

# Técnicas analíticas para Joias

# Técnicas avançadas de análise

- ▶ A caracterização de gemas e metais da área de gemologia exige a utilização de técnicas analíticas sofisticadas. Estas técnicas devem ser capazes de fornecer resultados que auxiliem os geólogos a responder a questões tais como a correlação entre elementos traço e a origem das cores observadas em gemas ou então indicar subsídios para a gênese de ametistas, entre tantos outros debates na área. Uma necessidade atual e de grande apelo comercial refere-se a capacidade limitada do mercado de identificar a origem de gemas e definir inequivocamente se o material é genuíno ou falso.

# Principais Técnicas

- ▶ Difração de Raios X
- ▶ Fluorescência de Raios X
- ▶ Espectroscopia Raman

# Difração de raios-x



The Nobel Prize in Physics 1914

"for his discovery of the diffraction of X-rays by crystals"



**Max von Laue**

Germany

Frankfurt-on-the-Main  
University  
Frankfurt-on-the-Main,  
Germany

b. 1879  
d. 1960

$$\text{R-x} \Rightarrow \lambda \approx 1 \text{ \AA}$$

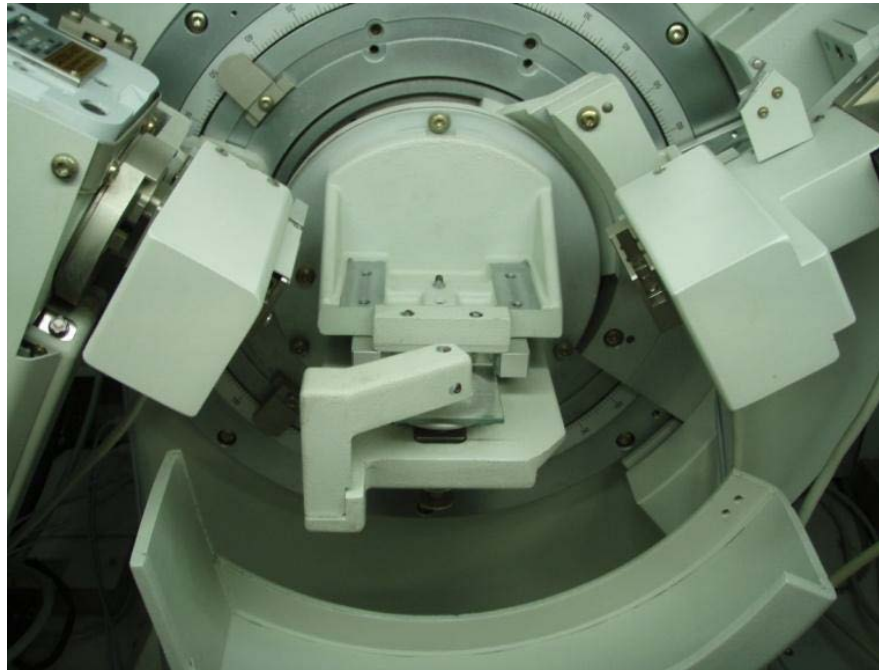
MAX VON LAUE

Concerning the detection of X-ray interferences

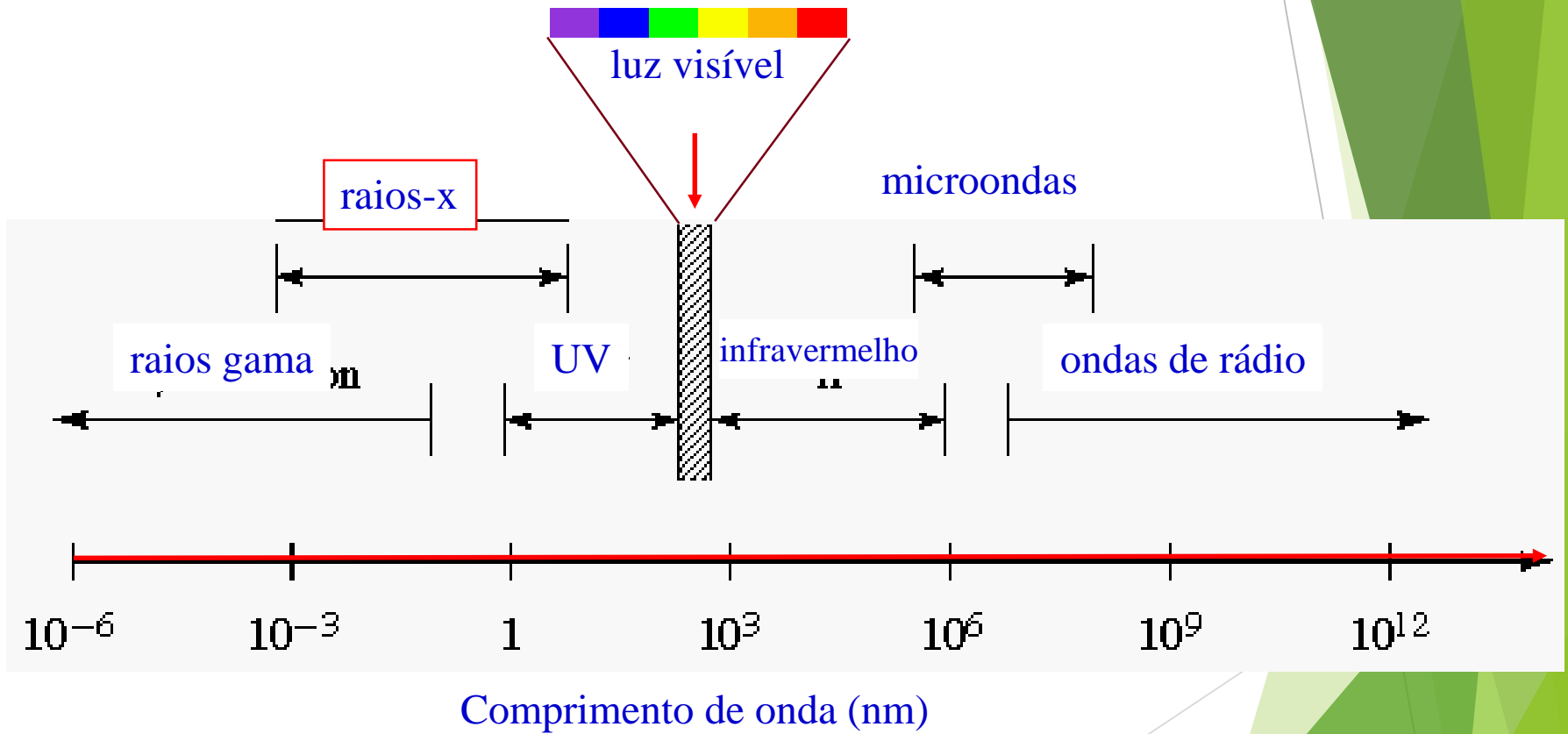
*Nobel Lecture, November 12, 1915*

# ***DIFRAÇÃO DE RAIOS X***

***DRX***

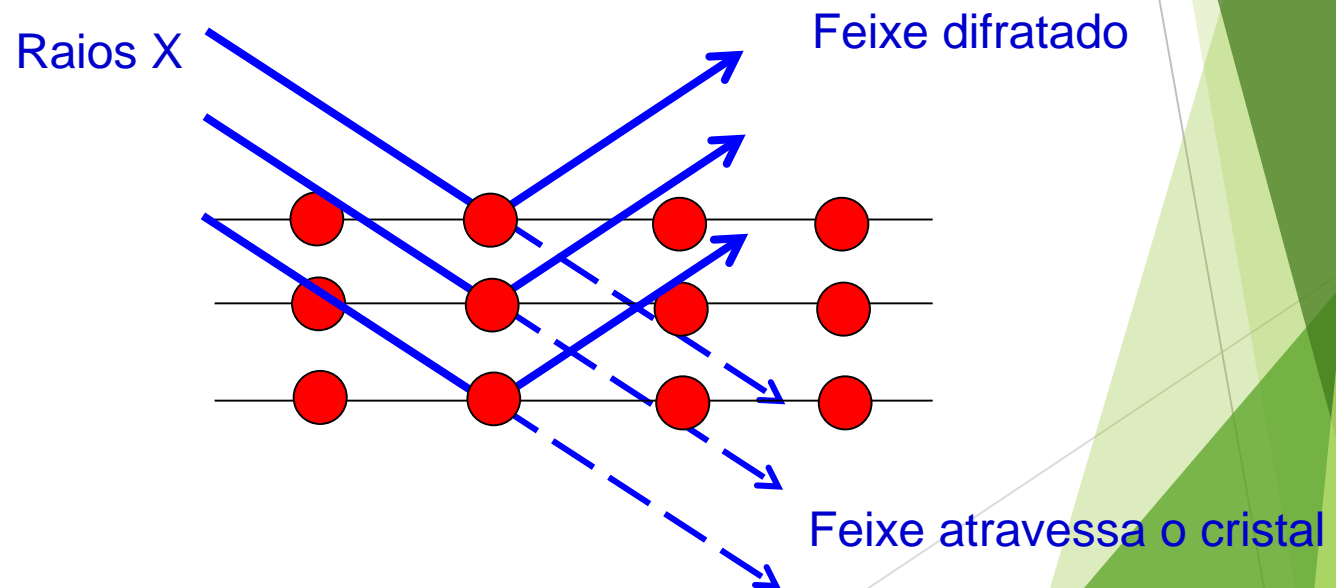


# O espectro eletromagnético



## DIFRAÇÃO DE RAIOS X

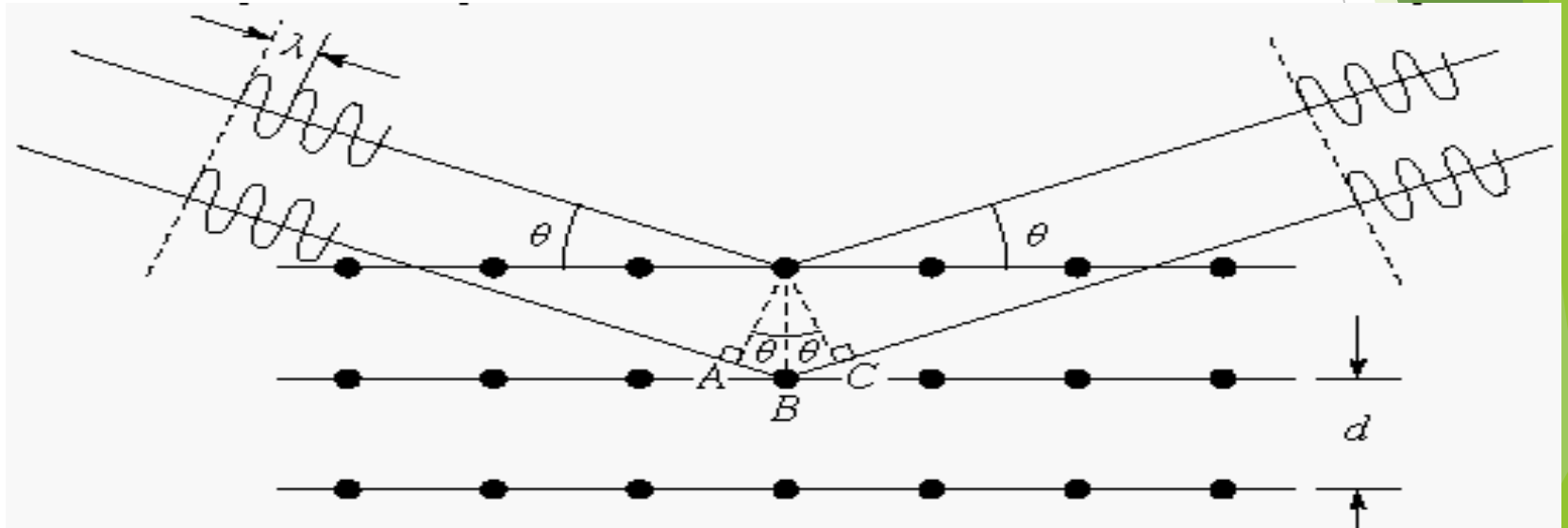
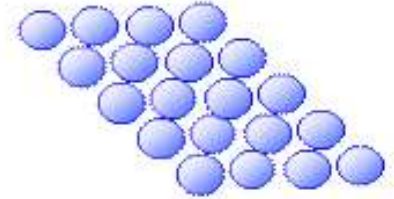
Fenômeno de espalhamento da radiação eletromagnética, provocada pela interação entre o feixe de raios-X incidente e os elétrons dos átomos componentes de um material .



# Fenômeno da Difração

1

O material (objeto difrator) tem que ser periódico



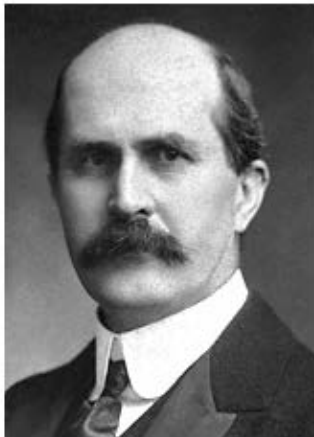


# Lei de Bragg



## The Nobel Prize in Physics 1915

"for their services in the analysis of crystal structure by means of X-rays"



