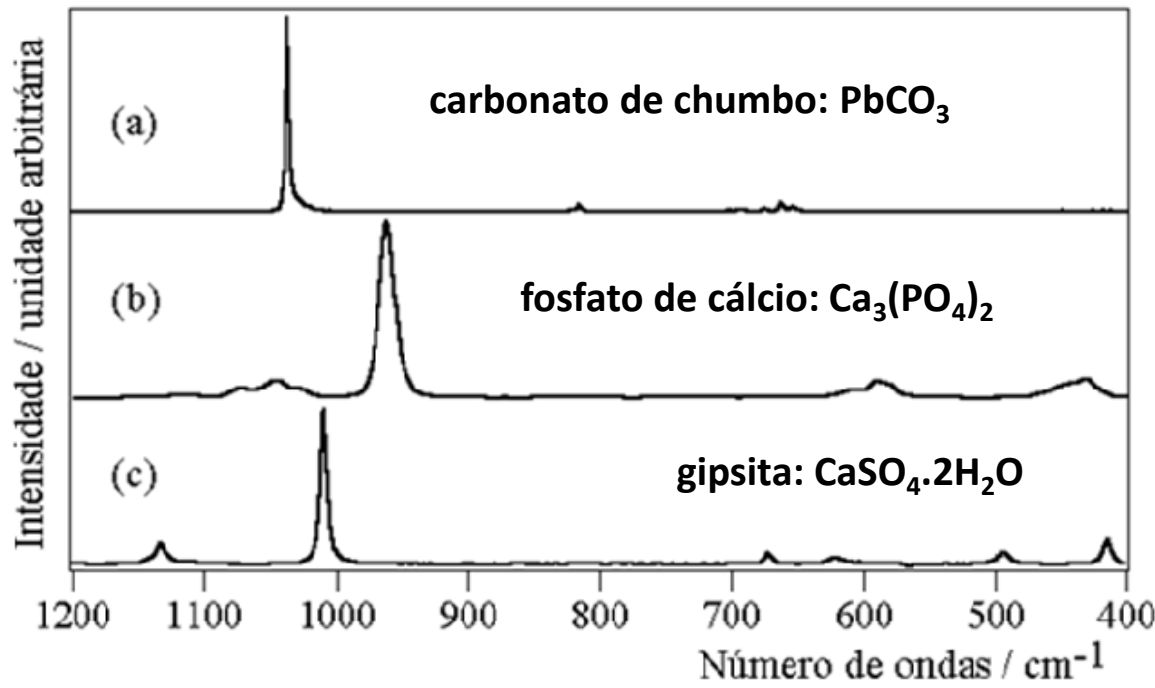
Quando não há somente um tipo de vibração (espécies químicas complexas), a radiação espalhada inelasticamente é constituída por um número muito grande de diferentes frequências (ou componentes espectrais) as quais precisam ser separadas e ter sua intensidade medida para completa identificação.



# Análise de moléculas

- **Espectroscopia Raman**

O gráfico que representa a intensidade da radiação espalhada em função de sua energia é chamado de espectro Raman.

