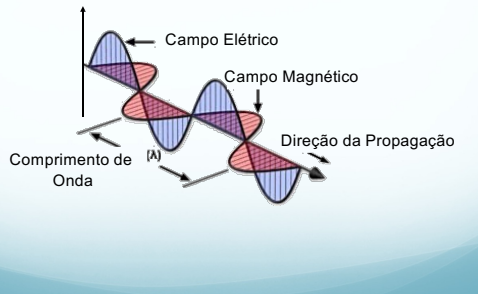


Análise Instrumental - Espectrofotometria



Radiação Eletromagnética



1

Análise Instrumental - Espectrofotometria



Radiação Eletromagnética

Espectro Eletromagnético

TIPOS DE RADIAÇÃO	rádio	micro-ondas	Infravermelho	visível	ultravioleta	raios x	raios gama
COMPRIMENTO DE ONDA	10^3 m	10^{-2} m	10^{-6} m	0.5×10^{-6} m	10^{-8} m	10^{-10} m	10^{-12} m
ESCALA APROXIMADA DO COMPRIMENTO DE ONDA							
	edifícios humanos	abelhas	ponta da agulha	protozoários	moléculas	átomos	núcleo atômico
FREQUÊNCIA (Hz)	10^4	10^8	10^{12}	10^{15}	10^{16}	10^{18}	10^{20}

2

Análise Instrumental - Espectrofotometria

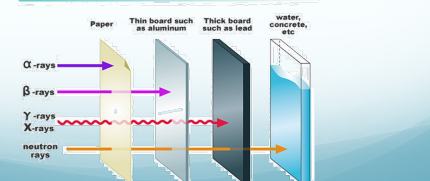


Radiação Eletromagnética

Raios Gama γ - 10^{-11} a 10^{-15} m

- Tem capacidade de ionizar
- Torna o ar e condutor de corrente elétrica.
- Tem um poder de penetração muito grande
- Choca-se com as moléculas das substâncias que atravessa.
- São gerados no núcleo atômico.

Radiation types and the degree of penetration



3

Análise Instrumental - Espectrofotometria



Radiação Eletromagnética

Raios X – 10^{-8} a 10^{-11} m

- Atravessam o corpo humano
- Atravessam os tecidos
- Absorvidos pelos ossos
- Ferramenta de diagnóstico e terapia
- Provoca a iluminação de certos sais minerais
- São capazes de impressionar chapas fotográficas
- São gerados na eletrosfera



4

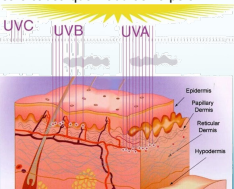
Análise Instrumental - Espectrofotometria



Radiação Eletromagnética

Raios Ultravioleta – 10^{-7} a 10^{-8} m

- Produzida por descargas elétricas em tubos de gás.
- Cerca de 5% da energia enviada pelo Sol
- Maior parte é filtrada pelo O_3 e O_2 na estratosfera
- Aplicações médicas: germicidas, raquitismo, pele e enriquecimento de ovos e leite com vitamina D.
- Dividida em três classes: UV-A, UV-B e UV-C.
- As mais curtas são as mais nocivas aos organismos vivos.
- UV-A é a mais perigosa e causa queimaduras na pele.



5

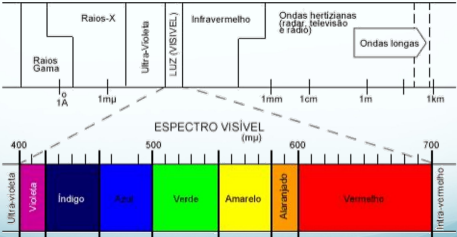
Análise Instrumental - Espectrofotometria



Radiação Eletromagnética

Raios Visível – 400 a 700 nm

- Ser humano enxerga faixa muito estreita



6

Análise Instrumental - Espectrofotometria



Radiação Eletromagnética

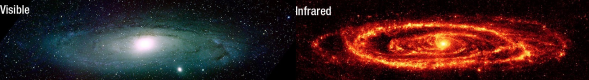
Raios Infravermelho – 10^{-3} a 10^{-5} m

- Emitida por corpos aquecidos.
- Aplicações: aquecimento, tratamento de doenças de pele e dos músculos, para a obtenção de fotografias infravermelhas de objetos distantes, encobertos pela atmosfera, com maior precisão,
- Utilizada por astrônomos para observar estrelas e nebulosas que não são visíveis com a luz normal
- Visão noturna
- Absorção por ligações químicas

Andrômeda

Visible

Infrared



7

Análise Instrumental - Espectrofotometria



Radiação Eletromagnética

Micro-ondas – 10^{-1} a 10^{-3} m

- Transmissão em rádio e televisão
- Uso em radares, meteorologia, comunicações via satélite, medições via satélite, medição de distâncias, pesquisa das propriedades da matéria
- Cozimento de alimentos – vibração O-H
- Abertura de amostras



8

Análise Instrumental - Espectrofotometria



Radiação Eletromagnética

Ondas de Rádio – 10^3 a 10^{-1} m

- A ionosfera reflete as ondas de rádio
- Não interage com o corpo humano.



9

3

Análise Instrumental - Espectrofotometria

 **Radiação Eletromagnética**

Radiação Não Ionizante

- Radiações de baixa frequência: luz visível, infravermelho, micro-ondas, frequência de rádio, radar, ondas curtas e ultra frequências (celular)
- Não interagem com os átomos
- Podem interagir nas ligações químicas
- Micro-ondas, podem causar queimaduras e possíveis danos ao sistema reprodutor.
- Campos eletromagnéticos, como os criados pela corrente elétrica alternada a 60 Hz, também produzem radiações não ionizantes.

10

Análise Instrumental - Espectrofotometria

 **Radiação Eletromagnética**

Radiação Ionizante



- Perigosas e de alta frequência: raios X, γ e radiação α
- Quando uma substância ionizável é atingida por esses raios, ela se torna carregada eletricamente
- Quando a ionização acontece dentro de uma célula viva, sua estrutura química pode ser modificada
- A exposição à radiação ionizante pode danificar células e afetar o material genético (DNA), causando doenças graves, levando até à morte.