**Sir William Henry Bragg**

🕒 1/2 of the prize

United Kingdom

London University  
London, United Kingdom



**William Lawrence Bragg**

🕒 1/2 of the prize

United Kingdom

Victoria University  
Manchester, United Kingdom

WILLIAM LAWRENCE BRAGG

## The diffraction of X-rays by crystals

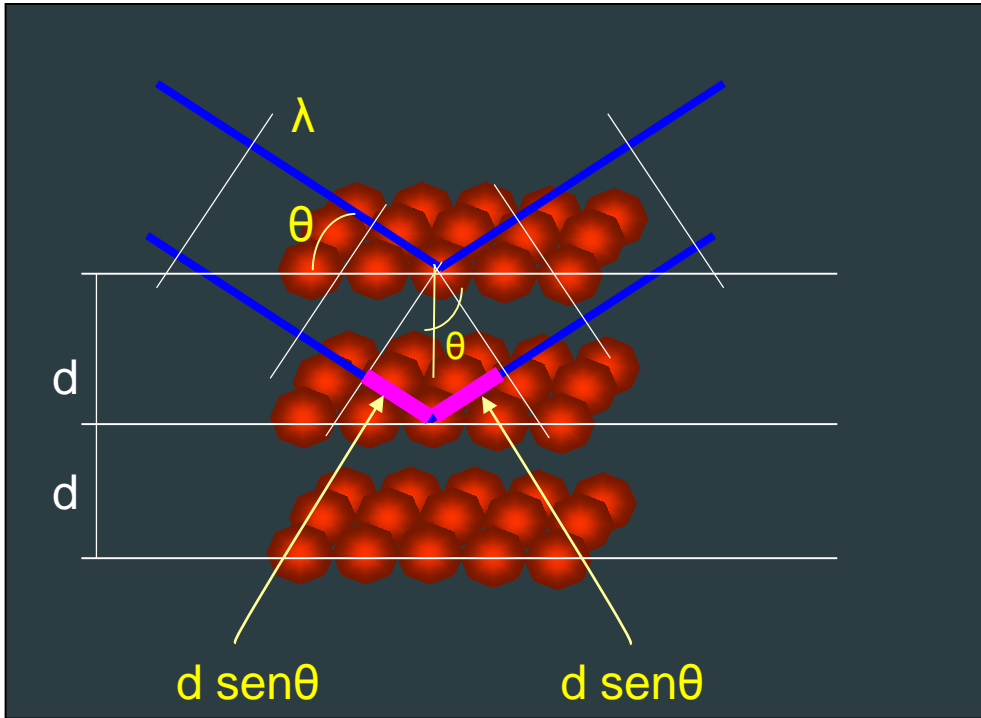
*Nobel Lecture, September 6, 1922\**

The pulses reflected by successive planes build up a wave train, which analysis shows to be composed of the wavelengths given by the formula

$$n\lambda = 2d \sin \vartheta$$

In this expression,  $n$  is an integer,  $\lambda$  is the wavelength of the X-rays,  $d$  the spacing of the planes, and  $\vartheta$  the glancing angle at which the X-rays are reflected.

# Lei de Bragg (1913)



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

Diferença dos caminhos e/ raios

## Parâmetro experimental:

$\lambda$  - Comprimento de onda da radiação ( 1.54 Å)

## Parâmetros da amostra:

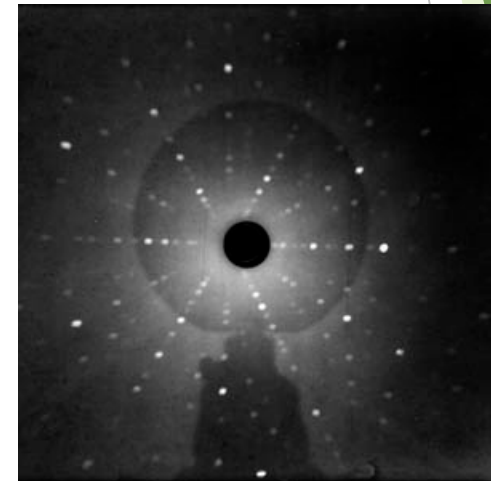
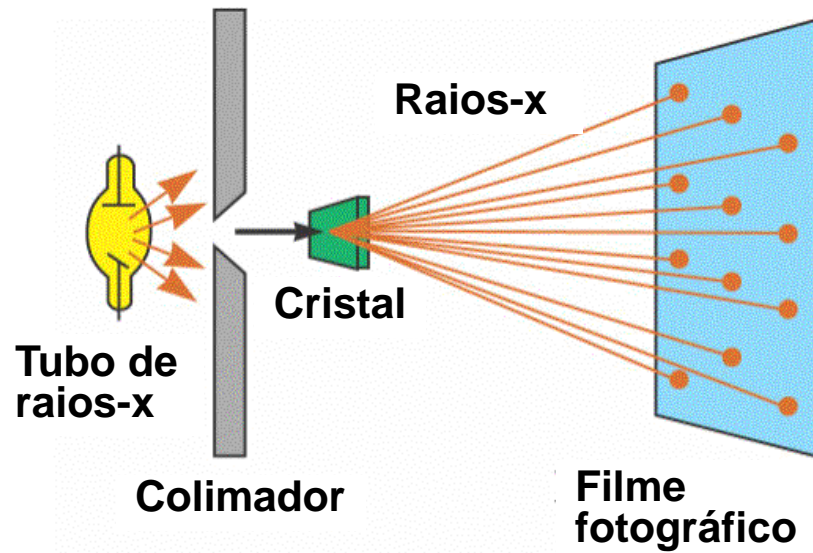
$d$  - distância entre planos atômicos

$\theta$  - orientação desses planos em relação ao feixe, ângulo de Bragg

$n$  - ordem de difração (numero inteiro 1,2,3)

# Difração de raios-x

$$\text{R-x} \Rightarrow \lambda \approx 1 \text{ \AA}$$



# Quem cumpre essas condições?

**Material**



Materiais cristalinos  
(rede cristalina)  
 $d = 5 - 15 \text{ \AA}$

**Radiação Incidente**



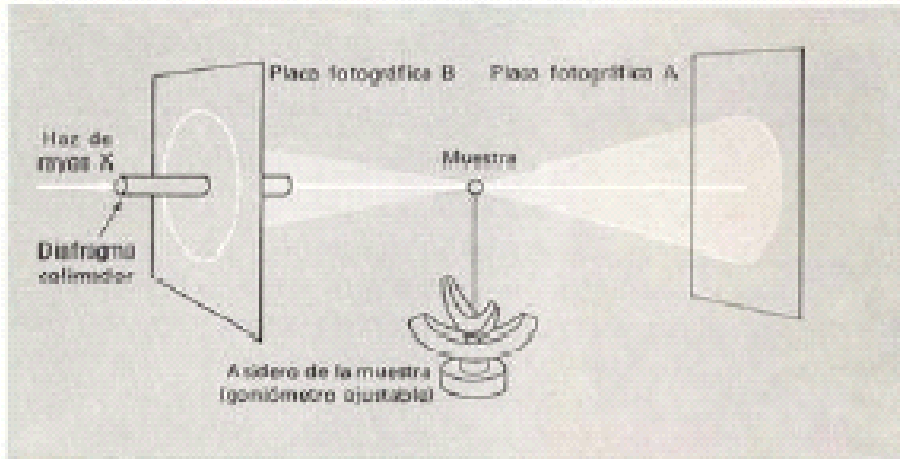
Raios X  
 $\lambda \approx 1 \text{ \AA}$

## *Exemplo*

Cristal típico  $\longrightarrow$  5 - 15Å

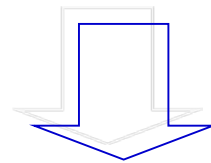
Emissões dos tubos de Mo e Cu  $\longrightarrow$  Mo ( $\lambda=0.7 \text{ \AA}$ ) y Cu ( $\lambda =1.5 \text{ \AA}$ )

# Técnica de DRX



A técnica consiste na incidência da radiação em uma amostra e na detecção dos fótons difratados, que constituem o feixe difratado.