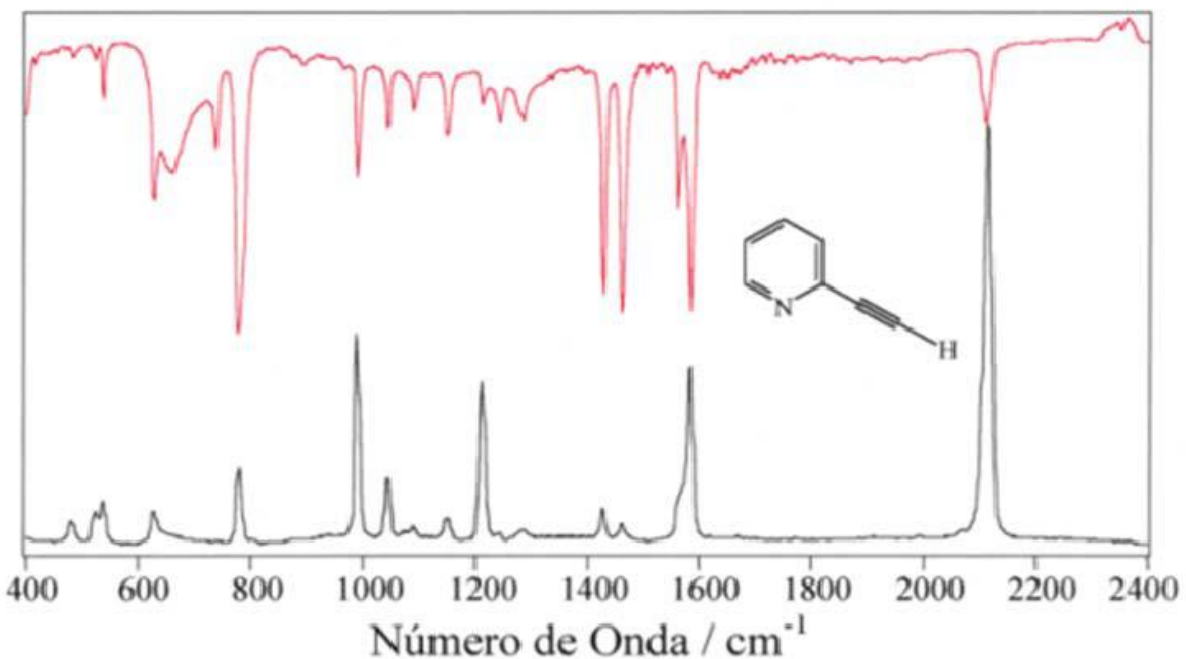




# Análise de moléculas

- Espectroscopia Raman

O espectro Raman contém informações similares às de um **espectro de absorção no infravermelho (FTIR)**, apesar da natureza dos fenômenos físicos ser diferente (espalhamento no caso da espectroscopia Raman e **absorção no caso do FTIR**).



Comparação dos espectros de **absorção no infravermelho FTIR** e Raman.



# Análise de moléculas

- Espectroscopia Raman

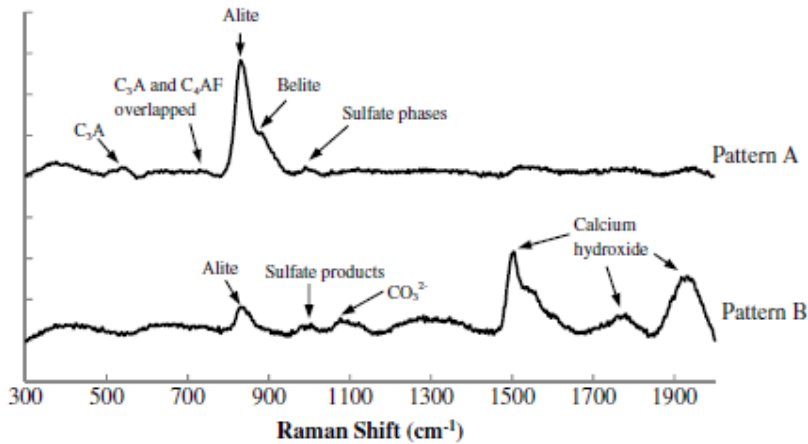


Fig. 3. Raman Pattern A for portland cement and Pattern B for cement paste with a w/c ratio of 0.40 hydrating for 20 min

Journal of Materials in Civil Engineering  
- 2014

DOI: 10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0001189

## Raman Spectroscopy Study on the Hydration Behaviors of Portland Cement Pastes during Setting

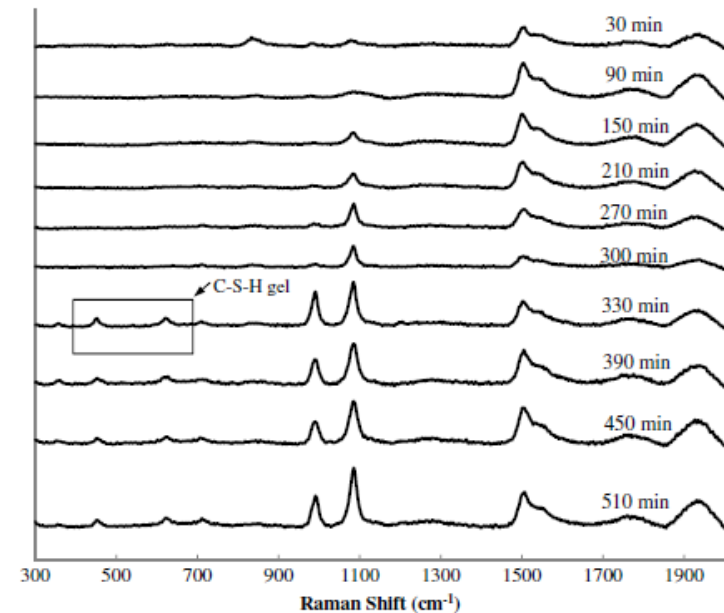


Fig. 5. Spectra of cement paste with a w/c of 0.60 hydrated with curing time from 30 to 510 min



# Análise de moléculas

- Ressonância magnética nuclear (RMN)

O termo ressonância magnética nuclear (RMN) tem sua origem a partir de características de certos átomos no estado fundamental que, na presença de um campo magnético, tornam-se ressonantes à frequência magnética do campo.

Medida da absorção de radiação eletromagnética na região de Radiofrequência -rf-(4 a 900 MHz).