11

Análise Instrumental - Espectrofotometria

 **Radiação Eletromagnética**

Comportamento da Radiação

- Transmissão
- Refração
- Reflexão
- Espalhamento
- Polarização
- Efeito Fotoelétrico
- Absorção
- Emissão



12

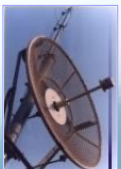
Análise Instrumental - Espectrofotometria



Radiação Eletromagnética

Transmissão

- A velocidade de propagação da radiação através de uma substância transparente é menor que no vácuo e depende da concentração de átomos, íons ou moléculas do meio.
- A radiação pode interagir com a matéria, esta interação pode ser atribuída à periódica polarização de espécies moleculares e atômicas.



13

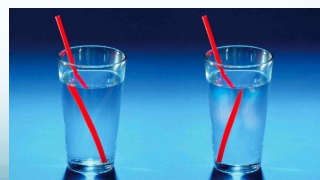
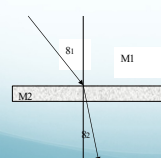
Análise Instrumental - Espectrofotometria



Radiação Eletromagnética

Refração

- Quando a radiação atravessa uma interface, entre dois meios transparentes de diferentes densidade, ocorre uma mudança de direção da radiação – refração.
- A refração de um feixe é observada como consequência da diferença de velocidade da radiação nos dois meios de densidades diferentes.



14

Análise Instrumental - Espectrofotometria



Radiação Eletromagnética

Reflexão

- Quando a radiação atravessa a interface entre dois meios que diferem de índice de refração
- A fração de radiação refletida torna-se maior com o aumento das diferenças de índice de refração.



Sergio Machado Corrê

15

Análise Instrumental - Espectrofotometria

Radiação Eletromagnética
Espalhamento

- Pequena fração de radiação é transmitida por todos os ângulos a partir do caminho original.
- A intensidade de espalhamento de radiação aumenta com o tamanho da partícula.
- Partículas < 1 nm: Espalhamento Rayleigh
- Partículas coloidais: Efeito Tyndall.
- Espalhamento Raman: parte da radiação espalhada sofre trocas de frequências quantizadas, estas trocas são o resultado de transições de níveis de energia vibracional.



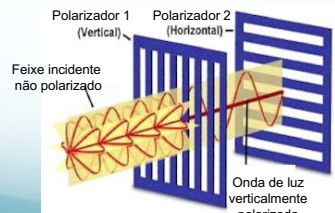


16

Análise Instrumental - Espectrofotometria

Radiação Eletromagnética
Polarização

- Polarizar a radiação eletromagnética em um plano, a partir de uma fonte de energia radiante.
- Eliminar demais planos

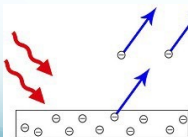
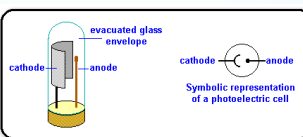


17

Análise Instrumental - Espectrofotometria

Radiação Eletromagnética
Efeito Fotoelétrico

- Quando a luz é focada no ânodo e baixo potencial negativo aplicado, a foto-corrente é diretamente proporcional a intensidade da radiação incidente.
- A promoção de elétrons depende da frequência da radiação incidente.

18

Análise Instrumental - Espectrofotometria



Radiação Eletromagnética

Absorção

• Átomos, íons e moléculas podem existir somente em certos estados discretos de energia

• Quando absorvem ou emitem energia, fazendo a transição de um estado de energia para um segundo, a frequência ϖ ou comprimento de onda λ da radiação está relacionado com a diferença de energia entre os estados pela equação:

$$E_1 - E_0 = h\varpi = \frac{h \cdot C}{\lambda}$$

onde:

E_1 – Energia do estado 1

E_0 – Energia do estado fundamental

h – Constante de Planck $6,6 \times 10^{-34}$ J.s

ϖ - frequência s^{-1} ou Hz

λ - comprimento de onda

c – velocidade da luz 3×10^8 m s^{-1}

CBN 92,5 MHz (FM)

$$\lambda_{CBN} = \frac{c}{\varpi} = \frac{3 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}}{92,5 \times 10^6 \text{ s}^{-1}} = 3,24 \text{ m}$$

19

Análise Instrumental - Espectrofotometria



Radiação Eletromagnética

Absorção

Na Absorção Molecular o processo é mais complexo por causa do número de estados de energia das moléculas poliatômicas:

$$E_{total} = E_{eletrônica} + E_{vibracional} + E_{rotacional}$$

E_{total} - Energia total da molécula

$E_{eletrônica}$ - Energia eletrônica das moléculas que resulta dos estados de energias de ligação

$E_{vibracional}$ - Vibração interatômicas em espécies moleculares

$E_{rotacional}$ - Rotações das moléculas

20

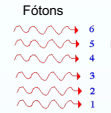
Análise Instrumental - Espectrofotometria



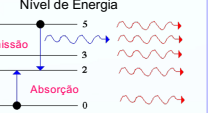
Radiação Eletromagnética

Absorção / Emissão

Fótons



Nível de Energia



Espectro antes



Espectro depois



Comprimento de onda

1 2 3 4 5 6

21

7

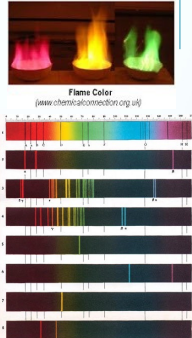
Análise Instrumental - Espectrofotometria



Radiação Eletromagnética

Emissão

- Quando uma espécie troca o seu estado, ela absorve ou emite uma quantidade de energia exatamente igual a diferença de energia entre os estados.
- Como esta diferença de energia é única para cada espécie; um estado de frequência de radiação absorvida caracteriza os constituintes da amostra de matéria.



