



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA

Escola Politécnica

DCTM - Departamento de Ciência e Tecnologia dos Materiais

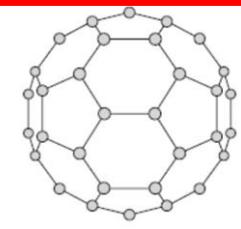
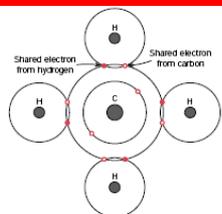
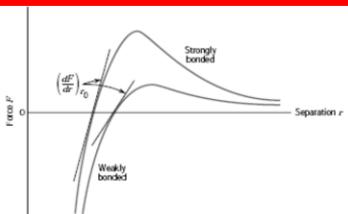
Técnicas de Caracterização em Materiais

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	Au	48	Hg	49	Tl	50	Pb	51	Bi	52	Po	53	At	54	Rn	55	Cs	56	Ba	57	La	58	Ce	59	Pr	60	Nd	61	Pm	62	Sm	63	Eu	64	Gd	65	Tb	66	Dy	67	Ho	68	Er	69	Tm	70	Yb	71	Lu	72	Hf	73	Ta	74	W	75	Re	76	Os	77	Ir	78	Pt	79	Au	80	Hg	81	Tl	82	Pb	83	Bi	84	Po	85	At	86	Rn	87	Fr	88	Ra	89	Ac	90	Th	91	Pa	92	U	93	Np	94	Pu	95	Am	96	Cm	97	Bk	98	Cf	99	Es	100	Fm	101	Mendelevium	102	Nobelium	103	Lawrencium	104	Rutherfordium	105	Dubnium	106	Seaborgium	107	Bohrium	108	Hassium	109	Mt	110	Ds	111	Rg	112	Cn	113	Nh	114	Fl	115	Mc	116	Lv	117	Ts	118	Og





Técnicas de Caracterização

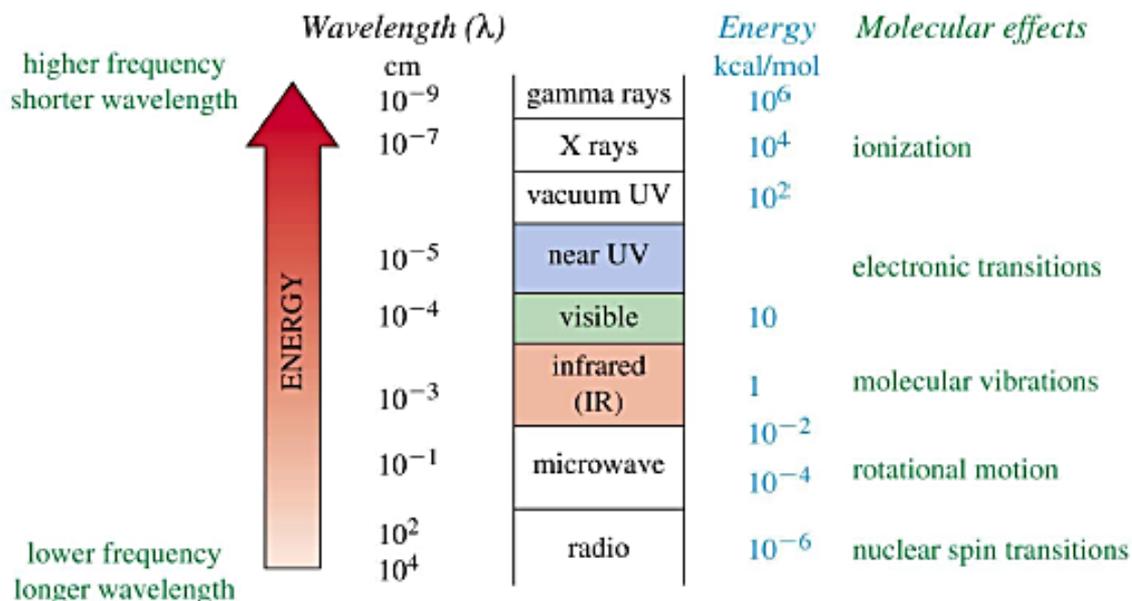
TABLE 10.1 Summary of Tools for Ceramics Using Chemical Characteristics

<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.



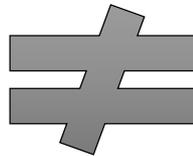
Análise de elementos

- Espectrometria de fluorescência de raios X (FRX)

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



Cianita
 Al_2SiO_5



Quartzo
 SiO_2



Alumina
 Al_2O_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)**

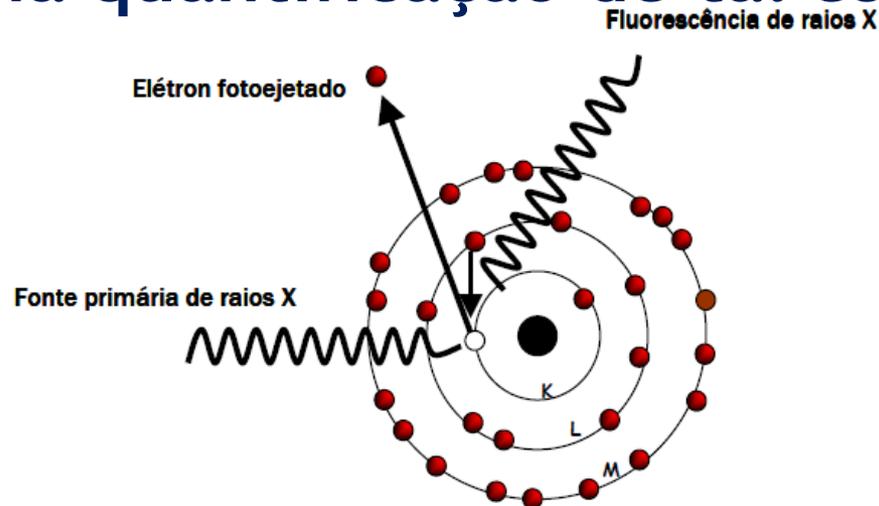
Para estabilização deste estado de excitação, elétrons das camadas eletrônicas mais externas ocupam rapidamente as vacâncias geradas, liberando a diferença de energia existente entre os dois níveis de energia; a radiação emitida para cada transição é característica para cada elemento presente na amostra.



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.

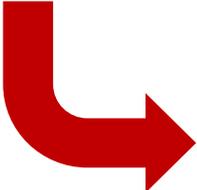


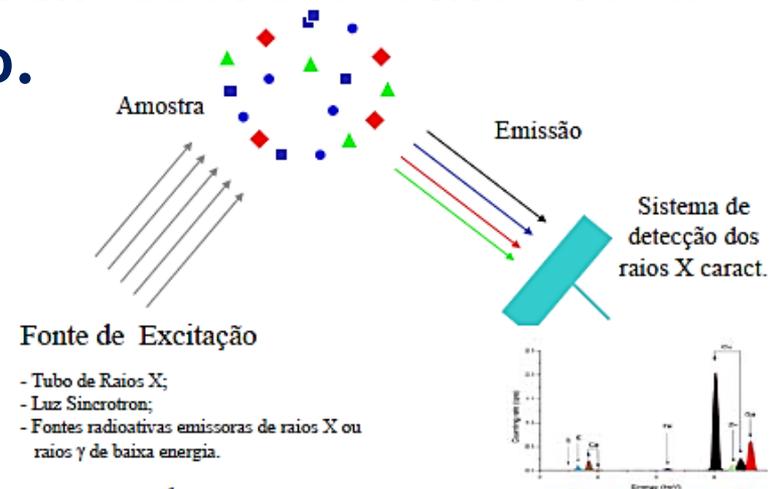


Análise de elementos

- **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

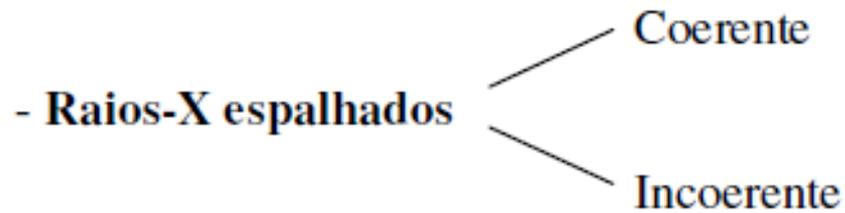
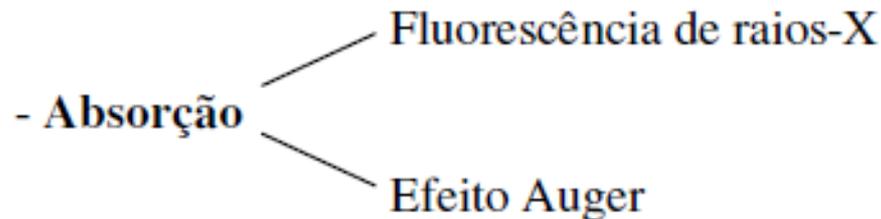
Espectro obtido