# Análise de moléculas

- **Ressonância magnética nuclear (RMN)**

A espectroscopia de RMN é baseada na absorção e reemissão de radiação eletromagnética que ocorre quando os núcleos de determinados átomos imersos num campo eletromagnético estático são expostos a um segundo campo magnético oscilante.



# Análise de moléculas

- Ressonância magnética nuclear (RMN)

Nos núcleos onde o número de nêutrons é par e o número de prótons também é par, não possuem momento magnético nuclear.

Exemplos:  ${}^4\text{He}$  (2p, 2n)

${}^{12}\text{C}$  (6p, 6n)

${}^{16}\text{O}$  (8p, 8n)



# Análise de moléculas

- Ressonância magnética nuclear (RMN)

É usado para estudar uma grande variedade de núcleos que possuem estados de spin de  $+1/2$  e  $-1/2$ . Essa propriedade permite que eles sejam estudados por RMN.

Exemplos:  $^{13}\text{C}$  (6p, 7n)

$^{27}\text{Al}$  (13p, 14n)

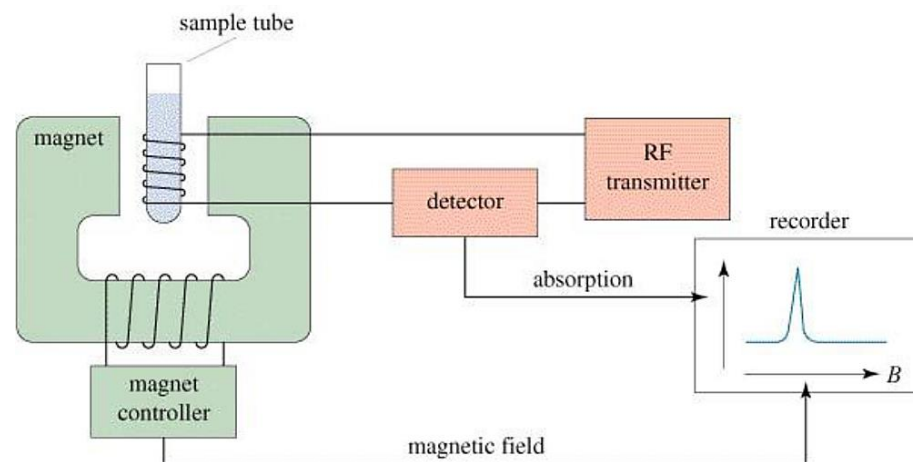
$^{29}\text{Si}$  (14p, 15n)



# Análise de moléculas

- Ressonância magnética nuclear (RMN)

## O espectrômetro de RMN:





# Análise de moléculas

- Ressonância magnética nuclear (RMN)

Estes núcleos se comportam como pequenos ímãs. A aplicação de um campo magnético afeta os níveis de energia de spin permitindo observar, em ressonância, os espectros resultantes das transições entre estes níveis.

Para silicatos, aluminatos e aluminossilicatos os núcleos mais empregados são  $^{27}\text{Al}$  e  $^{29}\text{Si}$



# Análise de moléculas

- **Ressonância magnética nuclear (RMN)**

Para materiais mal cristalizados ou amorfos, as técnicas usuais de caracterização por difração de raios X não são as mais adequadas para investigar sua estrutura. Por conseguinte, técnicas mais avançadas como espectroscopia vibracional são úteis para identificar os principais domínios existentes nestes materiais.





# Análise de moléculas

- Ressonância magnética nuclear (RMN)

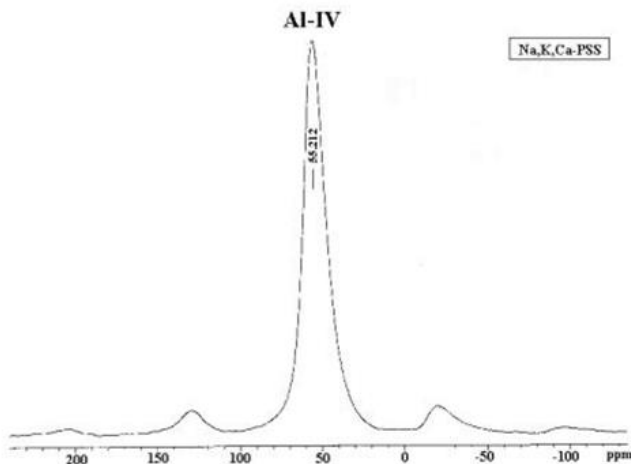
Dentre elas, a ressonância magnética nuclear com rotação do ângulo mágico RMN-MAS (do inglês *Magic Angle Spinning*) é uma das ferramentas mais empregadas para estudar materiais “desordenados” ou “mal-ordenados” tais como géis, colóides e sistemas policristalinos ou altamente dispersos.