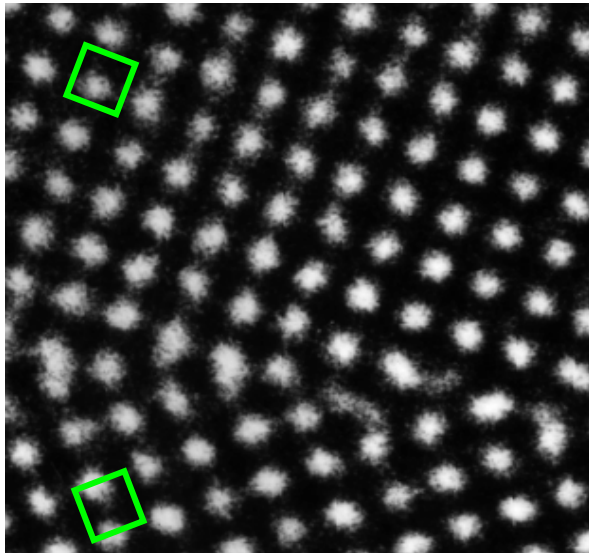
Estudar os efeitos causados pelo material sobre esse feixe de radiação



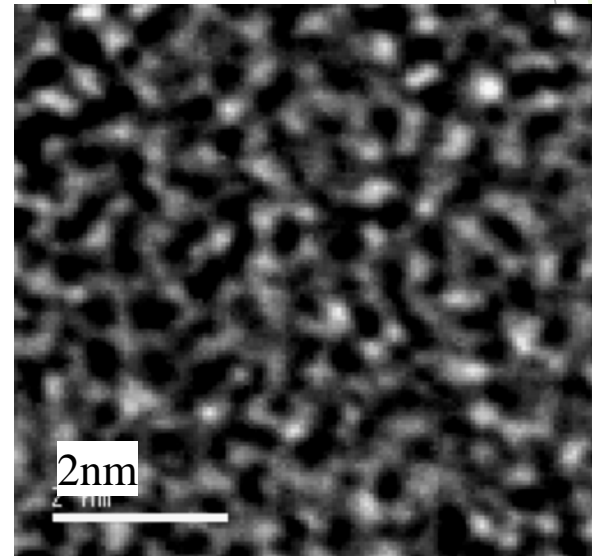
Determinar experimentalmente a estrutura cristalina do material

# CRISTAL

- Estes materiais **crystalinos**, têm uma estrutura altamente organizada, em contraposição aos materiais **amorfo**s



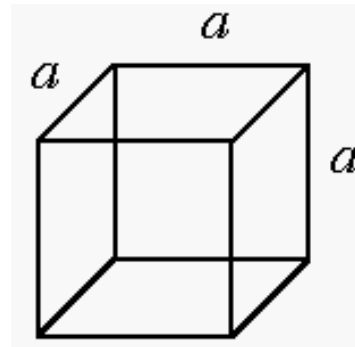
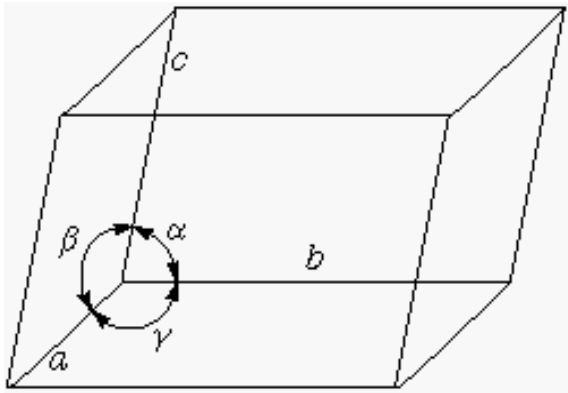
Fronteira entre dois cristais de  $\text{TiO}_2$ .



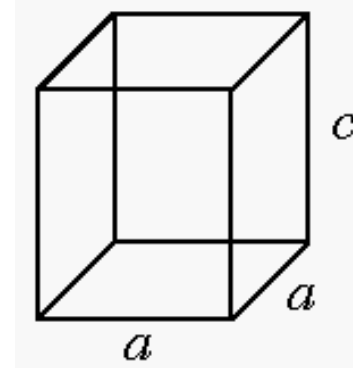
Carbono amorfo.

# Os 7 Sistemas Cristalinos

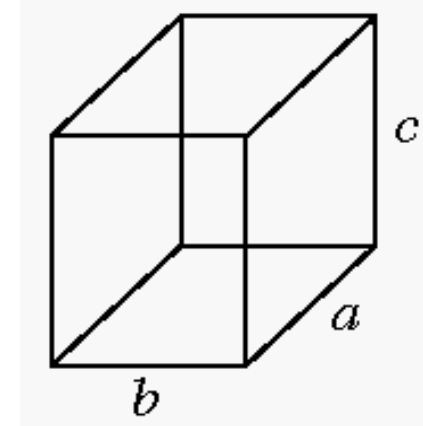
- Só existem 7 tipos de células unitárias que preenchem totalmente o espaço



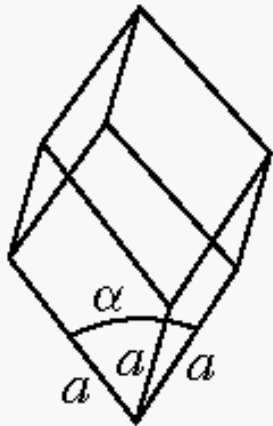
Cúbica  
 $a=b=c, \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$



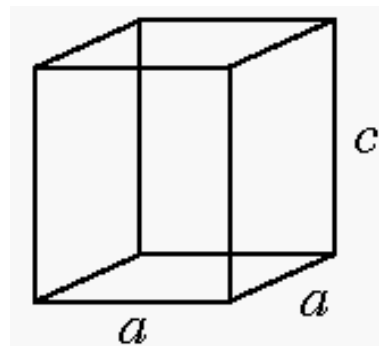
Tetragonal  
 $a=b \neq c, \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$



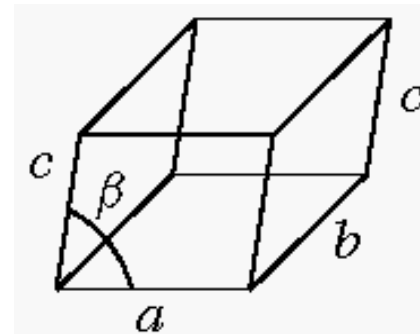
Ortorrômbrica  
 $a \neq b \neq c, \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$



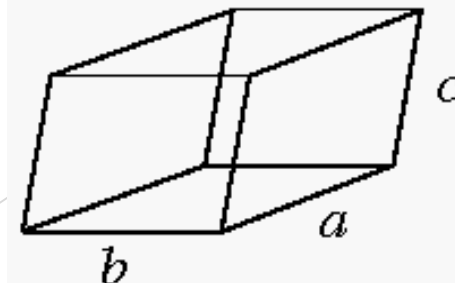
Romboédrica  
 $a=b=c, \alpha=\beta=\gamma \neq 90^\circ$



Hexagonal\*  
 $a=b \neq c, \alpha=\beta=90^\circ, \gamma=120^\circ$



Monoclínica  
 $a \neq b \neq c, \alpha=\gamma=90^\circ \neq \beta$



Triclínica  
 $a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$

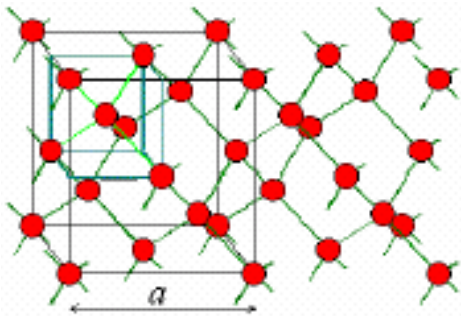
# Amostras Cristalinas

- ▶ Monocristais
- ▶ Policristais

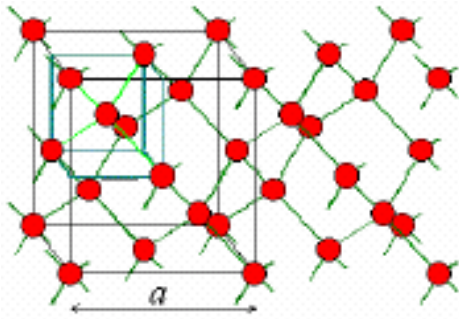


# Monocristais

Os **monocristais** são compostos sólidos de átomos organizados num modelo periódico tridimensional que se estende por todo o material.