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**

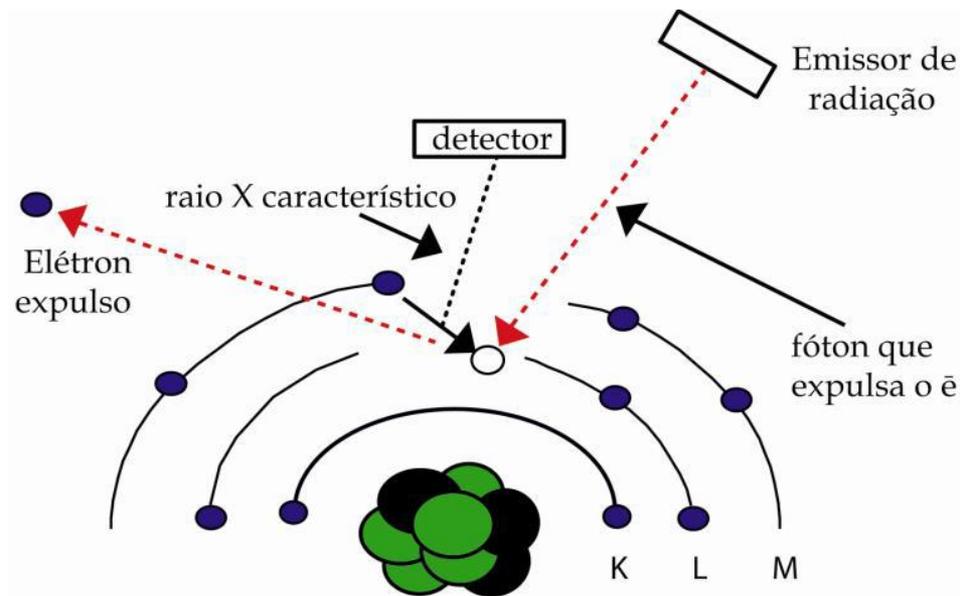


Análise de elementos

- 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.