# Análise de moléculas

- Ressonância magnética nuclear (RMN)

A RMN fornece uma descrição da microestrutura do material em termos da distribuição dos átomos na rede (deslocamento químico) devido à blindagem dos núcleos.



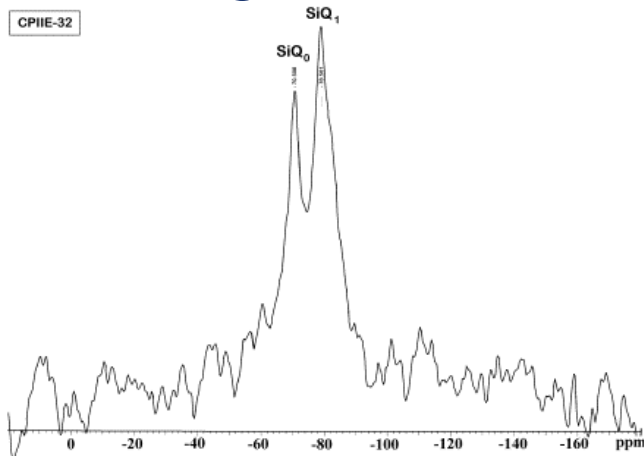
O espectro  $^{27}\text{Al}$  RMN - MAS revelou um único acoplamento químico em cerca de 55 ppm a partir do padrão empregado, indicando que o alumínio no cimento PSS é do tipo  $\text{AlO}_4(4\text{Si})$ , apresentando coordenação tetraédrica em relação ao oxigênio



# Análise de moléculas

- Ressonância magnética nuclear (RMN)

A RMN fornece uma descrição da microestrutura do material em termos da distribuição dos átomos na rede (deslocamento químico) devido à blindagem dos núcleos.



Para a pasta de cimento Portland CPIIE-32, o espectro de  $^{29}\text{Si}$  RMN - MAS apresentou acoplamento químico a cerca de 58 ppm correspondente ao  $\text{AlQ}_4(4\text{Si})$ , (tetraedro  $\text{AlO}_4$ ) e um outro acoplamento químico a cerca de 8,5 ppm, correspondente ao alumínio octaédrico, em número de coordenação VI ( $\text{AlO}_6$ )



# Referências (extras)

[www.webmineral.com/](http://www.webmineral.com/)

<http://database.iem.ac.ru/mincryst/>

<http://rruff.info/>

<http://abulafia.mt.ic.ac.uk/shannon/ptable.php>



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA

Escola Politécnica

DCTM - Departamento de Ciência e Tecnologia dos Materiais

# Técnicas de Caracterização em Materiais

## Técnicas de análise química, espectrometria de FRX e outras técnicas analíticas

Prof. Dr. Marcelo Strozi Cilla

marceloscilla@gmail.com

Key		Metal		Nonmetal		Metalloid																																																																																																																																																													
■	■	■	■	■	■	■	■																																																																																																																																																												
■	■	■	■	■	■	■	■																																																																																																																																																												
1	H	2	He	3	Li	4	Be	5	B	6	C	7	N	8	O	9	F	10	Ne																																																																																																																																																
11	Na	12	Mg	13	Al	14	Si	15	P	16	S	17	Cl	18	Ar	19	K	20	Ca	21	Sc	22	Ti	23	V	24	Cr	25	Mn	26	Fe	27	Co	28	Ni	29	Cu	30	Zn	31	Ga	32	Ge	33	As	34	Se	35	Br	36	Kr																																																																																																																
37	Rb	38	Sr	39	Y	40	Zr	41	Nb	42	Mo	43	Tc	44	Ru	45	Rh	46	Pd	47	Ag	48	Cd	49	In	50	Sn	51	Sb	52	Te	53	I	54	Xe	55	Ba	56	La	57	Ce	58	Pr	59	Nd	60	Pm	61	Sm	62	Eu	63	Gd	64	Tb	65	Dy	66	Ho	67	Er	68	Tm	69	Yb	70	Lu	71	Hf	72	Ta	73	W	74	Re	75	Os	76	Ir	77	Pt	78	Au	79	Hg	80	Tl	81	Pb	82	Bi	83	Po	84	At	85	Fr	86	Ra	87	Ac	88	Th	89	Pa	90	U	91	Np	92	Pu	93	Am	94	Cm	95	Bk	96	Cf	97	Es	98	Fm	99	Mendelevium	100	Nobelium	101	Lawrencium	102	Rutherfordium	103	Dubnium	104	Roentgenium	105	Darmstadtium	106	Sg	107	Bh	108	Hs	109	Mt	110	Ds	111	Rg	112	Cn	113	Nh	114	Fl	115	Mc	116	Lv	117	Ts	118	Og