Amostra é uma rede única (**monocristal**),

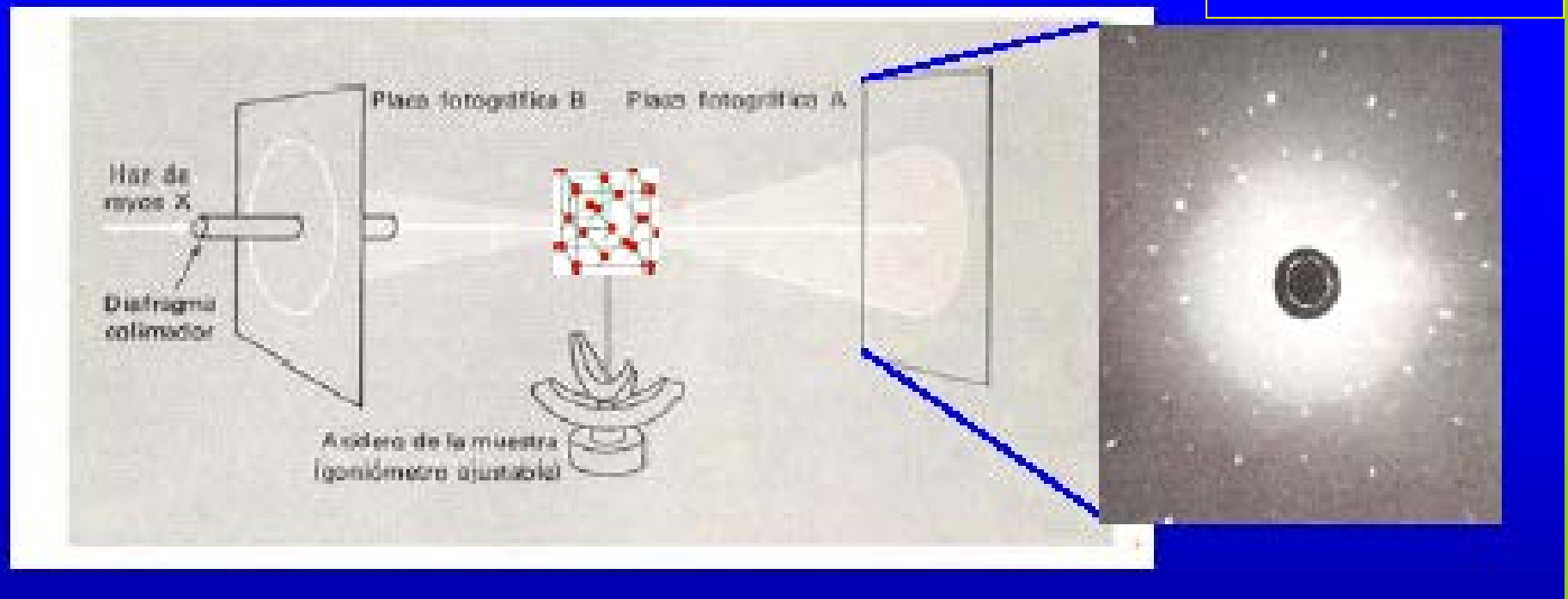


# Monocristais

## Técnica de Laue, 1912

$$2 d_{hkl} \sin \theta = n \lambda.$$

Monocristal



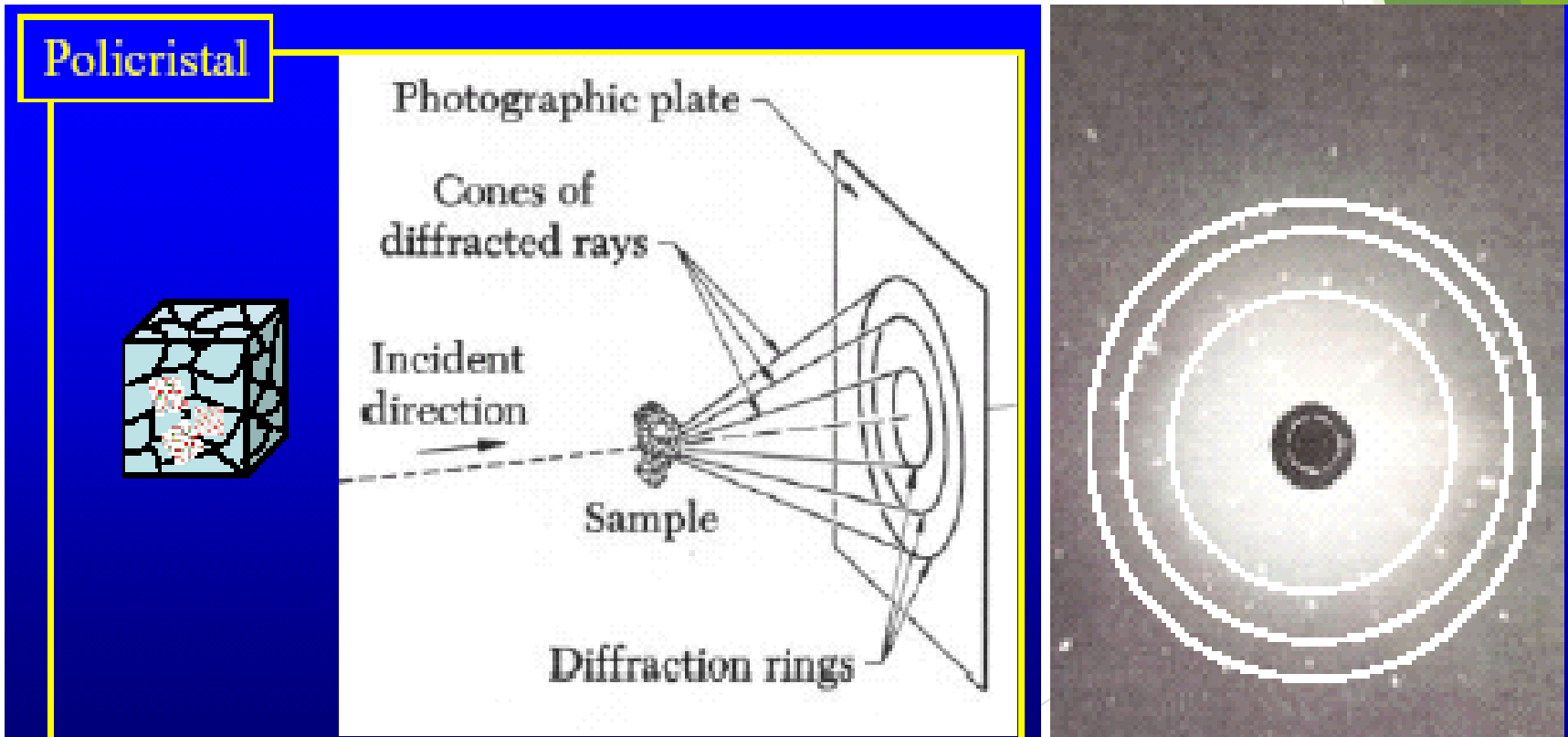
# Policristais

**Os policristais são sólidos formados por muitos pequenos monocristais (partículas) com diferentes orientações.**



# Policristais

Este método foi criado por Debye e Scherrer em 1916. É a técnica mais simples para se obter dados de difração de raios – X. Em vez de um único cristal com orientação definida em relação ao feixe de raio – X utiliza-se uma pequena quantidade de amostra (pó).  $\pm 100$  mg, finamente divididos e orientados ao acaso.



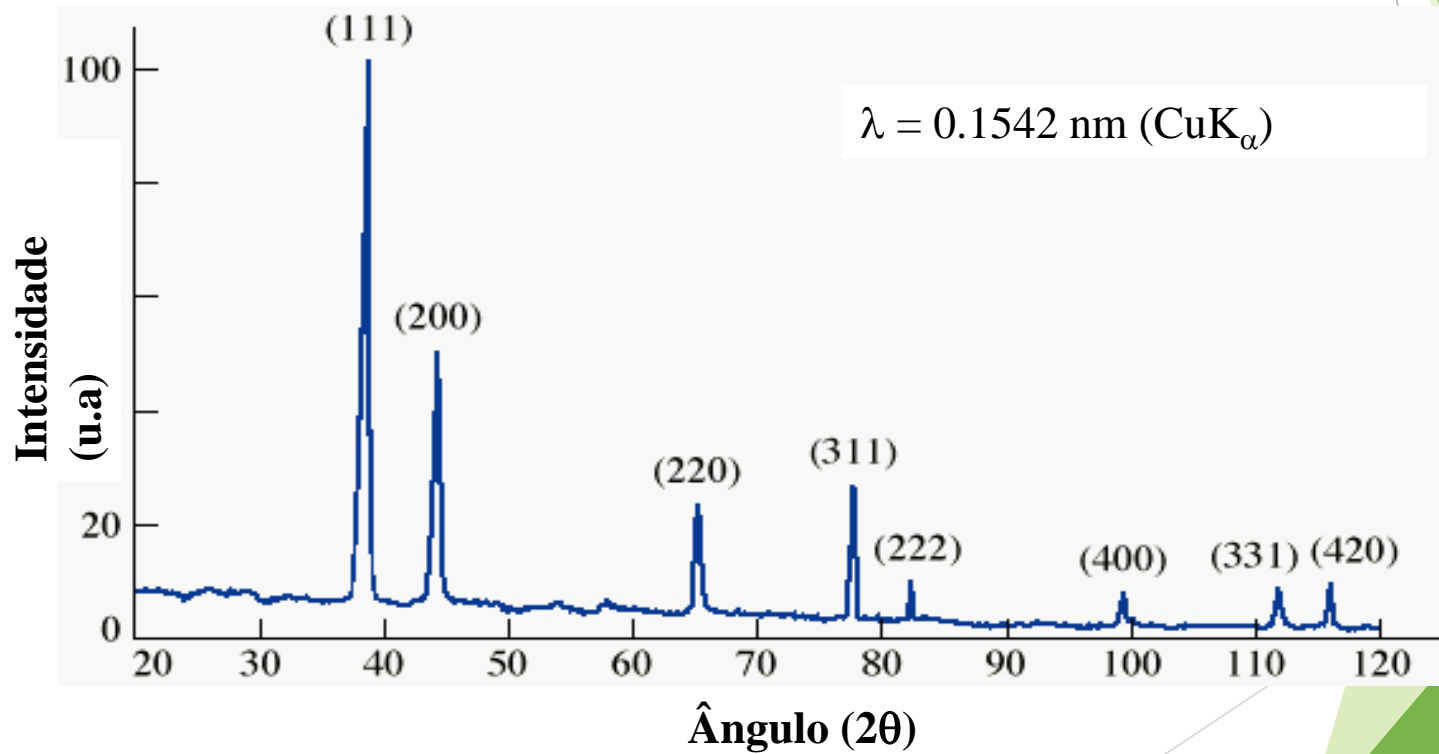
# Equipamento utilizado

## Difratómetro

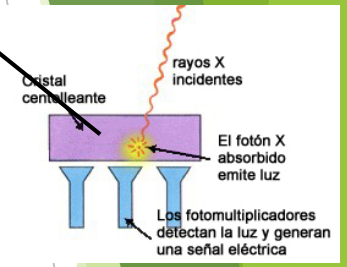
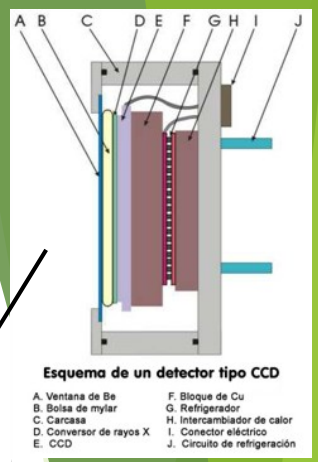
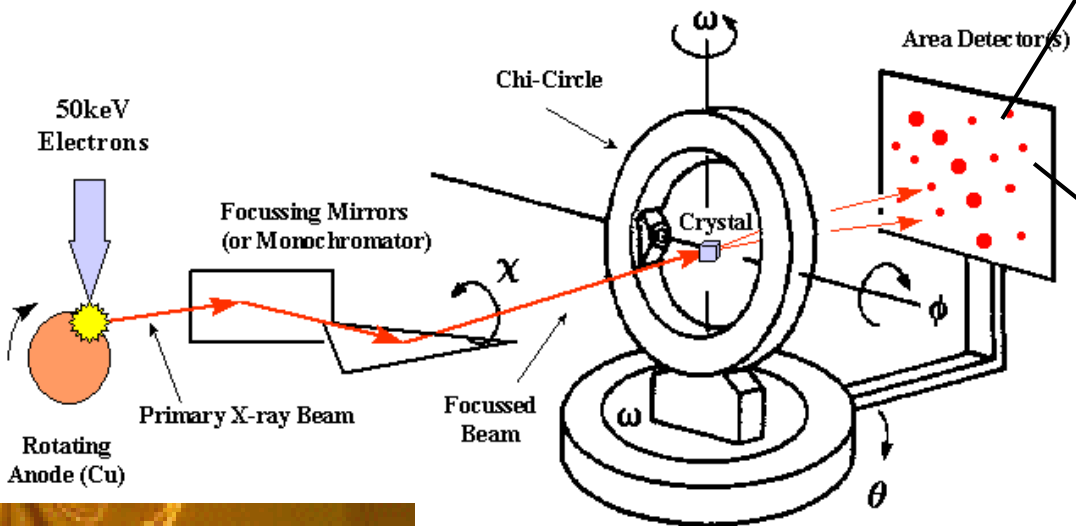
No difratómetro, se obtém um registro gráfico das sinais que as reflexões originam em detectores eletrônicos de radiação.