22

Análise Instrumental - Espectrofotometria



Tipos de Espectrometria

- Molecular**
 - UV-VIS
 - IV
 - Luminescência (fluorescência, fosforescência, quimiluminescência)
 - RAMAN
 - RMN
 - Massas (CG)
- Atômica**
 - Absorção
 - Emissão
 - Fluorescência (CL - HPLC)
 - Massas
 - Raios X (Difração DRF e Fluorescência XRF)

Muito Usado

Bem Usado

Menos Usado

23

Análise Instrumental - Espectrofotometria

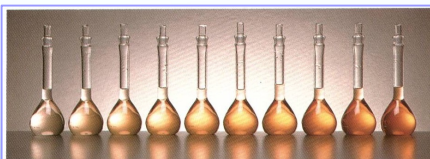


Espectrofotometria de Absorção Molecular

Lei de Lambert - Beer

$$A = E.b.C$$

A - absorvância (não é absorbância)
E(A) - absortividade (depende da molécula e do A)
b - caminho ótico
C - concentração



24

Análise Instrumental - Espectrofotometria

Espectrofotometria de Absorção Molecular

Lei de Lambert - Beer

- Absorvância: grandeza extensiva
- É a soma das absorvâncias individuais para um mesmo λ

$$A_T = \sum_{i=1}^{nc} A_i$$

25

Análise Instrumental - Espectrofotometria

Espectrofotometria de Absorção Molecular

Lei de Lambert - Beer

- Válida para radiação monocromática
- Válida para soluções diluídas ($< 0,01 \text{ mol L}^{-1}$)
- Soluções concentradas: interações moleculares

26

Análise Instrumental - Espectrofotometria

Espectrofotometria de Absorção Molecular

Instrumentação

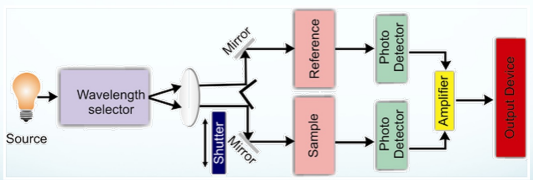
27

Análise Instrumental - Espectrofotometria



Espectrofotometria de Absorção Molecular

Instrumentação



28

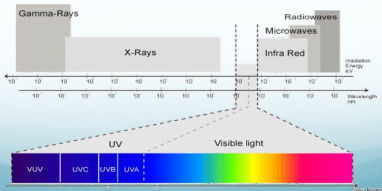
Análise Instrumental - Espectrofotometria



Espectrofotometria de Absorção Molecular

Região UV-VIS

- Absorção molecular UV-VIS depende da estrutura eletrônica da molécula.
- Absorção de energia é quantizada
- Passagem dos elétrons para orbitais do estado fundamental para orbitais de estado excitado.



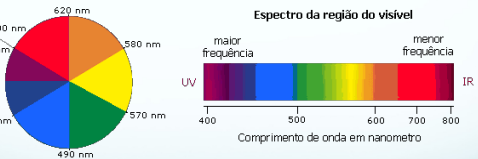
29

Análise Instrumental - Espectrofotometria

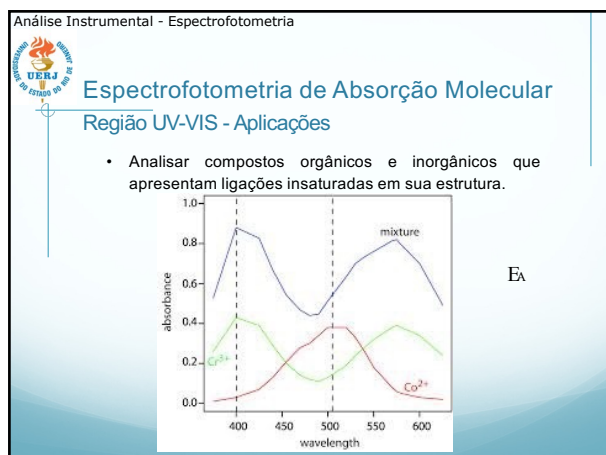


Espectrofotometria de Absorção Molecular

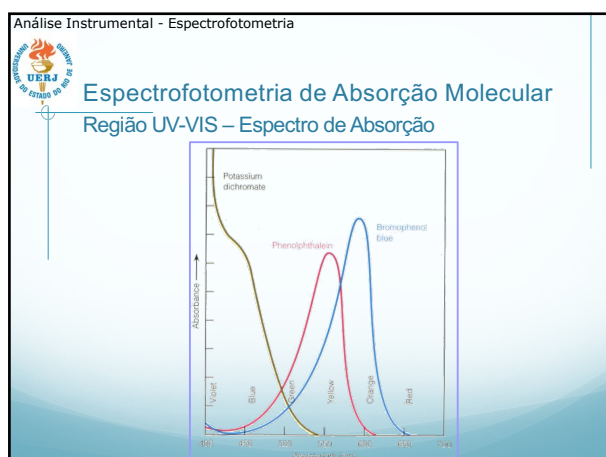
Região Visível



30



31



32

Análise Instrumental - Espectrofotometria

Espectrofotometria de Absorção Molecular
Região UV-VIS – Grupos Cromóforos

Cromóforo	Estrutura	λ_{max} (nm)	ϵ_{max}
Alceno	$R_1CH_2CH_2R_2$	177	13000
Alcino	R_1CHCHR_2	178	10000
Cetona	R_1COR_2	186	1000
Aldeído	R_1CHO	180	10000
Ác. Carboxílico	$RCOOH$	293	41
Amida	$RCONH_2$	204	60
Azo	R_1NNR_2	214	5
Nitro	RNO_2	339	22