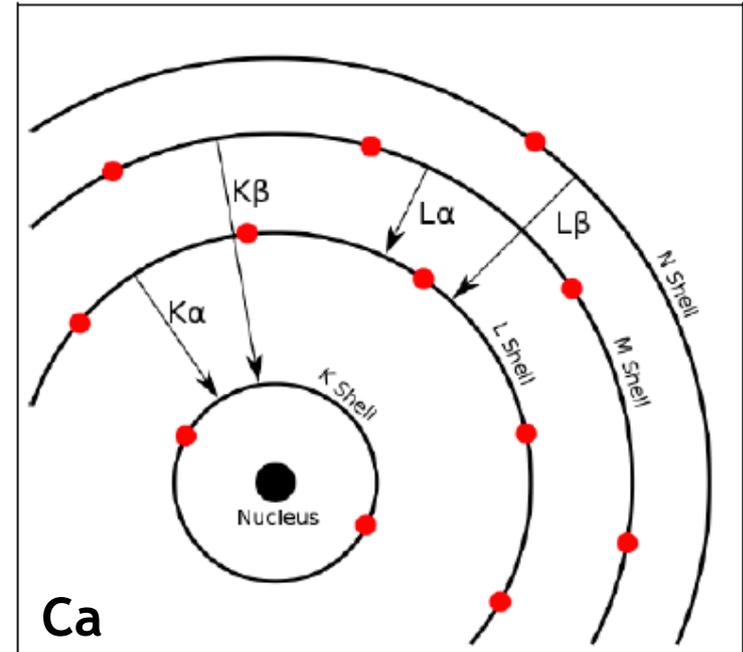


Análise de elementos

- 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 1.00784 1.008 1 1

2 He Hélio 4.00260 4.003 2 2

3 Li Lítio 6.941 6.94 3 3

4 Be Berílio 9.01224 9.012 4 4

5 B Boro 10.811 10.81 5 5

6 C Carbono 12.0107 12.01 6 6

7 N Nitrogênio 14.0067 14.007 7 7

8 O Oxigênio 15.9994 16.00 8 8

9 F Flúor 18.9984 19.00 9 9

10 Ne Néon 20.1797 20.18 10 10

11 Na Sódio 22.98976 22.99 11 11

12 Mg Magnésio 24.3050 24.31 12 12

13 Al Alumínio 26.98153 26.98 13 13

14 Si Silício 28.0855 28.09 14 14

15 P Fósforo 30.97376 30.97 15 15

16 S Enxofre 32.06 32.06 16 16

17 Cl Cloro 35.453 35.45 17 17

18 Ar Argônio 39.948 39.95 18 18

19 K Potássio 39.0983 39.10 19 19

20 Ca Cálcio 40.078 40.08 20 20

21 Sc Escândio 44.95591 44.96 21 21

22 Ti Tântalo 47.88 47.88 22 22

23 V Vanádio 50.9415 50.94 23 23

24 Cr Cromo 51.9962 52.00 24 24

25 Mn Manganês 54.93804 54.94 25 25

26 Fe Ferro 55.845 55.85 26 26

27 Co Cobalto 58.93319 58.93 27 27

28 Ni Níquel 58.6934 58.70 28 28

29 Cu Cobre 63.546 63.55 29 29

30 Zn Zinco 65.38 65.38 30 30

31 Ga Gálio 69.723 69.72 31 31

32 Ge Germânio 72.64 72.64 32 32

33 As Arsênio 74.92160 74.92 33 33

34 Se Selênio 78.96 78.96 34 34

35 Br Bromo 79.904 79.90 35 35

36 Kr Criptônio 83.796 83.80 36 36

37 Rb Rubídio 85.4678 85.47 37 37

38 Sr Estrôncio 87.62 87.62 38 38

39 Y Ítrio 88.90585 88.91 39 39

40 Zr Zircônio 91.224 91.22 40 40

41 Nb Nióbio 92.90638 92.91 41 41

42 Mo Molibdênio 95.94 95.94 42 42

43 Tc Técnico 98.906 98.91 43 43

44 Ru Ródio 101.07 101.07 44 44

45 Rh Ródio 101.065 101.07 45 45

46 Pd Paládio 106.42 106.42 46 46

47 Ag Prata 107.8682 107.87 47 47

48 Cd Cádmio 112.414 112.41 48 48

49 In Índio 114.818 114.82 49 49

50 Sn Estanho 118.710 118.71 50 50

51 Sb Antimônio 121.760 121.76 51 51

52 Te Telúrio 127.60 127.60 52 52

53 I Iodo 126.904 126.90 53 53

54 Xe Xenônio 131.29 131.29 54 54

55 Cs Césio 132.905 132.91 55 55

56 Ba Bário 137.327 137.33 56 56

57 La Lantânio 138.905 138.91 57 57

58 Ce Cério 140.116 140.12 58 58

59 Pr Praseodímio 140.907 140.91 59 59

60 Nd Neodímio 144.242 144.24 60 60

61 Pm Promécio 144.91 144.91 61 61

62 Sm Samário 150.36 150.36 62 62

63 Eu Európio 151.964 151.96 63 63

64 Gd Gadolínio 157.25 157.25 64 64

65 Tb Térbio 158.925 158.93 65 65

66 Dy Disprósio 162.50 162.50 66 66

67 Ho Hólio 164.930 164.93 67 67

68 Er Érbio 167.259 167.26 68 68

69 Tm Tulúrio 168.934 168.94 69 69

70 Yb Iúbio 173.054 173.05 70 70

71 Lu Lutécio 174.967 174.97 71 71

72 Hf Háfnio 178.49 178.49 72 72

73 Ta Tântalo 180.948 180.95 73 73

74 W Tungstênio 183.84 183.84 74 74

75 Re Rênio 186.207 186.21 75 75

76 Os Ósmio 193.22 193.22 76 76

77 Ir Írídio 192.22 192.22 77 77

78 Pt Platina 195.084 195.08 78 78

79 Au Ouro 196.967 196.97 79 79

80 Hg Mercúrio 200.59 200.59 80 80

81 Tl Talho 204.383 204.38 81 81

82 Pb Chumbo 207.2 207.2 82 82

83 Bi Bismuto 208.980 208.98 83 83

84 Po Polônio 209 209 84 84

85 At Astatina 209 209 85 85

86 Rn Radônio 222 222 86 86

87 Fr Francium 223 223 87 87

88 Ra Rádio 226 226 88 88

89 Ac Actínio 227 227 89 89

90 Th Tório 232 232 90 90

91 Pa Protactínio 231 231 91 91

92 U Urânio 238 238 92 92

93 Np Neptúlio 237 237 93 93

94 Pu Plutônio 244 244 94 94

95 Am Amélio 243 243 95 95

96 Cm Curcio 247 247 96 96

97 Bk Berquélio 247 247 97 97

98 Cf Califórnia 251 251 98 98

99 Es Esmatônio 252 252 99 99

100 Fm Fermió 257 257 100 100

101 Md Mendelevínio 258 258 101 101

102 No Nóblio 259 259 102 102

103 Lr Lórcio 260 260 103 103

104 Rf Rfório 261 261 104 104

105 Db Dúbnio 262 262 105 105

106 Sg Seabórgio 263 263 106 106

107 Bh Bório 264 264 107 107

108 Hs Hásio 265 265 108 108

109 Mt Meitnério 266 266 109 109

110 Ds Dsímio 267 267 110 110

111 Rg Rógenio 268 268 111 111

112 Cn Copernício 269 269 112 112

113 Uut Unúncio 271 271 113 113

114 Fl Fleróvio 272 272 114 114

115 Uup Unúncio 273 273 115 115

116 Lv Livermório 274 274 116 116

117 Uus Unúncio 275 275 117 117

118 Uuo Unúncio 276 276 118 118

119 Uuq Unúncio 277 277 119 119

120 Uuq Unúncio 278 278 120 120

121 Uuq Unúncio 279 279 121 121

122 Uuq Unúncio 280 280 122 122

123 Uuq Unúncio 281 281 123 123

124 Uuq Unúncio 282 282 124 124

125 Uuq Unúncio 283 283 125 125

126 Uuq Unúncio 284 284 126 126

127 Uuq Unúncio 285 285 127 127

128 Uuq Unúncio 286 286 128 128

129 Uuq Unúncio 287 287 129 129

130 Uuq Unúncio 288 288 130 130

131 Uuq Unúncio 289 289 131 131

132 Uuq Unúncio 290 290 132 132

133 Uuq Unúncio 291 291 133 133

134 Uuq Unúncio 292 292 134 134

135 Uuq Unúncio 293 293 135 135

136 Uuq Unúncio 294 294 136 136

137 Uuq Unúncio 295 295 137 137

138 Uuq Unúncio 296 296 138 138

139 Uuq Unúncio 297 297 139 139

140 Uuq Unúncio 298 298 140 140

141 Uuq Unúncio 299 299 141 141

142 Uuq Unúncio 300 300 142 142