# Difratómetro:

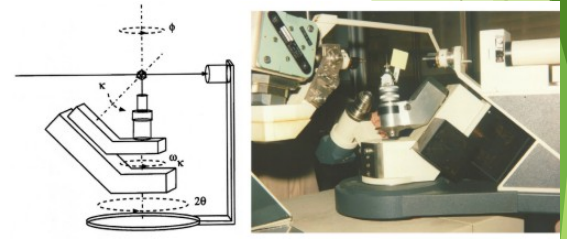
Saída: Difratoograma



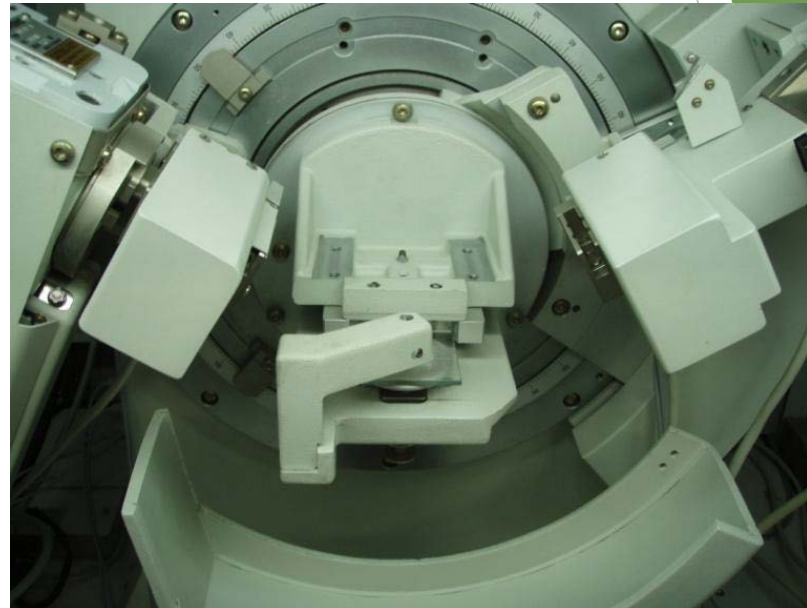
# Difratómetro



4-Circle Goniometer (Eulerian or Kappa Geometry)

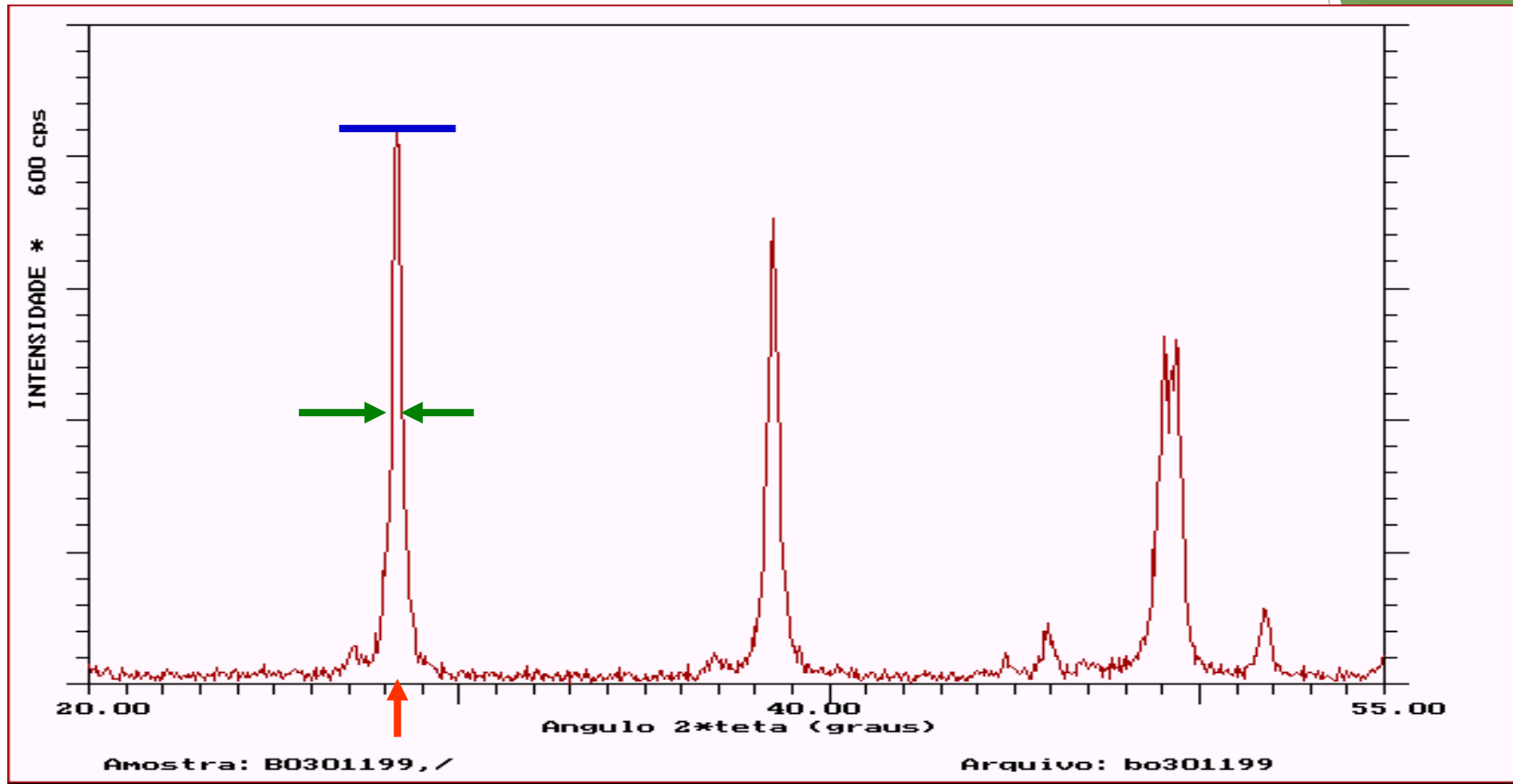


# Difratómetro





# Intensidade Relativa



Posição

$2\theta$

Intensidade Relat.