33

Análise Instrumental - Espectrofotometria

Espectrofotometria de Absorção Molecular
Região UV-VIS – Substâncias Coloridas

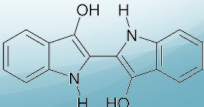
Inorgânicas



Orgânicas



Índigo Blue



34

Análise Instrumental - Espectrofotometria

Espectrofotometria de Absorção Molecular
Região UV-VIS – Preparo da Amostra

Cubetas



+ espessas amostras diluídas

+ comum 1 cm espessura 5 cm altura

pouca amostra

Cubeta em fluxo Acompanhamento de processo

FIA – flow injection analysis

35

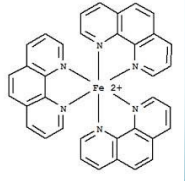
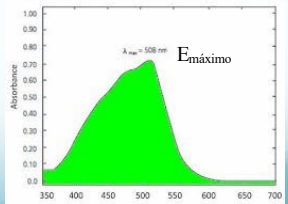
Análise Instrumental - Espectrofotometria

Espectrofotometria de Absorção Molecular
Região UV-VIS – Análise Quantitativa

⇒ Espécie a ser analisada deve absorver luz em $\lambda_{\text{máx}}$ UV-VIS

⇒ A de absorção deve ser diferenciado de outras substâncias presentes na amostra

⇒ Ex: Análise de Fe^{2+} (incolor) em amostra de concentração desconhecida usando o-fenantrolina

36

Análise Instrumental - Espectrofotometria

Espectrofotometria de Absorção Molecular
Região UV-VIS – Análise Quantitativa

Etapas

1. Preparo da amostra
2. Preparo do branco: contém todos os reagentes adicionados na amostra menos o analito
3. Preparo dos padrões
4. Leitura do branco, dos padrões e da amostra no mesmo λ
5. Montagem da curva de calibração
6. Interpolação da concentração da amostra

37

Análise Instrumental - Espectrofotometria

Espectrofotometria de Absorção Molecular
Região Infravermelho

- Os espectros de IV são resultado da vibração e rotação das ligações
- Abaixo de 4000 cm^{-1} a energia provoca alterações vibracionais
- Também provoca alterações na rotações das ligações químicas

38

Análise Instrumental - Espectrofotometria

Espectrofotometria de Absorção Molecular
Região Infravermelho

39

Análise Instrumental - Espectrofotometria

Espectrofotometria de Absorção Molecular
Região Infravermelho - Objetivos

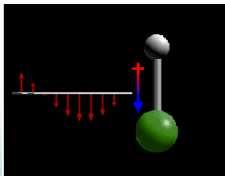
- Análise qualitativa a semi-quantitativa
- Identificação de grupos funcionais
- Cada grupo funcional tem A característico
- Espectrograma de IV (frequência x intensidade)

40

Análise Instrumental - Espectrofotometria

Espectrofotometria de Absorção Molecular
Região Infravermelho

Só existem transições com moléculas que apresentam momento dipolo.



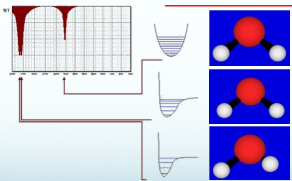
HCl

41

Análise Instrumental - Espectrofotometria

Espectrofotometria de Absorção Molecular
Região Infravermelho

A vibração molecular gera um padrão no espectro.



Estiramento simétrico

Deformação angular

Estiramento assimétrico

42

Análise Instrumental - Espectrofotometria

Espectrofotometria de Absorção Molecular
Região Infravermelho

Vibração Fundamental

43

Análise Instrumental - Espectrofotometria

Espectrofotometria de Absorção Molecular
Região Infravermelho

Banda de Sobre-tom

44

Análise Instrumental - Espectrofotometria

Espectrofotometria de Absorção Molecular
Região Infravermelho – Espectros IV

- O espectro deve ter resolução adequada
- O espectro deve ter boa intensidade
- O composto deve estar praticamente puro
- O espectrômetro deve ser calibrado contra padrões
- Calibrações confiáveis são feitas com poliestireno
- O método de manipulação deve ser identificado.

45

Análise Instrumental - Espectrofotometria



Espectrofotometria de Absorção Molecular

Região Infravermelho – Ligações Importantes

Ligação	Tipo de composto	Número de onda, cm ⁻¹	Intensidade
C-H	Alcanos	2850-2970	Forte
C-H	Alcenos (H da dupla)	1340-1470	Forte
C-H	Alcenos (H da dupla)	3010-3095	Média
C-H	Alcinos (H da tripla)	675-995	Forte
C-H	Alcinos (H da tripla)	3300	Forte
C-H	Anel aromático	3010-3100	Média
O-H	Alcoois e fenóis	690-900	Forte
O-H	Ácidos carboxílicos	3590-3650	Variável
N-H	Aminas e amidas	3500-3650	Variável
C=C (Dupla ligação)	Alcenos	1610-1680	Variável
C=C (Dupla ligação)	Anéis aromáticos	1500-1600	Variável
C≡C (Tripla ligação)	Alcinos	2100-2260	Variável
C-N	Aminas e amidas	1180-1360	Forte
C≡N	Nitrilas	2210-2280	Forte
C-O	Alcoois, éteres, ácidos carboxílicos e ésteres	1050-1300	Forte
C=O (Carbonila)	Aldeídos, cetonas, éteres e ácidos carboxílicos	1690-1760	Forte
-NO ₂	Nitro compostos	1500-1570	Forte
		1300-1370	Forte