143 Uuq Unúncio 301 301 143 143

144 Uuq Unúncio 302 302 144 144

145 Uuq Unúncio 303 303 145 145

146 Uuq Unúncio 304 304 146 146

147 Uuq Unúncio 305 305 147 147

148 Uuq Unúncio 306 306 148 148

149 Uuq Unúncio 307 307 149 149

150 Uuq Unúncio 308 308 150 150

151 Uuq Unúncio 309 309 151 151

152 Uuq Unúncio 310 310 152 152

153 Uuq Unúncio 311 311 153 153

154 Uuq Unúncio 312 312 154 154

155 Uuq Unúncio 313 313 155 155

156 Uuq Unúncio 314 314 156 156

157 Uuq Unúncio 315 315 157 157

158 Uuq Unúncio 316 316 158 158

159 Uuq Unúncio 317 317 159 159

160 Uuq Unúncio 318 318 160 160

161 Uuq Unúncio 319 319 161 161

162 Uuq Unúncio 320 320 162 162

163 Uuq Unúncio 321 321 163 163

164 Uuq Unúncio 322 322 164 164

165 Uuq Unúncio 323 323 165 165

166 Uuq Unúncio 324 324 166 166

167 Uuq Unúncio 325 325 167 167

168 Uuq Unúncio 326 326 168 168

169 Uuq Unúncio 327 327 169 169

170 Uuq Unúncio 328 328 170 170

171 Uuq Unúncio 329 329 171 171

172 Uuq Unúncio 330 330 172 172

173 Uuq Unúncio 331 331 173 173

174 Uuq Unúncio 332 332 174 174

175 Uuq Unúncio 333 333 175 175

176 Uuq Unúncio 334 334 176 176

177 Uuq Unúncio 335 335 177 177

178 Uuq Unúncio 336 336 178 178

179 Uuq Unúncio 337 337 179 179

180 Uuq Unúncio 338 338 180 180

181 Uuq Unúncio 339 339 181 181

182 Uuq Unúncio 340 340 182 182

183 Uuq Unúncio 341 341 183 183

184 Uuq Unúncio 342 342 184 184

185 Uuq Unúncio 343 343 185 185

186 Uuq Unúncio 344 344 186 186

187 Uuq Unúncio 345 345 187 187

188 Uuq Unúncio 346 346 188 188

189 Uuq Unúncio 347 347 189 189

190 Uuq Unúncio 348 348 190 190

191 Uuq Unúncio 349 349 191 191

192 Uuq Unúncio 350 350 192 192

193 Uuq Unúncio 351 351 193 193

194 Uuq Unúncio 352 352 194 194

195 Uuq Unúncio 353 353 195 195

196 Uuq Unúncio 354 354 196 196

197 Uuq Unúncio 355 355 197 197

198 Uuq Unúncio 356 356 198 198

199 Uuq Unúncio 357 357 199 199

200 Uuq Unúncio 358 358 200 200

201 Uuq Unúncio 359 359 201 201

202 Uuq Unúncio 360 360 202 202

203 Uuq Unúncio 361 361 203 203

204 Uuq Unúncio 362 362 204 204

205 Uuq Unúncio 363 363 205 205

206 Uuq Unúncio 364 364 206 206

207 Uuq Unúncio 365 365 207 207

208 Uuq Unúncio 366 366 208 208

209 Uuq Unúncio 367 367 209 209

210 Uuq Unúncio 368 368 210 210

211 Uuq Unúncio 369 369 211 211

212 Uuq Unúncio 370 370 212 212

213 Uuq Unúncio 371 371 213 213

214 Uuq Unúncio 372 372 214 214

215 Uuq Unúncio 373 373 215 215

216 Uuq Unúncio 374 374 216 216

217 Uuq Unúncio 375 375 217 217

218 Uuq Unúncio 376 376 218 218

219 Uuq Unúncio 377 377 219 219

220 Uuq Unúncio 378 378 220 220

221 Uuq Unúncio 379 379 221 221

222 Uuq Unúncio 380 380 222 222

223 Uuq Unúncio 381 381 223 223

224 Uuq Unúncio 382 382 224 224

225 Uuq Unúncio 383 383 225 225

226 Uuq Unúncio 384 384 226 226

227 Uuq Unúncio 385 385 227 227

228 Uuq Unúncio 386 386 228 228

229 Uuq Unúncio 387 387 229 229

230 Uuq Unúncio 388 388 230 230

231 Uuq Unúncio 389 389 231 231

232 Uuq Unúncio 390 390 232 232

233 Uuq Unúncio 391 391 233 233

234 Uuq Unúncio 392 392 234 234

235 Uuq Unúncio 393 393 235 235

236 Uuq Unúncio 394 394 236 236

237 Uuq Unúncio 395 395 237 237

238 Uuq Unúncio 396 396 238 238

239 Uuq Unúncio 397 397 239 239

240 Uuq Unúncio 398 398 240 240

241 Uuq Unúncio 399 399 241 241

242 Uuq Unúncio 400 400 242 242

243 Uuq Unúncio 401 401 243 243

244 Uuq Unúncio 402 402 244 244

245 Uuq Unúncio 403 403 245 245

246 Uuq Unúncio 404 404 246 246

247 Uuq Unúncio 405 405 247 247

248 Uuq Unúncio 406 406 248 248

249 Uuq Unúncio 407 407 249 249

250 Uuq Unúncio 408 408 250 250

251 Uuq Unúncio 409 409 251 251

252 Uuq Unúncio 410 410 252 252

253 Uuq Unúncio 411 411 253 253

254 Uuq Unúncio 412 412 254 254

255 Uuq Unúncio 413 413 255 255

256 Uuq Unúncio 414 414 256 256

257 Uuq Unúncio 415 415 257 257

258 Uuq Unúncio 416 416 258 258

259 Uuq Unúncio 417 417 259 259

260 Uuq Unúncio 418 418 260 260

261 Uuq Unúncio 419 419 261 261

262 Uuq Unúncio 420 420 262 262

263 Uuq Unúncio 421 421 263 263

264 Uuq Unúncio 422 422 264 264

265 Uuq Unúncio 423 423 265 265

266 Uuq Unúncio 424 424 266 266

267 Uuq Unúncio 425 425 267 267

268 Uuq Unúncio 426 426 268 268

269 Uuq Unúncio 427 427 269 269

270 Uuq Unúncio 428 428 270 270

271 Uuq Unúncio 429 429 271 271

272 Uuq Unúncio 430 430 272 272

273 Uuq Unúncio 431 431 273 273

274 Uuq Unúncio 432 432 274 274

275 Uuq Unúncio 433 433 275 275

276 Uuq Unúncio 434 434 276 276

277 Uuq Unúncio 435 435 277 277

278 Uuq Unúncio 436 436 278 278

279 Uuq Unúncio 437 437 279 279

280 Uuq Unúncio 438 438 280 280

281 Uuq Unúncio 439 439 281 281

282 Uuq Unúncio 440 440 282 282

283 Uuq Unúncio 441 441 283 283

284 Uuq Unúncio 442 442 284 284

285 Uuq Unúncio 443 443 285 285

286 Uuq Unúncio 444 444 286 286

287 Uuq Unúncio 445 445 287 287

288 Uuq Unúncio 446 446 288 288

289 Uuq Unúncio 447 447 289 289