$I/I_1$

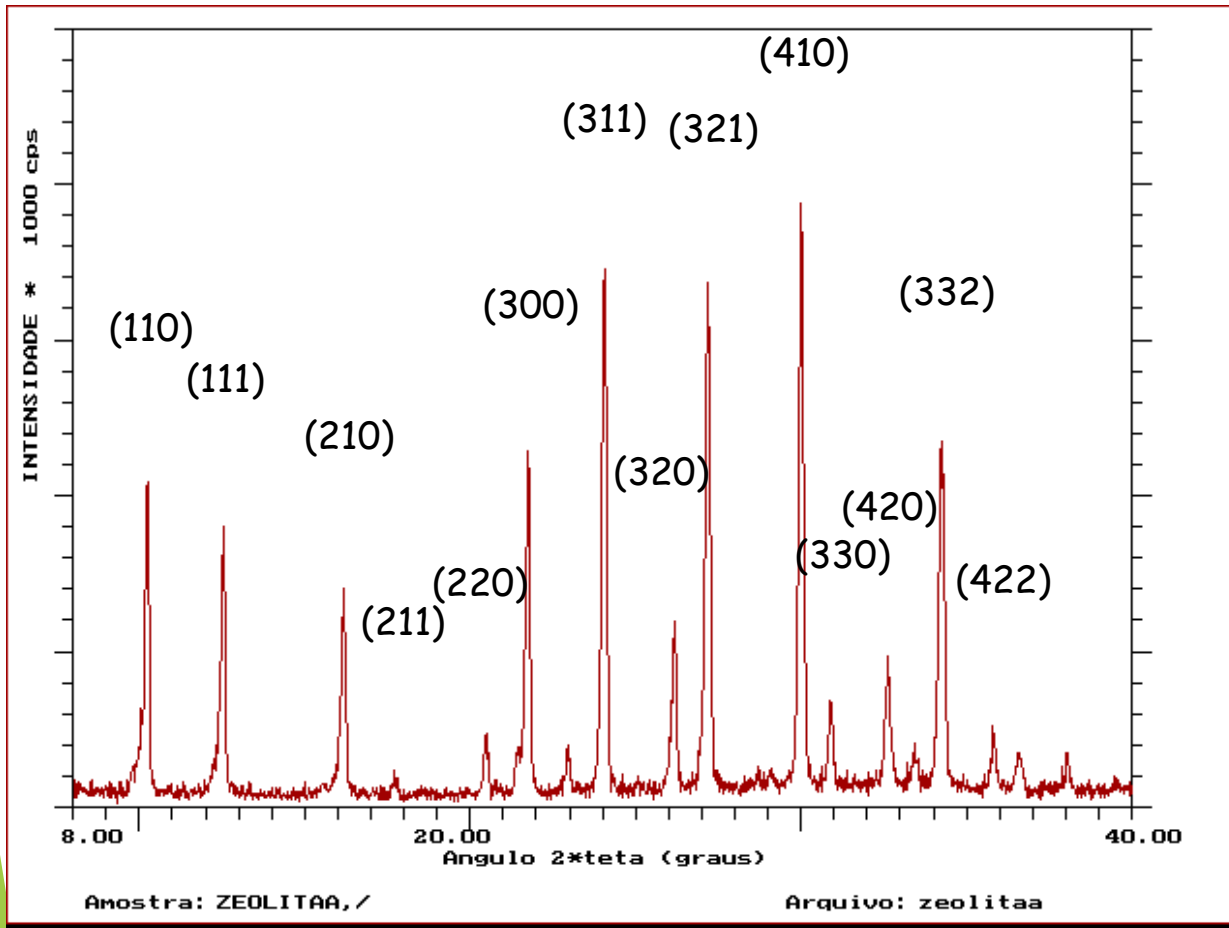
$I_1$  pico de maior intensidade

Forma

$B(2\theta)$

Largura na metade da altura do pico

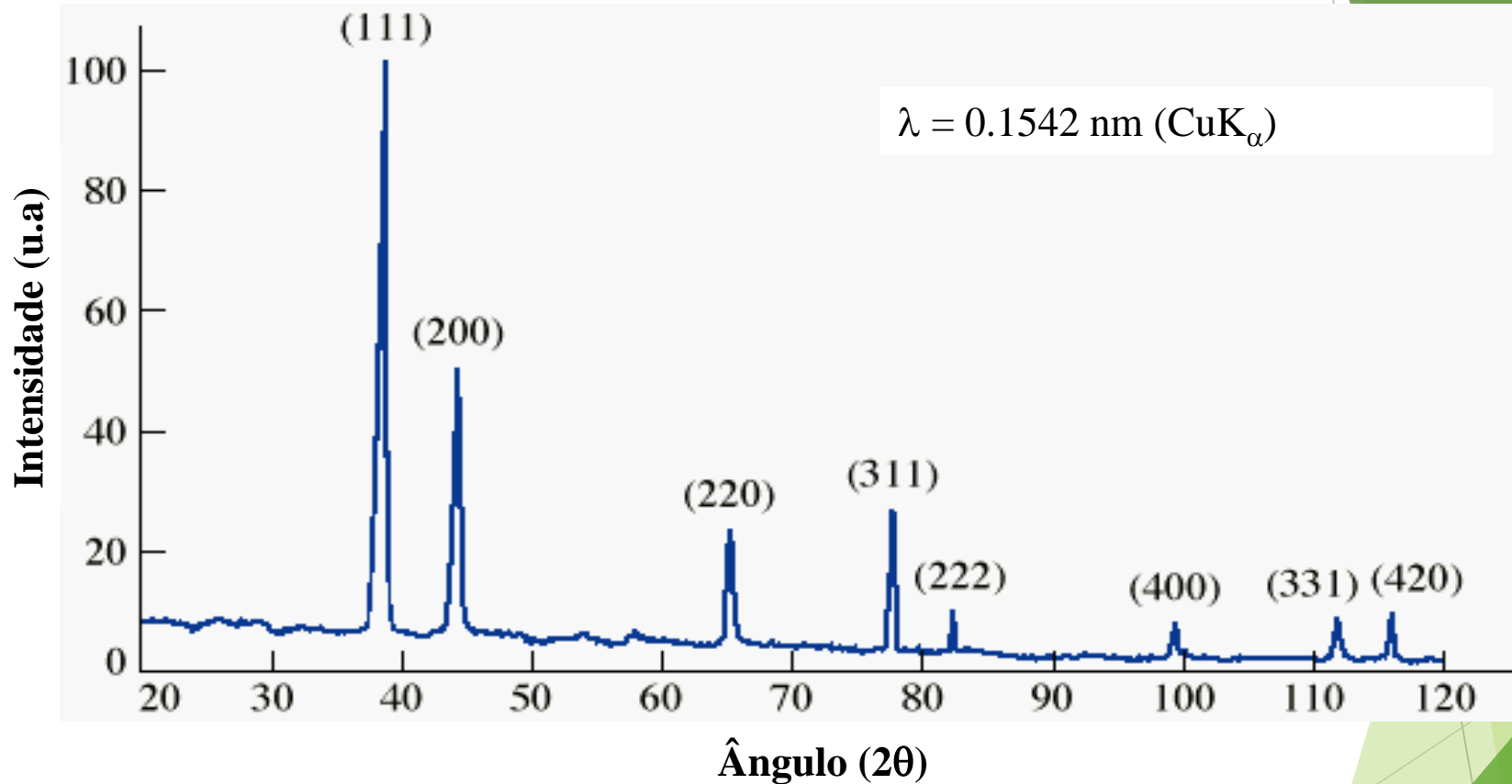
# Parâmetros de Rede



$2\theta$	$I/I_1$	h k l
7.193	100	1 0 0
10.156	69	1 1 0
12.449	35	1 1 1
16.085	25	2 1 0
17.632	2	2 1 1
20.368	6	2 2 0
21.638	36	3 0 0
23.960	53	3 1 1
26.077	16	3 2 0
27.077	47	3 2 1
29.913	55	4 1 0

Zeólita A  
ICDD - 38-0241

- Ex: Espectro de difração para Al



Uma amostra desconhecida é analisada e seus picos comparados com os de materiais conhecidos e tabelados, permitindo assim a identificação do material.

# Análise por Fluorescência de Raios X

# Espectrometria de Raios X

.... é um método de análise  
qualitativa e quantitativa  
da composição elementar  
pela excitação de átomos  
e detecção de seus  
raios X característicos

# Análise por Fluorescência de Raios X

## Análise da **Composição Elementar**

H																	He
Li	Be										B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg										Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac															
			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No		

# Análise Elementar usando Raios X

- ▶ Emissão dos raios X característicos
  - ▶ XRF      Análise por Fluorescência de Raios X
- ▶ Transições de elétrons entre níveis internos do átomo
- ▶ Energia dos fótons > energia de ligação química
- ▶ Energia dos raios X característicos independente da ligação química
- ▶ Amostras sólidas e líquidas podem ser medidas diretamente
- ▶ não-destrutiva (para a amostra)

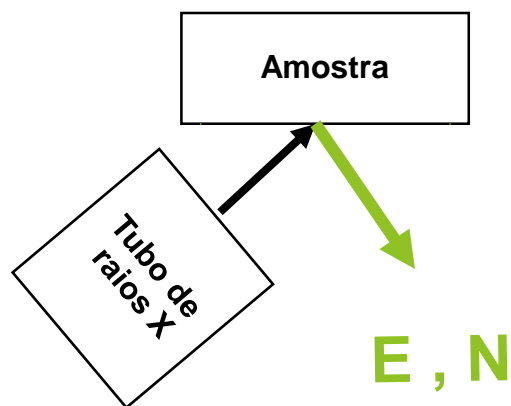
# XRF Análise por Fluorescência de Raios X

Raios X característicos são criados por transições eletrônicas em níveis internos e portanto

- ▶ a energia / comprimento de onda é (quase) independente da ligação química
- ▶ amostras sólidas e líquidas podem ser analisadas diretamente
- ▶ pouca ou nenhuma preparação da amostra é necessária
- ▶ a análise é não-destrutiva (para a amostra)
- ▶ os espectros de raios X são menos complexos do que os espectros ópticos



# XRF Análise por Fluorescência de Raios X



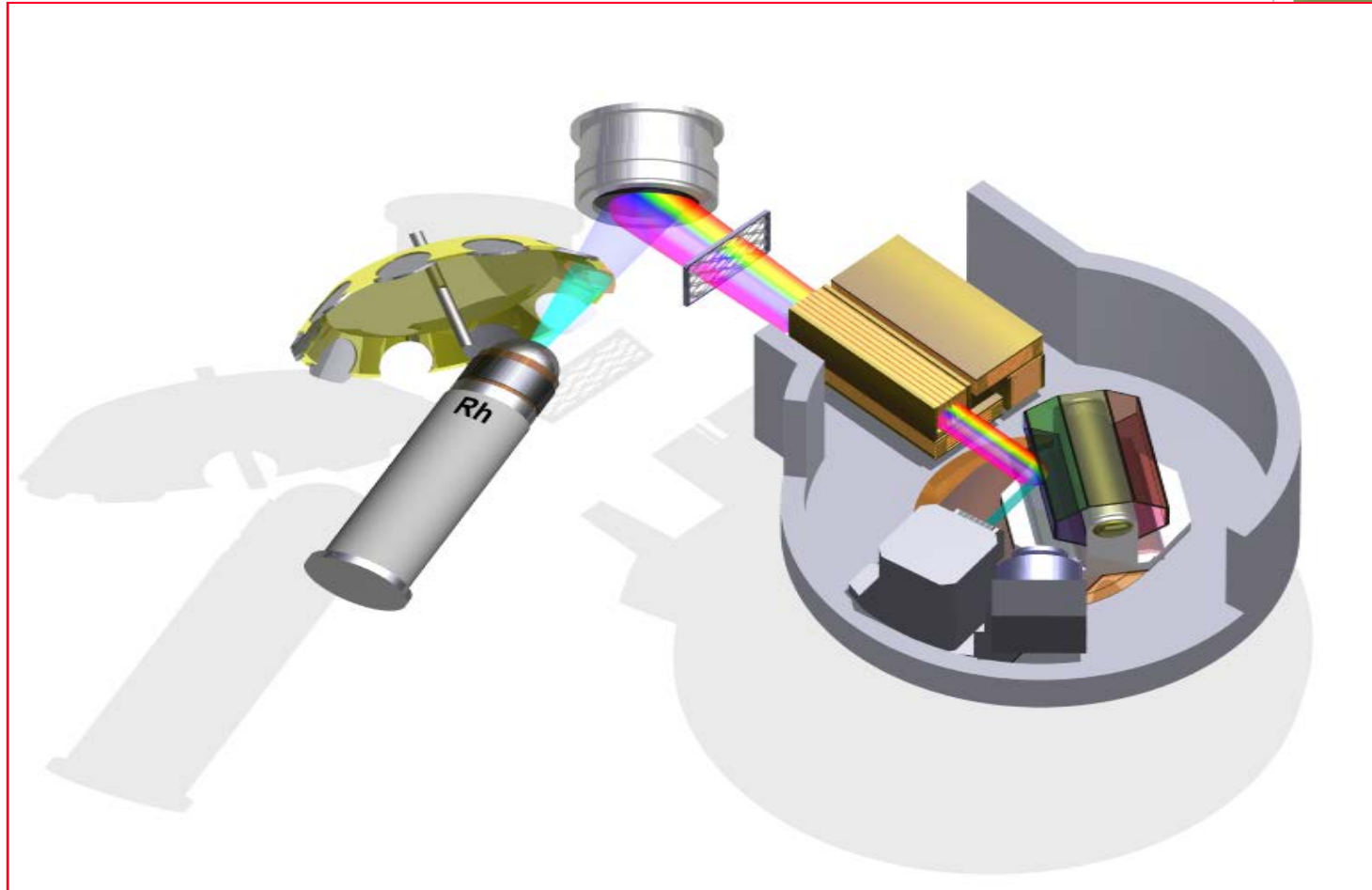
Energia dos fótons de raios X

- ▶ elemento
- ▶ análise qualitativa

Número de fótons de raios X a uma dada energia

- ▶ concentração
- ▶ análise quantitativa

# Equipamento



# XRF Análise por Fluorescência de Raios X

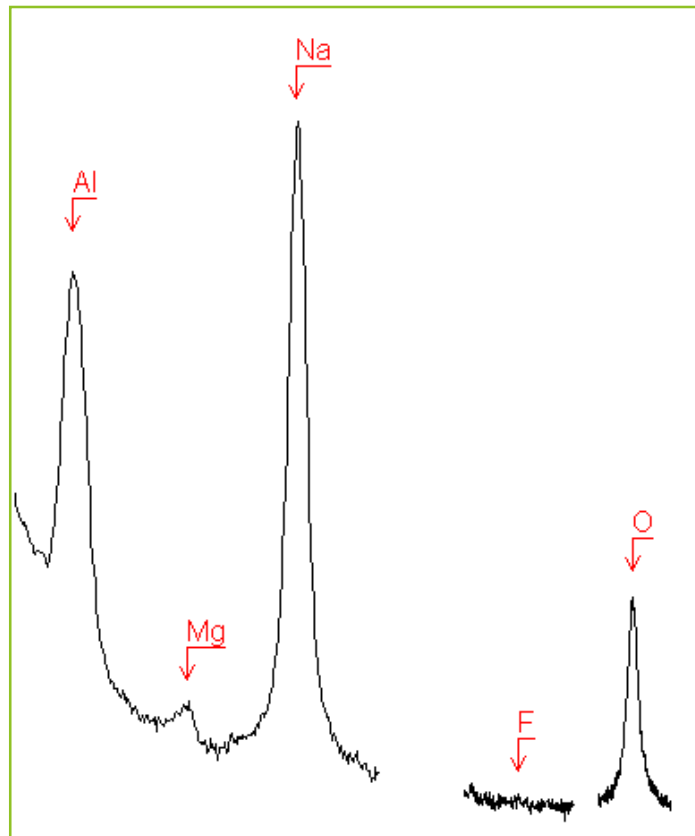
## Desempenho Analítico

O desempenho analítico de um espectrômetro de raios X é determinado por:

- ▶ a faixa de elementos
- ▶ a separação dos elementos (“resolução”)
- ▶ a sensibilidade
- ▶ a razão pico e background
- ▶ o limite de detecção
- ▶ a reprodutibilidade

# XRF Análise por Fluorescência de Raios X

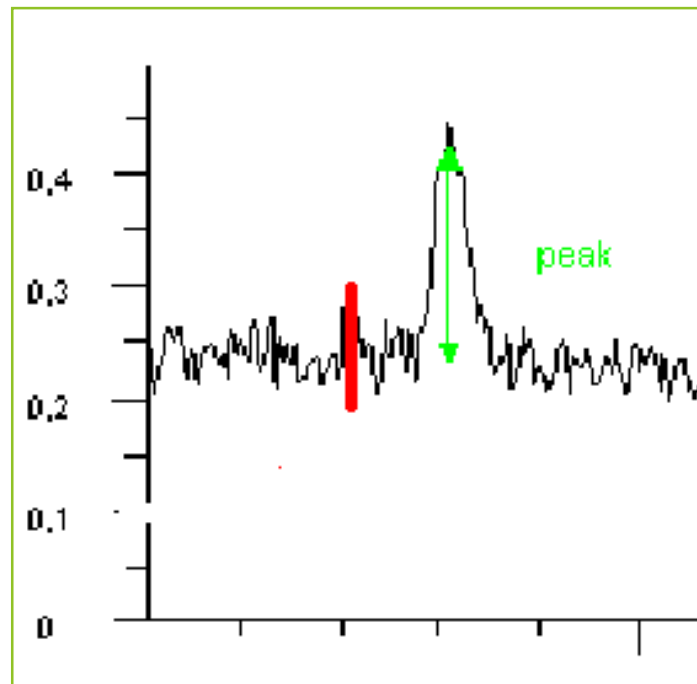
## Separação dos Elementos



Elemento	Energia	Diferença
▶ Al	1486 eV	
		233 eV
▶ Mg	1253 eV	
		213 eV
▶ Na	1041 eV	
▶ F	677 eV	
		152 eV
▶ O	525 eV	

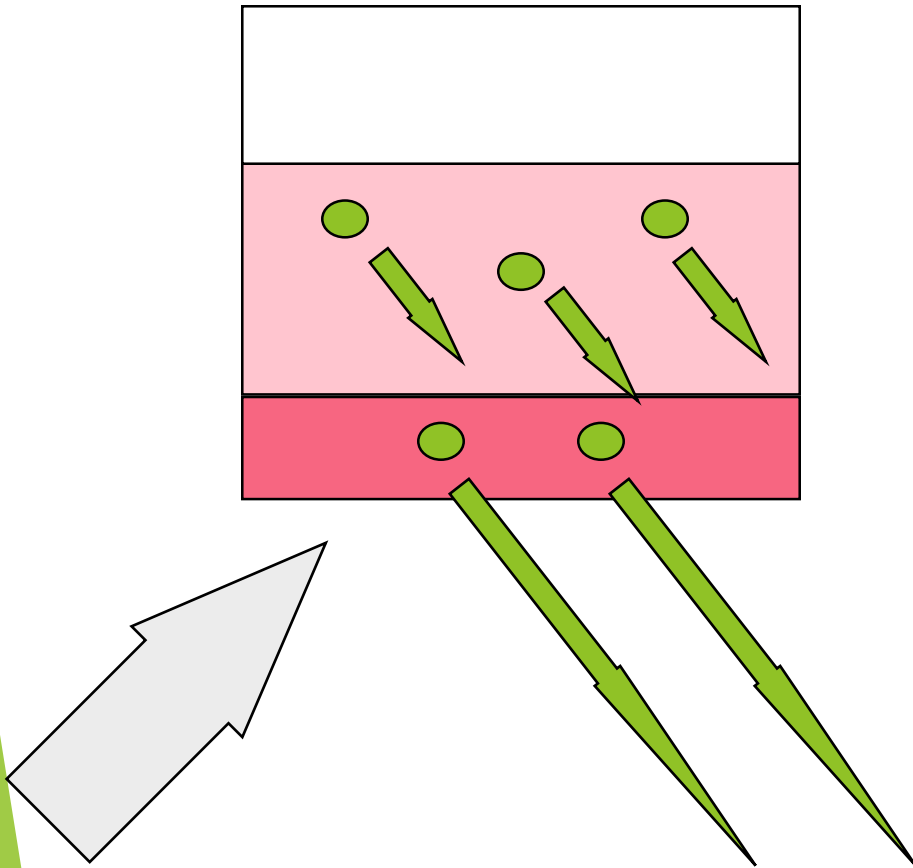
# Análise por Fluorescência de Raios X

## Desempenho Analítico para Elementos Traços



- ▶ Limite de Detecção (LLD) definido como:  
a concentração que fornece um sinal líquido/background "ruído"

## Análise por Fluorescência de Raios X – Camada analisada na superfície da amostra

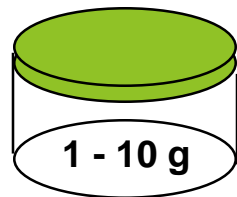
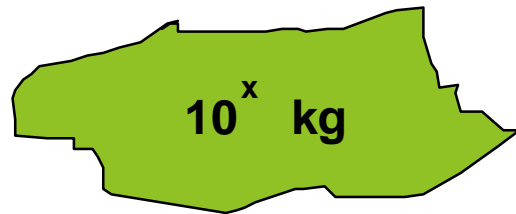


Nenhuma excitação nas camadas superiores da amostra

As camadas inferiores da amostra podem ser excitadas, mas emitem radiação que será absorvida dentro da amostra

Radiação fluorescente medida vem de uma camada próxima da superfície da amostra

XRF: O volume da espécie é representativo para o material?

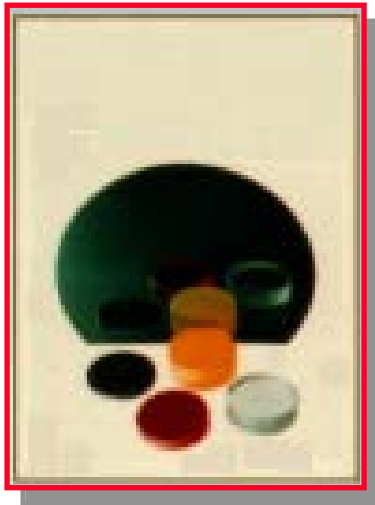


**Amostragem**

**Pulverização,  
Prensagem ou  
Fusão**

**Espécie (material analisado)**

# Materiais “sem” preparação

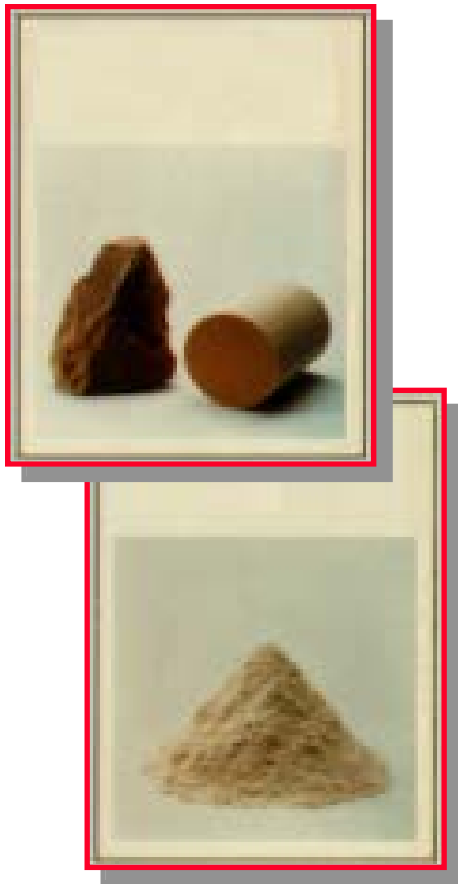


- ▶ vidros, polímeros ...
- ▶ possibilidade de medida direta
- ▶ amostra precisa se ajustar ao copo
  - ▶ Diâmetro máximo: 51 mm
  - ▶ Altura máxima: 40 mm
- ▶ preparação mínima
  - ▶ polimento se necessário



# XRF

## Análise de rochas, minérios, minerais, solos



- ▶ superfícies tipicamente heterogêneas
- ▶ preparação por pulverização
  - ▶ **trituração** (tamanho da partícula <1cm)
  - ▶ **moagem** (tamanho da partícula < 50 $\mu$ m)

# XRF

## Amostras em pó soltas e pulverizadas

- ▶ Medida direta em copos líquidos
- ▶ Preparação como pastilhas de pó prensadas
  - ▶ fácil e rápido
  - ▶ efeito do tamanho das partículas !
- ▶ preparação como pérolas fundidas
  - ▶ melhor acurácia
  - ▶ melhor homogeneização
  - ▶ possibilidade de usar padrões sintéticos

# Amostras em pó soltas e pulverizadas

## Medida direta em copos líquidos



- ▶ Na a U
  - ▶ Absorção pela folha
  - ▶ Ambiente de He necessário?
- ▶ para análise qualitativa e semi-quantitativa
- ▶ para análise quantitativa somente em casos especiais

# XRF

## Análise de Líquidos



- ▶ água, óleo, combustível, solventes, ...
- ▶ medidas em
  - ▶ Copos para líquidos
  - ou
  - ▶ nos filtros

# WD-XRF

## Análise por Fluorescência de raios X

- ▶ (Be), B, C, N, O e F em amostras secas e sólidas
- ▶ Todos os elementos do Na ao U em qualquer tipo de amostra
- ▶ Concentrações de sub ppm a 100 %
- ▶ Acurácia relativa acima de 0.05 %
- ▶ Limites de detecção típicos (LLD) 1 a 10 ppm
- ▶ LLD abaixo de 50 ppb em materiais leves (óleo, plásticos)
- ▶ LLD 100 a 1000 ppm para B, C, N e O

# Espectroscopia Raman

- ▶ A espectroscopia Raman é uma técnica analítica não destrutiva utilizada para caracterizar a natureza molecular das amostras que permite a identificação de minerais de maneira rápida e com preparação de amostra similar àquela da observação ótica. A técnica consiste na irradiação de um feixe de laser monocromático sobre a amostra e a luz espalhada é analisada em um espectrômetro. Parte da luz espalhada possui uma frequência diferente da luz incidente como consequência das mudanças nas energias vibracional e rotacional das ligações químicas das moléculas ou cristais e vibração da rede cristalina. Esta técnica permite a caracterização de centros de cor, identificação de alguns elementos traço e alterações na ordem estrutural de gemas e jóias.