$k = n^2 v / \lambda$

46

Análise Instrumental - Espectrofotometria



Espectrofotometria de Absorção Molecular

Região Infravermelho

Programa IR Tutor

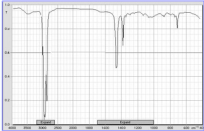
47

Análise Instrumental - Espectrofotometria

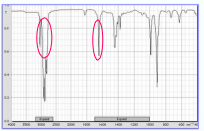


Espectrofotometria de Absorção Molecular

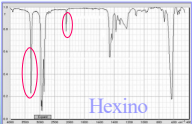
Região Infravermelho - Espectros



Hexano

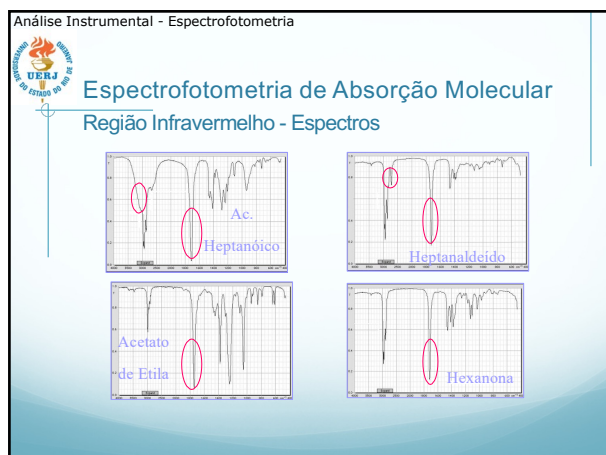


Hexeno



Hexino

48



49



50

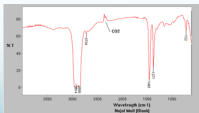


51

Análise Instrumental - Espectrofotometria

Espectrofotometria de Absorção Molecular
Região Infravermelho – Preparo da Amostra Sólida

Filme de Sólido com Nujol - 2,0 a 5,0 mg e 2 gotas de óleo



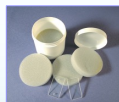
52

Análise Instrumental - Espectrofotometria

Espectrofotometria de Absorção Molecular
Região Infravermelho – Preparo da Amostra Líquida

Puros ou em Solução

0,1 a 1,0 mm de espessura – 0,1 a 1,0 mL de volume



53

Análise Instrumental - Espectrofotometria

Espectrofotometria de Absorção Molecular
Região Infravermelho – Preparo da Amostra Gasosa



54

Análise Instrumental - Espectrofotometria

 **Espectrofotometria de Absorção Atômica - EAA**

Objetivo

- Analisar a concentração de íons metálicos em solução
- É possível analisar 68 elementos da tabela periódica
- Faixa de trabalho de até 50 ppb a %
- Precisão de < 1%
- Preparo simples de amostra

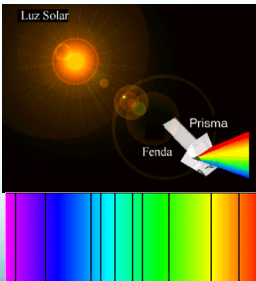
55

Análise Instrumental - Espectrofotometria

 **Espectrofotometria de Absorção Atômica - EAA**

História

- Newton em 1600 foi o 1º a observar a natureza da luz
- 200 anos depois Wollaston observou que o espectro solar tinha linhas negras
- 1859-1861 Kirchhoff e Bunsen: cada elemento possui uma cor característica aquecido



Sergio M

56

Análise Instrumental - Espectrofotometria

 **Espectrofotometria de Absorção Atômica - EAA**

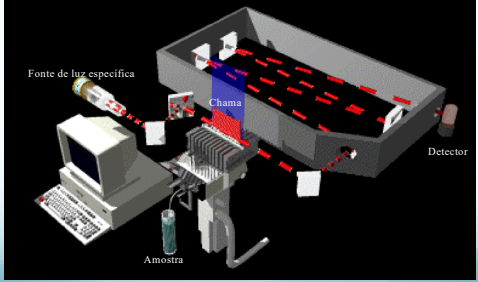
Teoria Básica

- Todos os átomos (elétrons) absorvem luz
- O comprimento de onda absorvido é específico para cada elemento
- Em uma mistura de elementos é possível analisar cada um individualmente sem interferências
- A quantidade de luz absorvida é proporcional ao número de átomos

57

Análise Instrumental - Espectrofotometria

 Espectrofotometria de Absorção Atômica - EAA
Equipamento Básico



58

Análise Instrumental - Espectrofotometria

 Espectrofotometria de Absorção Atômica - EAA
Equipamento Básico



59

Análise Instrumental - Espectrofotometria

 Espectrofotometria de Absorção Atômica - EAA
Etapas

- Solubilizar a amostra (sólida ou líquida) em meio ácido
- Aquecimento até fervura por 10-20 min
- Filtrar a amostra
- Preparar um branco
- Preparar as soluções de calibração
- Fazer a leitura do branco e dos padrões
- Montar a curva analítica
- Analisar a amostra
- Calcular a concentração da amostra

60

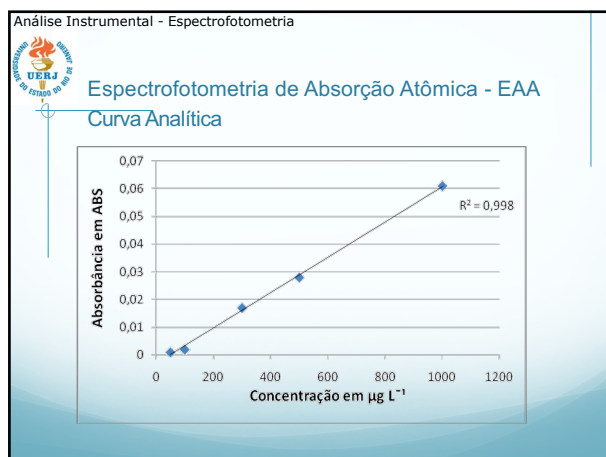
Análise Instrumental - Espectrofotometria

Espectrofotometria de Absorção Atômica – EAA

Preparo da Amostra (ajustado para cada tipo de amostra)

- Pesar 1,000 g da amostra
- Colocar em balão de 250 mL
- Adicionar 10 mL de HNO_3 1:1
- Acoplar um condensador com água gelada
- Aquecer em refluxo abaixo de 100°C por 30 min.
- Esfriar
- Adicionar mais 10 mL de HNO_3 1:1
- Aquecer em refluxo abaixo de 100°C por 30 min
- Aquecer até reduzir o volume para 5 mL
- Filtrar a amostra em filtro $0,45\ \mu\text{m}$
- Diluir em balão volumétrico de 100 mL
- O branco deve ser feito com todos os reagentes adicionados à amostra
- Preparar 5 soluções padrão de conc. conhecida no mesmo pH do branco e amostra

61



62

Análise Instrumental - Espectrofotometria

Espectrofotometria de Absorção Atômica - EAA

Tipos de Chama

Ar / Acetileno

Para a maioria dos metais

2300°

Óxido Nitroso / Acetileno

Ti, Zr, Ca, Al e outros refratários

3000°

63

Análise Instrumental - Espectrofotometria

Espectrofotometria de Absorção Atômica - EAA

Esquema do Equipamento

Fonte de radiação
Lâmpada de cátodo oco
800 dólares

0,345

detector

Conjunto monocrômador

• Átomos excitados pela chama emitem o mesmo λ resultando em uma absorbância menor que a real.
• A modulação permite descontar o sinal correspondente à emissão.