290 Uuq Unúncio 448 448 290 290

291 Uuq Unúncio 449 449 291 291

292 Uuq Unúncio 450 450 292 292

293 Uuq Unúncio 451 451 293 293

294 Uuq Unúncio 452 452 294 294

295 Uuq Unúncio 453 453 295 295

296 Uuq Unúncio 454 454 296 296

297 Uuq Unúncio 455 455 297 297

298 Uuq Unúncio 456 456 298 298

299 Uuq Unúncio 457 457 299 299

300 Uuq Unúncio 458 458 300 300

301 Uuq Unúncio 459 459 301 301

302 Uuq Unúncio 460 460 302 302

303 Uuq Unúncio 461 461 303 303

304 Uuq Unúncio 462 462 304 304

305 Uuq Unúncio 463 463 305 305

306 Uuq Unúncio 464 464 306 306

307 Uuq Unúncio 465 465 307 307

308 Uuq Unúncio 466 466 308 308

309 Uuq Unúncio 467 467 309 309

310 Uuq Unúncio 468 468 310 310

311 Uuq Unúncio 469 469 311 311

312 Uuq Unúncio 470 470 312 312

313 Uuq Unúncio 471 471 313 313

314 Uuq Unúncio 472 472 314 314

315 Uuq Unúncio 473 473 315 315

316 Uuq Unúncio 474 474 316 316

317 Uuq Unúncio 475 475 317 317

318 Uuq Unúncio 476 476 318 318

319 Uuq Unúncio 477 477 319 319

320 Uuq Unúncio 478 478 320 320

321 Uuq Unúncio 479 479 321 321

322 Uuq Unúncio 480 480 322 322

323 Uuq Unúncio 481 481 323 323

324 Uuq Unúncio 482 482 324 324

325 Uuq Unúncio 483 483 325 325

326 Uuq Unúncio 484 484 326 326

327 Uuq Unúncio 485 485 327 327

328 Uuq Unúncio 486 486 328 328

329 Uuq Unúncio 487 487 329 329

330 Uuq Unúncio 488 488 330 330

331 Uuq Unúncio 489 489 331 331

332 Uuq Unúncio 490 490 332 332

333 Uuq Unúncio 491 491 333 333

334 Uuq Unúncio 492 492 334 334

335 Uuq Unúncio 493 493 335 335

336 Uuq Unúncio 494 494 336 336

337 Uuq Unúncio 495 495 337 337

338 Uuq Unúncio 496 496 338 338

339 Uuq Unúncio 497 497 339 339

340 Uuq Unúncio 498 498 340 340

341 Uuq Unúncio 499 499 341 341

342 Uuq Unúncio 500 500 342 342

343 Uuq Unúncio 501 501 343 343

344 Uuq Unúncio 502 502 344 344

345 Uuq Unúncio 503 503 345 345

346 Uuq Unúncio 504 504 346 346

347 Uuq Unúncio 505 505 347 347

348 Uuq Unúncio 506 506 348 348

349 Uuq Unúncio 507 507 349 349

350 Uuq Unúncio 508 508 350 350

351 Uuq Unúncio 509 509 351 351

352 Uuq Unúncio 510 510 352 352

353 Uuq Unúncio 511 511 353 353

354 Uuq Unúncio 512 512 354 354

355 Uuq Unúncio 513 513 355 355

356 Uuq Unúncio 514 514 356 356

357 Uuq Unúncio 515 515 357 357

358 Uuq Unúncio 516 516 358 358

359 Uuq Unúncio 517 517 359 359

360 Uuq Unúncio 518 518 360 360

361 Uuq Unúncio 519 519 361 361

362 Uuq Unúncio 520 520 362 362

363 Uuq Unúncio 521 521 363 363

364 Uuq Unúncio 522 522 364 364

365 Uuq Unúncio 523 523 365 365

366 Uuq Unúncio 524 524 366 366

367 Uuq Unúncio 525 525 367 367

368 Uuq Unúncio 526 526 368 368

369 Uuq Unúncio 527 527 369 369

370 Uuq Unúncio 528 528 370 370

371 Uuq Unúncio 529 529 371 371

372 Uuq Unúncio 530 530 372 372

373 Uuq Unúncio 531 531 373 373

374 Uuq Unúncio 532 532 374 374

375 Uuq Unúncio 533 533 375 375

376 Uuq Unúncio 534 534 376 376

377 Uuq Unúncio 535 535 377 377

378 Uuq Unúncio 536 536 378 378

379 Uuq Unúncio 537 537 379 379

380 Uuq Unúncio 538 538 380 380

381 Uuq Unúncio 539 539 381 381

382 Uuq Unúncio 540 540 382 382

383 Uuq Unúncio 541 541 383 383

384 Uu



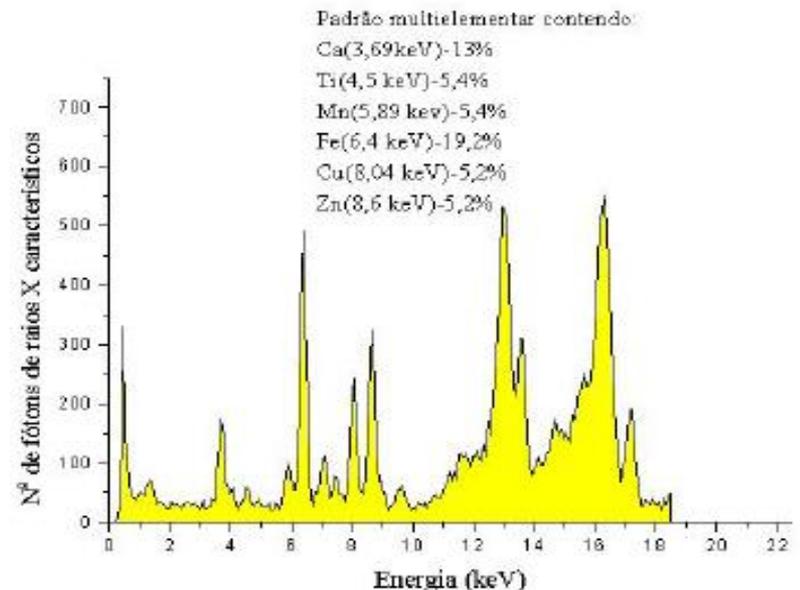
Análise de elementos

- **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 (λ) 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)**

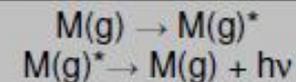
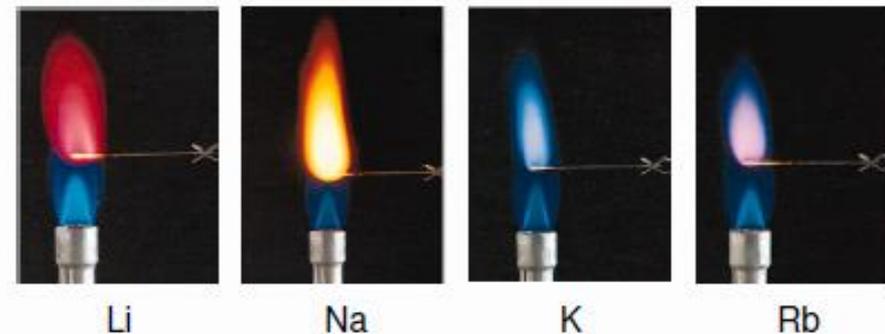
Durante a execução da análise a amostra solubilizada é aspirada na forma de pequenas gotas para uma chama ou forno. Pelo aumento da temperatura ocorre uma sequência de reações, iniciando com a evaporação do solvente, o material da amostra que estava dissolvido passa para a forma de átomos, os quais absorvem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

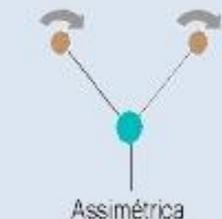
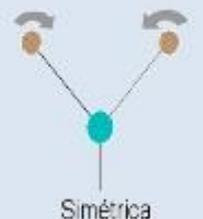
Deformações Axiais



- **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

$$3N - 5$$

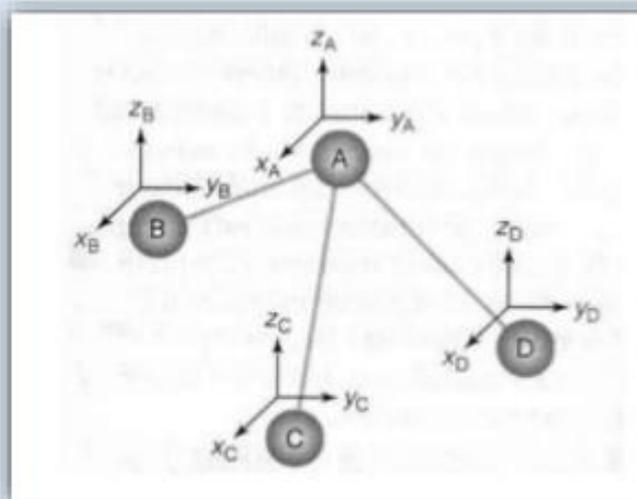


Figura 2: Molécula com N átomos.
Fonte: GUIMARAES, 2011

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



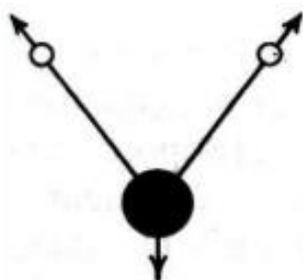
Análise de moléculas

- Espectroscopia no Infravermelho (IV)

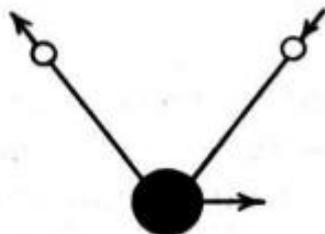
Vibrações moleculares

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

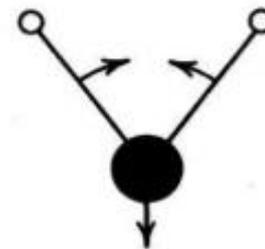
$$3(3) - 6 = 3$$



Deformação axial
simétrica (ν_s OH)
 3.652 cm^{-1}



Deformação axial
assimétrica (ν_{as} OH)
 3.756 cm^{-1}



Deformação angular
simétrica no plano (δ_s HOH)
 1.596 cm^{-1}



Análise de moléculas

- **Espectroscopia no Infravermelho (IV)**

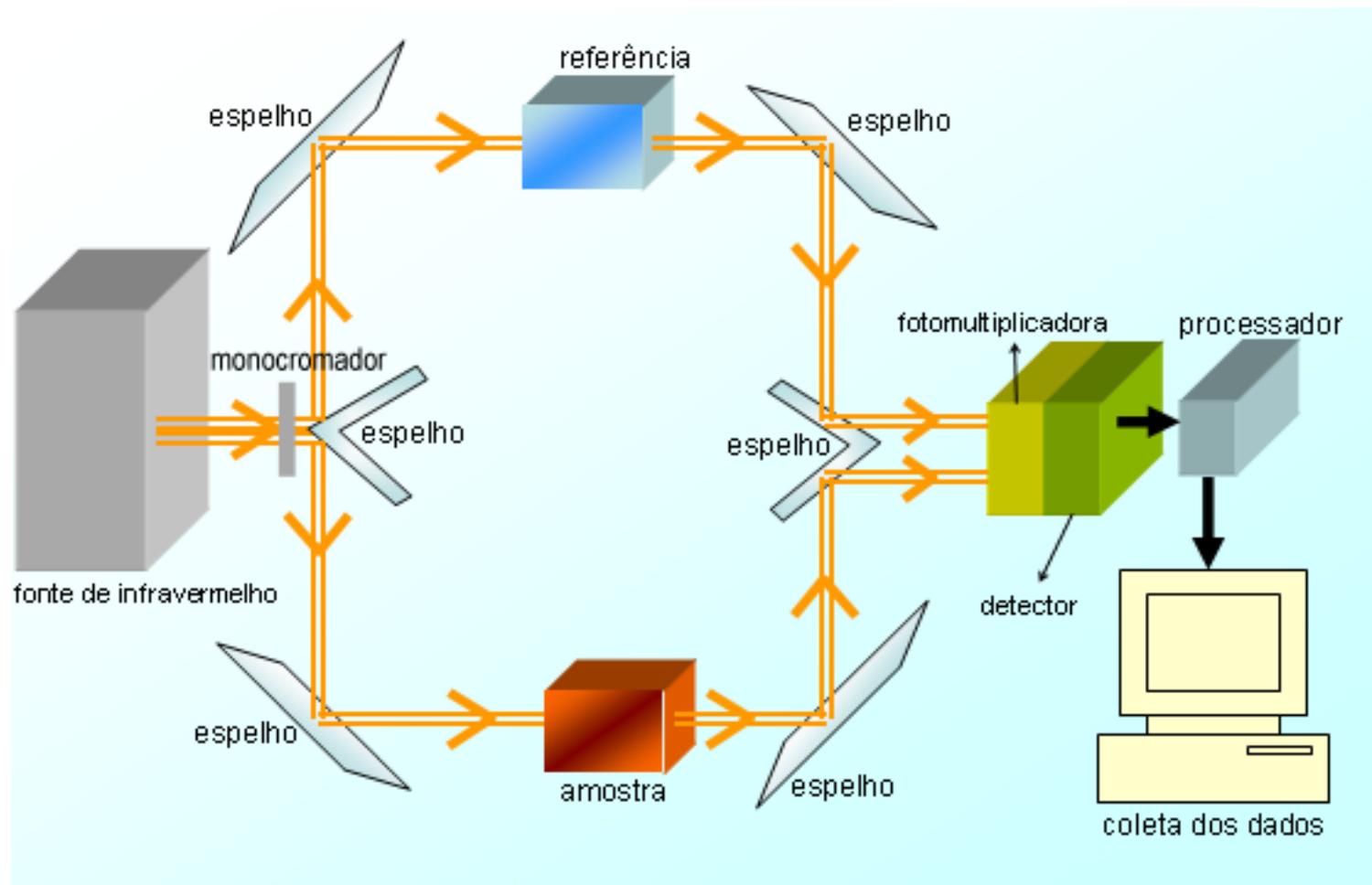
A espectroscopia no infravermelho (IV) é um tipo de espectroscopia de absorção, em que a energia absorvida se encontra na região do infravermelho do espectro eletromagnético.