# O que é a técnica Raman

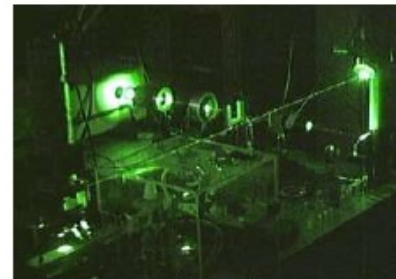
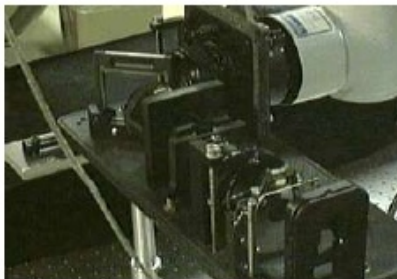
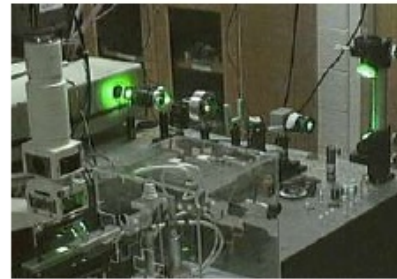
## Sir Chandrasekhara Venkata Raman



- November 7, 1888 - November 21, 1970
- Won the Nobel prize in 1930 for Physics
- Discovered the “Raman effect”
- Besides discovering the Raman effect he studied extensively in X-ray Diffractions, Acoustics, Optics, Dielectrics and Colloidal solutions.

# Instrumentos

## Raman Instruments





# Equipamentos modernos

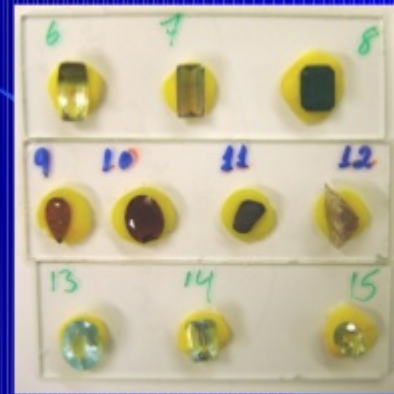


## ■ APLICAÇÕES

- **Indústria farmacêutica** – fases do produto farmacêutico, design e processo de produção. Fiscalização e controle de processos de fabricação.
- **Carbono e diamante** – controle de qualidade. Classificação de diamantes e quiralidade dos nanotubos de carbono (ângulo de dobradura do nanotubo).
- **Ciência forense** – identificação de substâncias desconhecidas.
- **Arte e patrimônio** – identifica os materiais originais (tintas, pigmentos e outros) do objeto a ser restaurado e pode ajudar na datação e autoria da peça.
- **Biológicas e biomédicas** – ajuda a distinguir entre células cancerosas, pré-cancerosas e tecidos normais.
- **Indústria alimentícia** – na descoberta de macro-moléculas, como proteínas, água, carboidrato e lipídios.

# Exemplos

## Análise de gemas



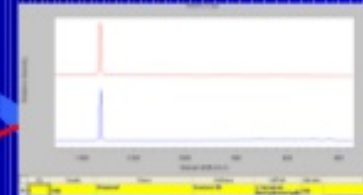
# Joia

## Análise de gemas

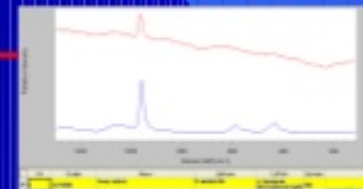
Alta  
fluorescência –  
rubi?



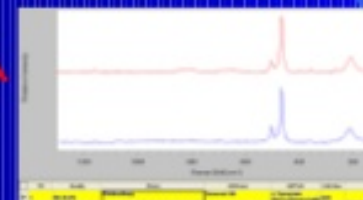
diamante



marfim

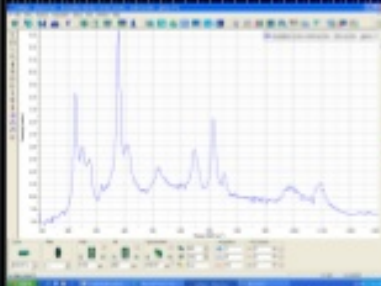


calcedônia

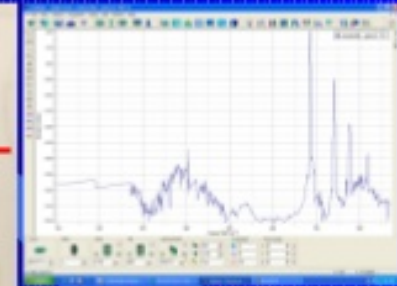
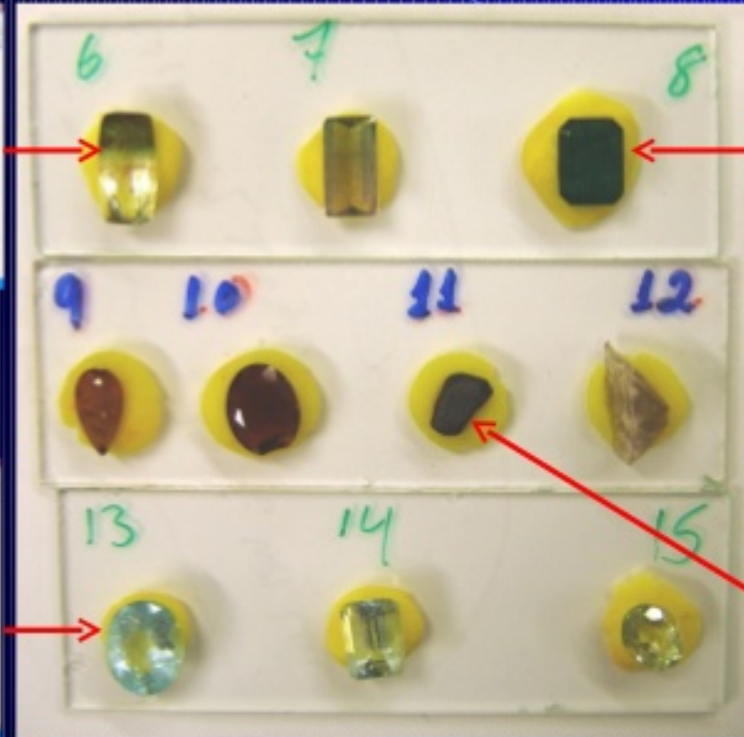


# Gemas verdadeiras

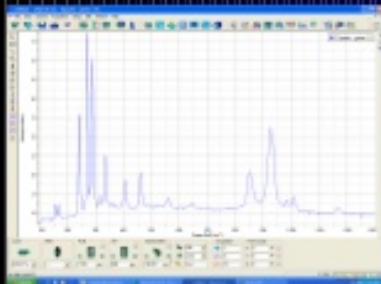
## Análise de gemas



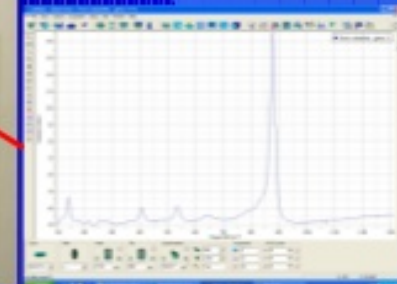
Turmalina verde



Esmeralda



Topázio



Ferro columbita



# Gema falsa

## Análise de gemas

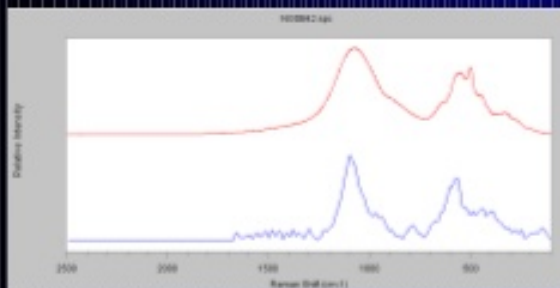
diamante

esmeralda

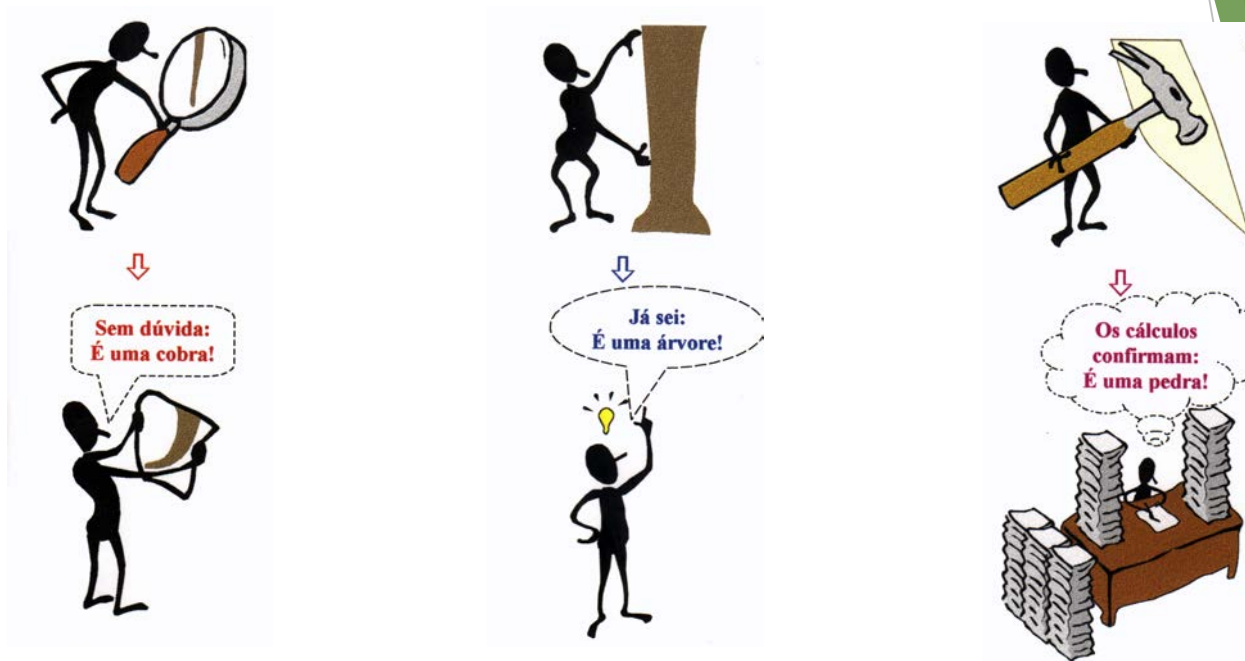


vidro

topázio



# Cada técnica determina algumas propriedades



**Mas, várias técnicas juntas...**