Nebulizador

amostra

dreno

oxidante

combustível

64

Análise Instrumental - Espectrofotometria

Espectrofotometria de Emissão Atômica - EEA

Objetivo

- Analisar íons metálicos em amostras
- É preciso atomizar a amostra em uma **chama, arco CC ou plasma**

Amostra

nebulização

Spray Líquido/Gás

Dessolvatação

Aerossol Sólido/Gás

volatilização

moléculas gasosas

dissociação

átomos

ionização

íons

íons excitados

átomos excitados

moléculas excitadas

Sergio Ma

65

Análise Instrumental - Espectrofotometria

Espectrofotometria de Emissão Atômica - EEA

Introdução da Amostra

Nebulizadores pneumáticos: A amostra líquida é sugada através de um tubo capilar pelo fluxo de um gás à alta pressão em torno da ponta do tubo (efeito Bernoulli).

Sample solution

High-pressure gas flow

High-pressure gas flow

Sample solution

Nebulizadores ultra-sônicos: Similar aos nebulizadores para inalação, os aerossóis são produzidos na superfícies de um cristal piezoelétrico de quartzo que vibra a uma frequência de 20 kHz a vários MHz.

66

Análise Instrumental - Espectrofotometria

Espectrofotometria de Emissão Atômica - EEA

Introdução da Amostra

Vaporizadores eletrotérmicos (ETV): A amostra é colocada em um condutor de eletricidade (carbono-grafite ou um filamento tântalo) e, pela passagem de uma corrente elétrica, é rapidamente evaporada em um fluxo de argônio.

- **Técnicas de geração de hidretos:** introdução de amostras que contém As, Sb, Sn, Se, Bi e Pb em um atomizador na forma de gás. Os limites de detecção para eles elementos são melhorados por um fator de 10 a 100.

Introdução direta: Sólidos finamente divididos podem ser introduzidos diretamente no atomizador.

- **Ablação por centelha ou arco:** Descargas elétricas de vários tipos são usadas. A interação da descarga com a superfície de uma amostra sólida (condutora ou misturada com um condutor) gera uma nuvem de vapor e matéria particulada que é transportada para o atomizador por um gás inerte.
- **Ablação por laser:** Método relativamente novo e versátil. Similar à ablação com arco e centelha, um feixe de laser focalizado, de energia suficiente, é dirigido à superfície da amostra sólida, na qual ocorre a formação da nuvem que é levada para o atomizador.

67

Análise Instrumental - Espectrofotometria

Espectrofotometria de Emissão Atômica - EEA

Princípio

68

Análise Instrumental - Espectrofotometria

Espectrofotometria de Emissão Atômica - EEA

Princípio

PRINCÍPIO DA TÉCNICA: Átomos neutros, excitados por uma fonte de calor emitem luz em λ s específicos $\rightarrow \lambda_{em} = k \cdot c$

E_1

Energia

Emissão

Absorção

E_0

- Emissão molecular $\rightarrow$ Espectro de bandas (~ 100 nm).
- Emissão atômica $\rightarrow$ Espectro de linhas (0,001 nm).

69

Análise Instrumental - Espectrofotometria

Espectrofotometria de Emissão Atômica - EEA
Tipos Principais

- **Fonte de emissão por chama - AA**
 - Por muitos anos, as chamas têm sido empregadas para excitar os espectros de emissão para vários elementos. Os espectrômetros de absorção modernos podem ser prontamente adaptados para trabalhar com emissão.
- **Fonte de emissão por plasma - ICP (gasto elevado de energia e argônio)**
 - A emissão por plasma oferece muitas vantagens quando comparadas com a emissão por chama. Uma delas é a baixa interferência química, que é uma consequência direta de suas altas temperaturas. Outra é a qualidade dos espectros de emissão para a maioria dos elementos em um único conjunto de condições de excitação, permitindo a análise multielementar.

70

Análise Instrumental - Espectrofotometria

Espectrofotometria de Emissão Atômica - EEA
O Mais simples – Fotômetro de Chama (R\$ 30 mil)

Fonte de emissão por chama

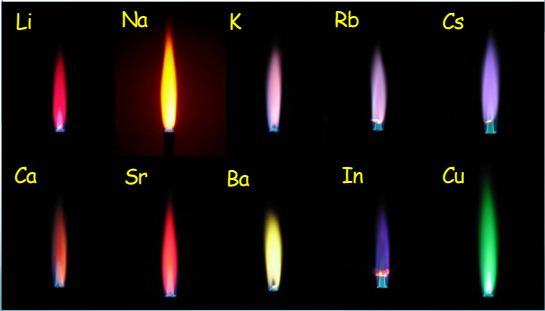
- Excitação em uma chama de GLP
- É possível analisar poucos elementos químicos (Grupos I e II).
- Mais comum para Na, K, Ca, Li
- Baixa sensibilidade ($> 0,5$ ppm)
- Baixo custo operacional



71

Análise Instrumental - Espectrofotometria

Espectrofotometria de Emissão Atômica - EEA
Cada elemento emite cor característica



72

Análise Instrumental - Espectrofotometria

Espectrofotometria de Emissão Atômica - EEA
Uso do Plasma – ICP (Inductive Coupled Plasma)