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.

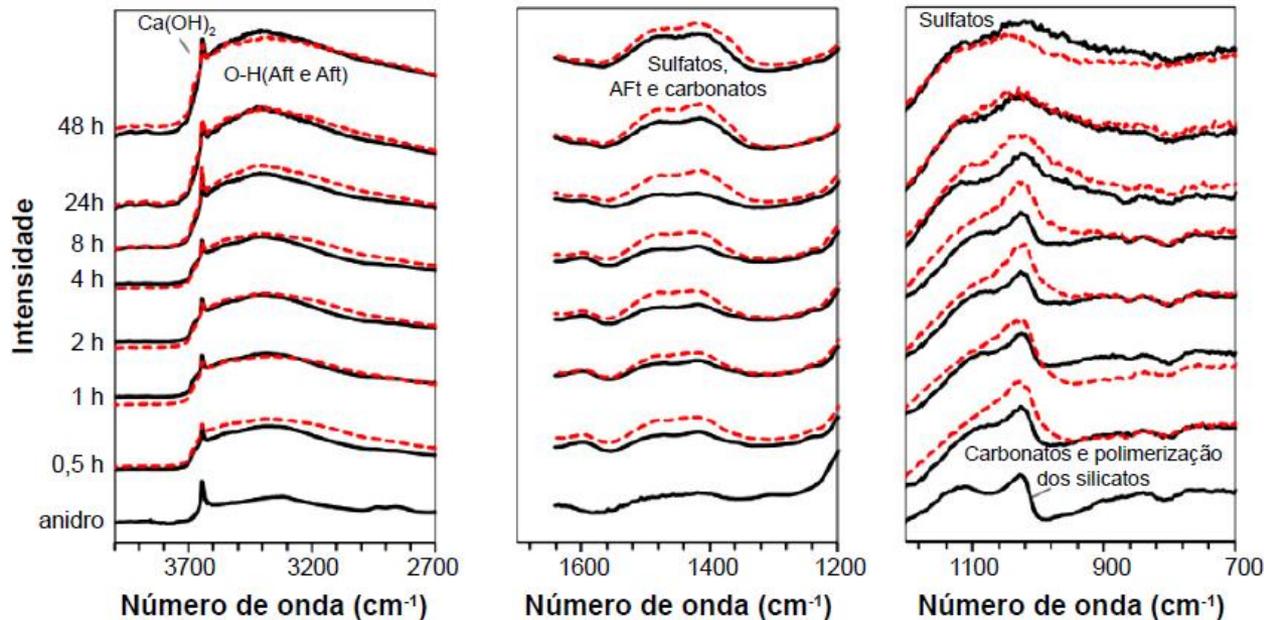


Figura 7: Ampliação das regiões do espectro de infravermelho para ilustração do impacto do uso do resíduo de bauxita na hidratação.
[Figure 7: Enlarged IR spectral regions for illustration of the effect of using bauxite residue during hydration reaction.]



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,

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

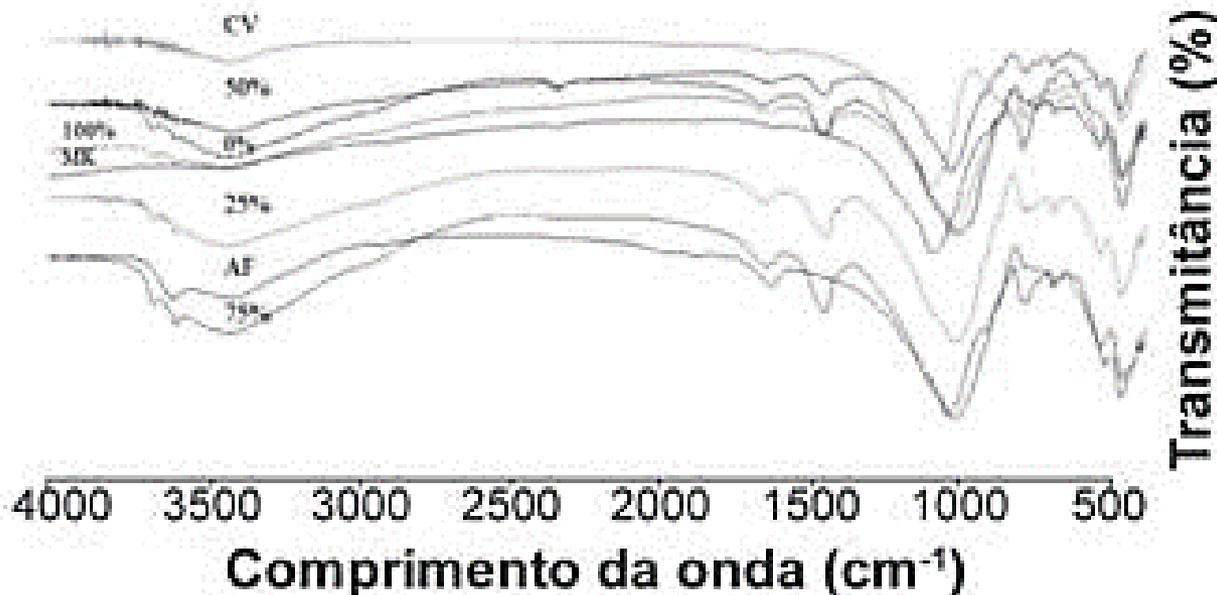
Nesta técnica a radiação incidente passa através do filme e é refletido pela superfície refletora onde o filme está depositado. Desta forma as absorções são mais definidas e a razão sinal/ruído aumenta, uma vez que o caminho percorrido pelo feixe é duplicado.



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 - cm^{-1}).

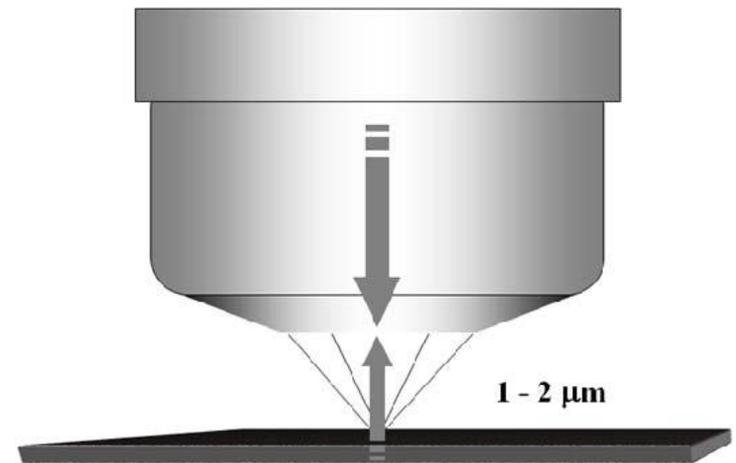


Análise de moléculas

- 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.

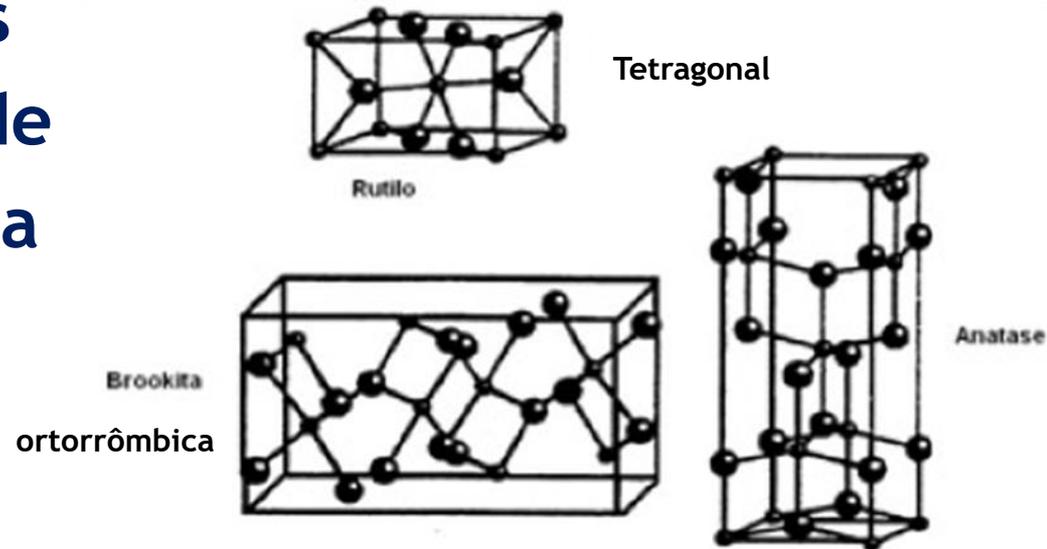


Figura 7: Disposição geométrica das estruturas cristalinas: rutilo, anatase e brookita. Fonte: [37].

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



Análise de moléculas

- **Espectroscopia Raman**

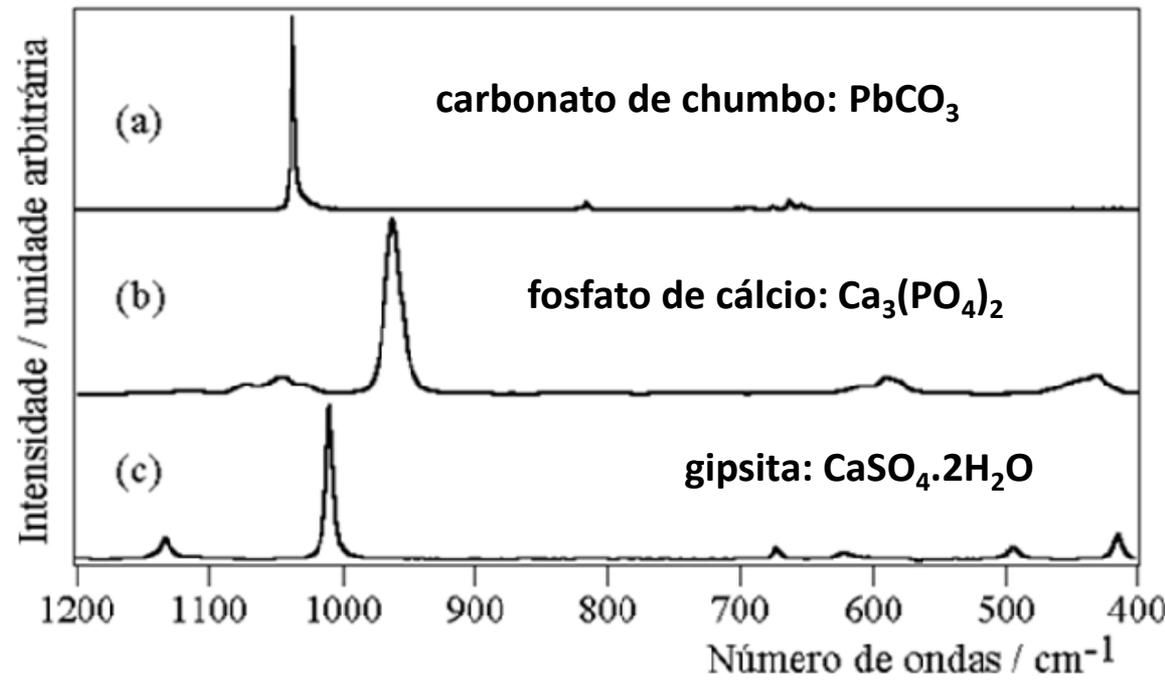
Quando não há somente um tipo de vibração (espécies químicas complexas), a radiação espalhada inelasticamente é constituída por um número muito grande de diferentes frequências (ou componentes espectrais) as quais precisam ser separadas e ter sua intensidade medida para completa identificação.



Análise de moléculas

- **Espectroscopia Raman**

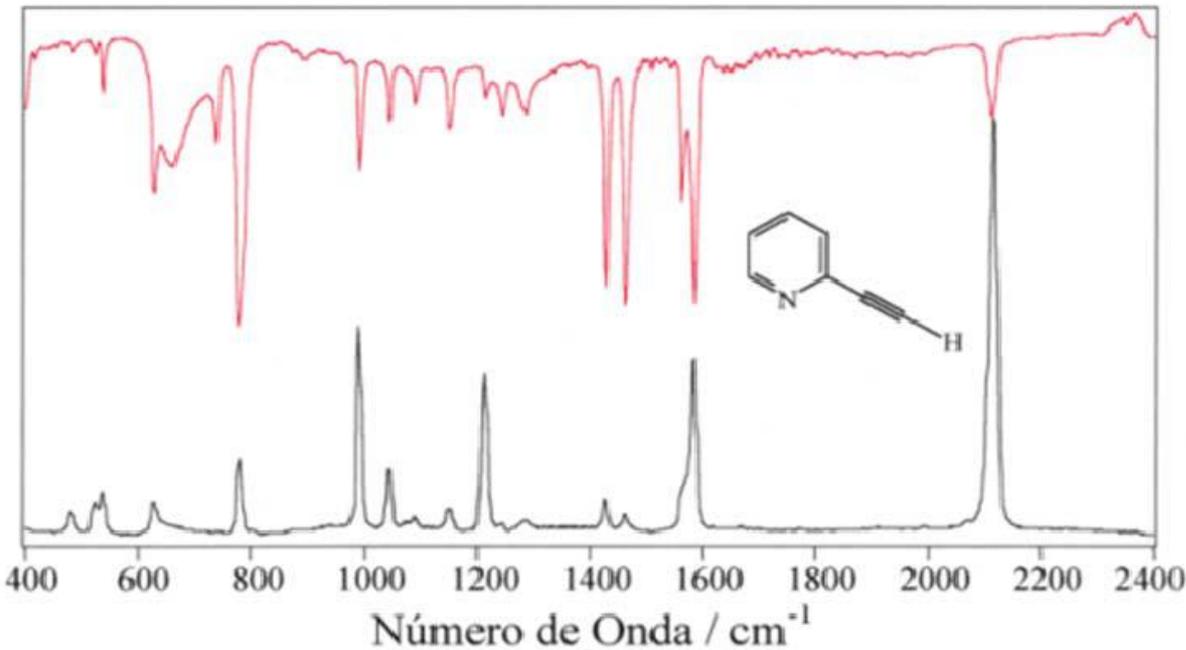
O gráfico que representa a intensidade da radiação espalhada em função de sua energia é chamado de espectro Raman.