Fonte de Plasma

- Plasma é uma mistura gasosa condutora de eletricidade, que contém uma concentração significativa de cátions e elétrons.
- Os íons argônio, uma vez formados em um plasma, são capazes de absorver energia suficiente para manter a temperatura em um nível no qual ionizações adicionais sustentam o plasma indefinidamente com temperaturas até perto de 10.000K (superfície solar: 5.800K - coroa: 5.000.000K - núcleo: 15.700.000K).
- Três tipos de plasma de alta temperatura são encontrados:
 - ICP – Plasma indutivamente acoplado;
 - DCP – Plasma de corrente contínua;
 - MIP – Plasma induzido por microondas

73

Análise Instrumental - Espectrofotometria

Espectrofotometria de Emissão Atômica - ICP
Tocha do Plasma

74

Análise Instrumental - Espectrofotometria

Espectrofotometria
Comparações do Limite de Detecção em ppb

\$\$\$

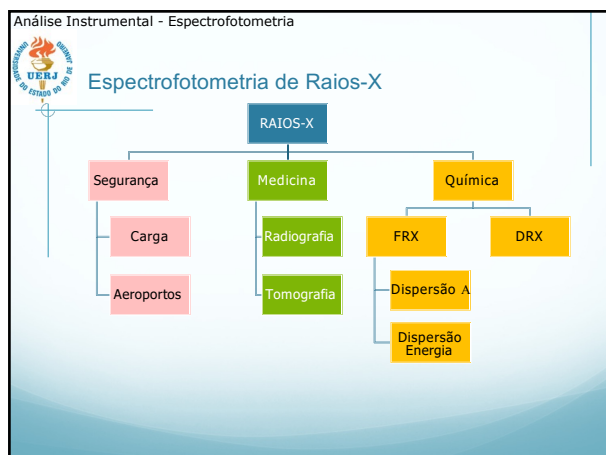
Elemento	EEA chama	EEA chama	EEA ICP ótico	EEA ICP MS
Al	30	5	0,2	0,05
Ca	1	0,1	0,001	0,0001
Cr	4	5	0,08	0,06
Fe	6	50	0,09	0,03
Pb	8	200	1,0	0,01
Zn	1	5	0,1	0,01

ICP: custo operacional com energia e Argônio muito alto

Detector ótico: fotodiodos
 Detector MS: Espectrômetro de Massas

Sergio Machado Corrêa

75



76

Análise Instrumental - Espectrofotometria

Espectrofotometria de Raios-X

Características

- FRX é usada para análises de rotina e não destrutiva
- Fácil utilização
- Fácil preparo de amostras
- Uso em análise elementar
- Análise rápida

The diagram illustrates the components of an X-ray fluorescence system. It includes an X-ray tube (side window) emitting X-rays through a primary collimator. These rays pass through a diffracting crystal and a secondary collimator. The travel path of the goniometer is shown, along with the angles θ and 2θ . The setup also includes a gas proportional counter and a scintillation counter for detection.

77

Análise Instrumental - Espectrofotometria

Espectrofotometria de Raios-X

Histórico

- 1895 – Wilhelm Conrad Roentgen descobre os raios-X
- 1913 – Henry Mosely descobre a relação entre o Z e o número atômico de um elemento químico
- 1925 – usado pela 1ª vez para excitar uma amostra
- 1940 – usado de forma prática
- 1950 – primeiro equipamento comercial

The diagram shows a cross-section of an atom with concentric electron shells labeled K, L, M, and N. An incident X-ray photon is shown interacting with an electron in the K shell, causing its ejection. This process results in the emission of a photoelectron and an X-ray fluorescence photon.

78

Análise Instrumental - Espectrofotometria



Espectrofotometria de Raios-X

Aplicações

- Óleos
- Polímeros
- Minerais e minérios
- Compostos químicos
- Vidros
- Metais e ligas
- Cerâmicas
- Alimentos
- ...



79

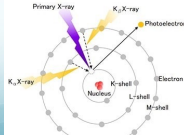
Análise Instrumental - Espectrofotometria



Fluorescência de Raios-X

Fundamentos

- Método que envolve a interação entre um feixe de elétrons e raios-X com a amostra
- Materiais tornam-se ionizados quando submetidos a raios-X
- Quando a radiação desloca um elétron interno o átomo torna-se instável e um elétron externo toma seu lugar
- Quando este elétron externo desloca para um orbital interno libera energia quantizada
- Esta energia é usada para identificar o átomo e sua abundância



80

Análise Instrumental - Espectrofotometria



Fluorescência de Raios-X

Equipamento

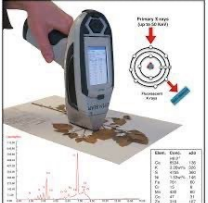
- Na amostra incide um feixe de Raios-X
- Parte desta energia incidente é dispersada
- Parte da energia é absorvida pelos átomos da amostra
- O Raios-X incidente é produzido principalmente por alvo de Rh, mas pode ser usado W, Mo e Cr, dependendo da aplicação
- O elétron ao ser deslocado do seu estado fundamental gera uma instabilidade no átomo e elétrons externos tomam seu lugar
- Neste processo libera-se energia característica de cada átomo
- Na presença de diversos elementos o uso do Espectrômetro de Dispersão de Raios-X (FRX Dispersivo) separa os 11 característicos

81

Análise Instrumental - Espectrofotometria

Fluorescência de Raios-X
Vantagens

- Preparo mínimo ou nenhum da amostra
- Análise não destrutiva
- Análise do ^{11}Na ao ^{92}U
- Faixa de trabalho de ppm a %
- Sem uso de ácidos ou reagentes
- Diversos tipos de amostras
- Análise em poucos minutos
- Análise qualitativa e semi-quantitativa (pode ser quantitativa)
- Instrumento simples de usar para acompanhamento de rotina
- Instrumentos portáteis e precisa de mínimo treinamento



82

Análise Instrumental - Espectrofotometria

Fluorescência de Raios-X
Limitações

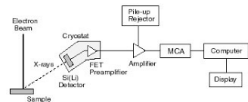
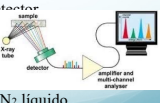
- Dificuldade para medir elementos com numero atômico menor que 11
- Não mede isótopos entre elementos
- Não distingue a valência dos ions de um mesmo elemento
- Quantificação acima de 1 ppm