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

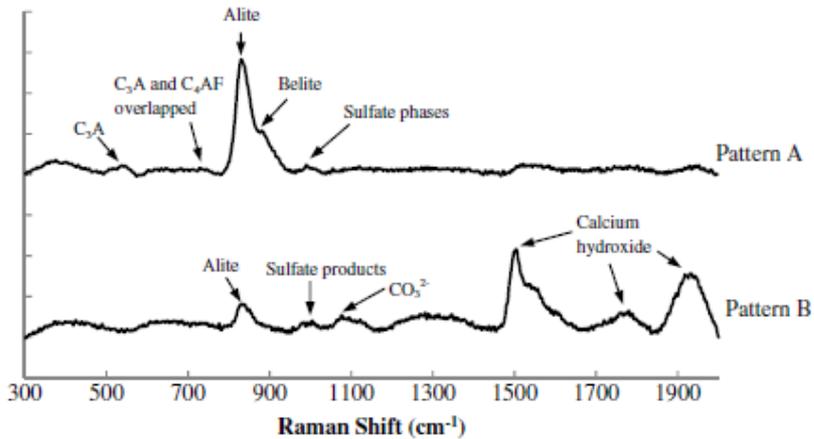


Fig. 3. Raman Pattern A for portland cement and Pattern B for cement paste with a w/c ratio of 0.40 hydrating for 20 min

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

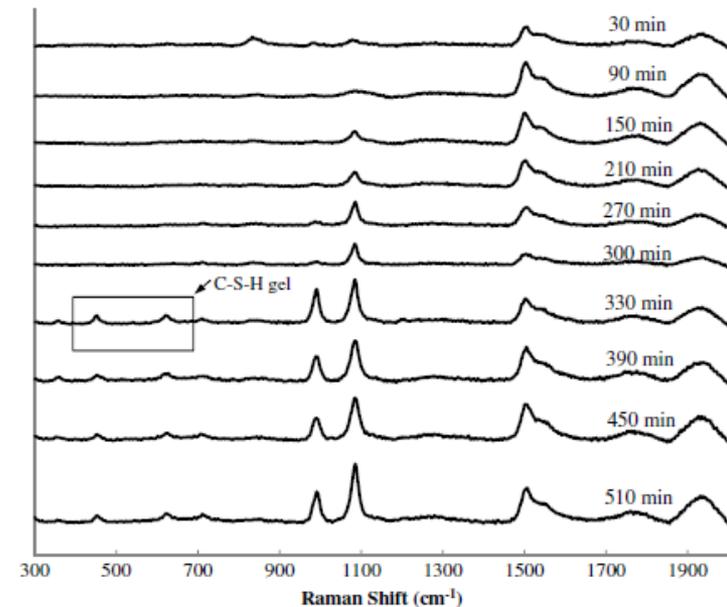


Fig. 5. Spectra of cement paste with a w/c of 0.60 hydrated with curing time from 30 to 510 min



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: ^4He (2p, 2n)

^{12}C (6p, 6n)

^{16}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}C (6p, 7n)

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

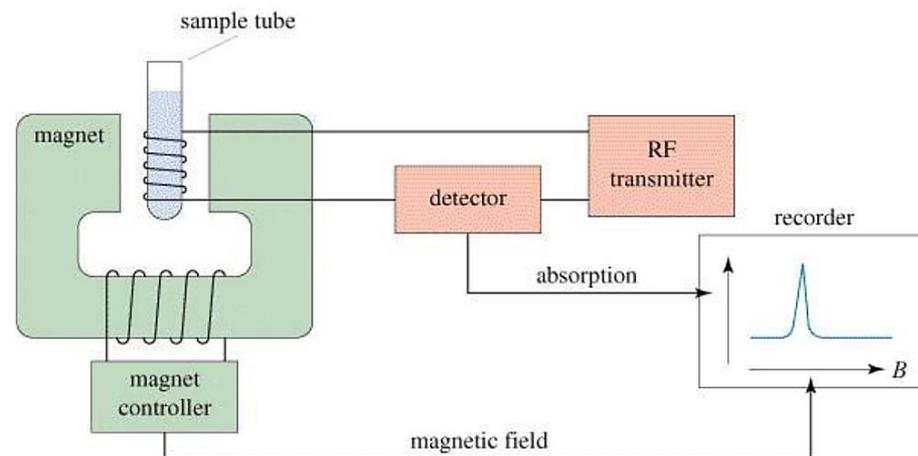
^{29}Si (14p, 15n)



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}Al e ^{29}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)

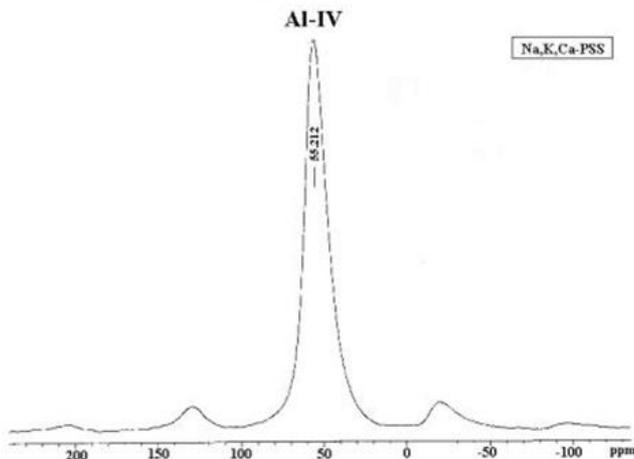
Dentre elas, a ressonância magnética nuclear com rotação do ângulo mágico RMN-MAS (do inglês *Magic Angle Spinning*) é uma das ferramentas mais empregadas para estudar materiais “desordenados” ou “mal-ordenados” tais como géis, colóides e sistemas policristalinos ou altamente dispersos.



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.



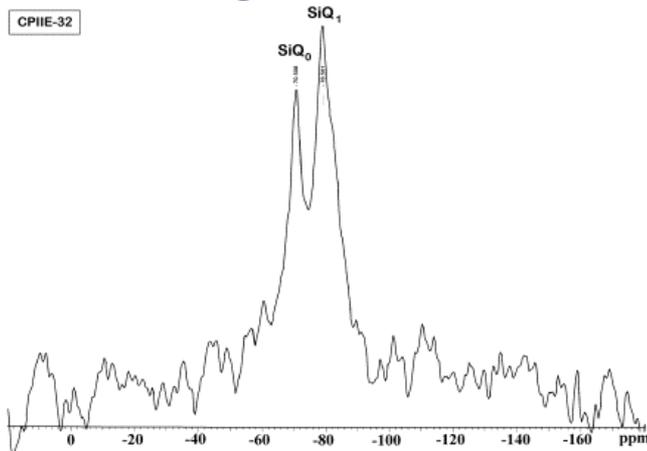
O espectro ^{27}Al RMN - MAS revelou um único acoplamento químico em cerca de 55 ppm a partir do padrão empregado, indicando que o alumínio no cimento PSS é do tipo $\text{AlO}_4(4\text{Si})$, apresentando coordenação tetraédrica em relação ao oxigênio



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}Si RMN - MAS apresentou acoplamento químico a cerca de 58 ppm correspondente ao $\text{AlQ}_4(4\text{Si})$, (tetraedro AlO_4) e um outro acoplamento químico a cerca de 8,5 ppm, correspondente ao alumínio octaédrico, em número de coordenação VI (AlO_6)



Referências (extras)

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	Au	48	Hg	49	Tl	50	Pb	51	Bi	52	Po	53	At	54	Rn	55	Cs	56	Ba	57	La	58	Ce	59	Pr	60	Nd	61	Pm	62	Sm	63	Eu	64	Gd	65	Tb	66	Dy	67	Ho	68	Er	69	Tm	70	Yb	71	Lu	72	Hf	73	Ta	74	W	75	Re	76	Os	77	Ir	78	Pt	79	Au	80	Hg	81	Tl	82	Pb	83	Bi	84	Po	85	At	86	Rn	87	Fr	88	Ra	89	Ac	90	Th	91	Pa	92	U	93	Np	94	Pu	95	Am	96	Cm	97	Bk	98	Cf	99	Es	100	Fm	101	Mendelevium	102	Nobelium	103	Lawrencium	104	Rutherfordium	105	Dubnium	106	Seaborgium	107	Bohrium	108	Hassium	109	Mt	110	Ds	111	Rg	112	Cn	113	Nh	114	Fl	115	Mc	116	Lv	117	Ts	118	Og