83

Análise Instrumental - Espectrofotometria

Fluorescência de Raios-X
Tipos

- Sistema de Detecção por Dispersão de λ – WDS
 - Separa os raios-X de acordo com os λ
 - Os raios-X são direcionados para um cristal que difrata os raios-X em diferentes direções de acordo com os λ (energias), de acordo com a Lei de Bragg
- Sistema de Detecção por Dispersão de Energia – EDS
 - Os raios-X secundários são direcionados para o detector
 - Os raios-X são convertidos em voltagem pulsada
 - A energia é separada em diversos canais
 - O detector mais comum EDS é o Si(Li) usado em N_2 líquido

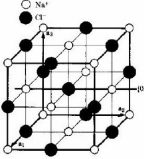
84

Análise Instrumental - Espectrofotometria

Difração de Raios-X

Objetivo

- Conhecer a estrutura cristalina
 - Arranjo de átomos
- Conhecer a microestrutura
 - Composição
 - Fases
 - Quantidades
 - Inclusões
 - Contorno de grãos
 - Trincas
 - Vazios




85

Análise Instrumental - Espectrofotometria

Difração de Raios-X

Limitações

- Cristal é um arranjo ordenado e periódico de átomos
- A repetição no cristal visa minimizar a energia e o volume
- Cristais são diferentes de fluidos (gases e líquidos)
- Nem todos os sólidos são cristais
- Alguns sólidos são amorfos (vidro, PS, PEAD...)
- A DRX se aplica somente a cristais

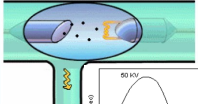
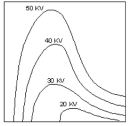
86

Análise Instrumental - Espectrofotometria

Difração de Raios-X

Produção dos Raios-X

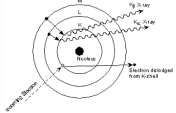
- Existem 2 tipos:
 - Espalhamento de Elétrons e Salto Quântico
- Espalhamento de Elétrons
 - Encurvamento da trajetória de um elétron incidente sobre um núcleo atômico (alvo) provocando a emissão dos Raios-X
 - Promove uma desaceleração dos elétrons e perda da energia na forma de Raios-X e calor
 - Os elétrons são desacelerados de forma distinta, gerando um espectro contínuo (radiação branca)

87

Análise Instrumental - Espectrofotometria

Difração de Raios-X
Produção dos Raios-X



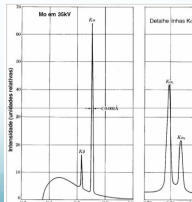
- Quando a ddp atinge um valor crítico (potencial de excitação) os elétrons ao colidir com um alvo expõem elétrons das camadas internas
- Elétrons das camadas externas preenchem as vacâncias liberando raios-X
- Uma radiação X importante é a $K\alpha$, quando um elétron da camada L preenche um vazio na camada K
- O espectro de raios-X depende do material do alvo e é denominado espectro característico

88

Análise Instrumental - Espectrofotometria

Difração de Raios-X
Monocromatização dos Raios-X

- É preciso selecionar um $K\alpha$ característico dentre os vários gerados
- Utiliza-se um monocromador para tal
- Alvo de Cu: espectro contínuo + espectro característico
- Filtro de Ni: permite passar $\lambda = 1,5413 \text{ \AA}$
- Equipamentos tem alvos e filtros característicos



89

Análise Instrumental - Espectrofotometria

Difração de Raios-X
A Difração dos Raios-X

- Ocorre quando um feixe de raios-X monocromáticos incide no cristal
- Os elétrons do átomo ficam excitados e vibram na mesma frequência
- Os elétrons emitem raios-X em todas as direções
- Fonte esférica de radiação (princípio de Huyghens)
- No cristal os átomos estão regularmente espaçados
- Cada átomo será uma fonte esférica de radiação

90

Análise Instrumental - Espectrofotometria

Difração de Raios-X
A Difração dos Raios-X

- Lei de Bragg
- $n\lambda = d \sin \theta$
- $n = 1, 2, 3, \dots$ (comprimento de onda em Å)
- d – distância interplanar
- θ é o ângulo de incidência ou reflexão do feixe
- Pode haver superposições construtivas e destrutivas das ondas

91

Análise Instrumental - Espectrofotometria

Difração de Raios-X
Redes de Bravais

- Auguste Bravais – 1948
- 14 redes periódicas
- Exemplos:
 - cs – cúbica simples
 - ccc – cúbica de corpo centrado
 - cfc – cúbica de face centrada
 - ...

92

Análise Instrumental - Espectrofotometria

Difração de Raios-X
O equipamento

- Método do pó:
 - Debye e Scherrer (1916) na Alemanha
 - Hull (1917) nos EUA
- Difração do feixe de raios-X monocromático por cristais ou pó
- Filtro de Ni com linhas $K_{\alpha 1}$ e $K_{\alpha 2}$
- Usos comuns:
 - Metalurgia
 - Ligas polifásicas
 - Produtos de corrosão
 - Materiais refratários
 - Minerais
 - Sem preparo e não destrutivo

Shimadzu XRD 6000

93

Análise Instrumental - Espectrofotometria

Difração de Raios-X

A análise

a) Sem giro

b) Com giro

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

fixo

variável

variável

escaneada

variável

escaneada

Sergio Machado Corrêa

94

Análise Instrumental - Espectrofotometria

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

Difração de Raios-X
Resultado da Análise

Análise de Crisolita (amianto)

- 50 a 5000 μg
- 120 s
- LQ de 10,2 μg

The figure displays the results of an X-ray diffraction analysis for Crisolite (amianto). It includes two schematic diagrams of the diffractometer setup, a 2D diffraction pattern plot, a 1D intensity profile plot, a 3D surface plot of intensity versus Energy (keV) and Wavelength (nm), and a list of identified minerals: monoclinic zirconia, tetragonal zirconia, and amorphous silica.

95