



Jean Michel da Silva Pereira

**Análise de meteoritos por espectrometria de massa
(²⁵²Cf-PDMS) e por espectroscopias de Raios X e de
infravermelho (XRD, XRF, PIXE, FTIR e Raman)**

Dissertação de Mestrado

Dissertação apresentada como requisito parcial para
obtenção do título de Mestre pelo Programa de Pós-
Graduação em Física da PUC-Rio.

Orientador: Prof. Enio Frota da Silveira
Co-orientadora: Dr^a. Cássia Ribeiro Ponciano

Rio de Janeiro
Março de 2015



Jean Michel da Silva Pereira

**Análise de meteoritos por espectrometria de massa
(252Cf-PDMS) e por espectroscopias de Raios X e de
infravermelho (XRD, XRF, PIXE, FTIR e Raman)**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-Graduação em Física do Departamento de Física do Centro Técnico Científico da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

Prof. Enio Frota da Silveira

Orientador
Departamento de Física – PUC-Rio

Dr^a. Cássia Ribeiro Ponciano

Co-Orientadora
Departamento de Física – PUC-Rio

Prof^a. Maria Elizabeth Zucolotto

UFRJ

Prof. Jorge Márcio Ferreira Carvano

Observatório Nacional

Prof. Manfredo Harri Tabacniks

USP

Prof. Eduardo Seperuelo Duarte

Instituto Federal de Educação

Prof^a. Daniela Lazzaro

Observatório Nacional

Prof. José Eugenio Leal

Coordenador Setorial do Centro
Técnico Científico – PUC-Rio

Rio de Janeiro, 31 de março de 2015.

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, do autor e do orientador.

Jean Michel da Silva Pereira

Graduou-se em Licenciatura em Física pelo Instituto Federal do Rio de Janeiro (2012). Possui experiência na área de estudo e caracterização de amostras de meteoritos.

Ficha Catalográfica

Pereira, Jean Michel da Silva

Análise de meteoritos por espectrometria de massa (252Cf-PDMS) e por espectroscopias de Raios X e de infravermelho (XRD, XRF, PIXE, FTIR e Raman) / Jean Michel da Silva Pereira ; orientador: Enio Frota da Silveira; co-orientadora: Cássia Ribeiro Ponciano. – 2015.

152 f. : il. (color.) ; 30 cm

Dissertação (mestrado)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Física, 2015.

Inclui bibliografia

1. Física – Teses. 2. Condritos carbonáceos. 3. Shergotitos. 4. Espectrometria de massa por dessorção em plasma. 5. FTIR. 6. Raman. 7. XRS. 8. XRF. 9. PIXE. I. Silveira, Enio Frota da. II. Ponciano, Cássia Ribeiro. III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Física. IV. Título.

CDD: 530

Ao professor Hugo José (In Memoriam), por me apresentar à Física.

Agradecimentos

Ao professor Enio Frota da Silveira por me abrir as portas, por toda paciência e dedicação durante a orientação do trabalho.

À Cassia, em especial, por propor o tema, e por todas as valiosas sugestões para a melhoria desse trabalho.

À professora Maria Elizabeth Zucolotto do Museu Nacional-UFRJ, por disponibilizar as amostra utilizadas.

Aos professores Fernando Lázaro Freire Junior e Marcelo Eduardo Huguenin Maia da Costa, por disponibilizar o espectrômetro Raman sempre que necessário, bem como aos colegas Eric Cardona Romani e Cesar Augusto Diaz Mendoza por me ensinarem a operá-lo.

Ao professor Manfredo Tabacniks e toda equipe do LAMFI-USP pela realização das medidas e análise de PIXE. Em especial ao Marcos Moro por sua solicitude.

Ao professor Vladimir Ivanovitch por sugerir as medidas de difração de raios X e realizar a medida inicial de uma das amostras, em difratômetro por ele construído, e por levar a mesma amostra à UERJ para medida de fluorescência de raios X.

Ao professor Marcelino Jose dos Anjos do Instituto de Física da UERJ por realizar a medida de fluorescência de raios X.

Ao professor Roberto Ribeiro de Avillez por permitir a utilização do difratômetro de raios X do Departamento de Engenharia de Materiais da PUC-Rio e às Dr^a Sonia Letichevsky e Dr^a Anja Dosen pela realização das medidas e ajuda na análise dos resultados.

À minha noiva Dalva.

À minha família.

Aos técnicos e funcionários do Laboratório Van de Graaff por sempre estarem dispostos a ajudar.

Aos colegas da pós-graduação, em particular à Cíntia Pires por ajudar sempre que necessário.

Aos professores do Departamento de Física.

Ao CNPq e à CAPES pelo apoio financeiro sem o qual esse trabalho não seria possível.

Resumo

Pereira, Jean Michel da Silva; da Silveira, Enio Frota (Orientador); Ponciano, Cássia Ribeiro (Co-orientador). **Análise de meteoritos por espectrometria de massa (^{252}Cf -PDMS) e por espectroscopias de Raios X e de infravermelho (XRD, XRF, PIXE FTIR e Raman)**. Rio de Janeiro, 2015. 152p. Dissertação de Mestrado-Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

A pesquisa em meteoritos é de extrema importância para o entendimento de certos processos astrofísicos, pois estes objetos trazem em sua estrutura informações fundamentais para a compreensão da evolução do Sistema Solar. Neste trabalho, são estudadas amostras dos meteoritos Isna, Allende e Zagami. As técnicas analíticas utilizadas foram: espectrometria de massa (^{252}Cf -PDMS-TOF), espectroscopia vibracional (FTIR-MIR e Raman) e espectroscopias de raios X (XRF, XRD e PIXE). Além dessas análises, o meteorito Isna foi submetido a um processamento térmico com o objetivo de separar os constituintes refratários dos voláteis; as frações separadas foram analisadas por FTIR, Raman e PDMS. A composição elementar das amostras foi determinada por XRF e PIXE e comparadas. A informação dada pela técnica FTIR restringe-se praticamente à vibração da ligação Si-O. A técnica XRD fornece a composição mineralógica majoritária das fases cristalinas dos meteoritos Isna e Allende mostrando que ambos possuem olivina (forsterita - Mg_2SiO_4) e troilita (FeS). Os espectros Raman dos condritos carbonáceos Isna e Allende confirmam a ocorrência de olivina e revelam o grau de desordem da matéria orgânica contida em suas matrizes: o Allende tem maior grau de maturidade térmica, possivelmente por ter sido exposto a maiores temperaturas. O espectro Raman do não condrito Zagami mostra a existência de diopsídio ($\text{MgCaSi}_2\text{O}_6$). Os resultados obtidos por PDMS, para íons secundários positivos e negativos, permitem a identificação de isótopos e de estruturas silicáticas.

Palavras - chave

Condritos carbonáceos; shergotitos; espectrômetro de massa por dessorção em plasma ; FTIR; Raman; XRS, XRF, PIXE.

Abstract

Pereira, Jean Michel da Silva; da Silveira, Enio Frota (Advisor); Ponciano, Cássia Ribeiro (Co-advisor). **Meteorite analysis by mass spectrometry (^{252}Cf -PDMS) and by X-Ray and infrared spectroscopies (XRD, XRF, PIXE, FTIR and Raman)**. Rio de Janeiro, 2014. 152p. MSc. Dissertation - Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

The research on meteorites is particularly relevant for the study of several astrophysics processes since these cosmic objects carry in their structure basic information useful for the understanding of the solar system evolution. In this work, samples of the Isna, Allende e Zagami meteorites are studied. The employed analytical techniques were: mass spectrometry (^{252}Cf -PDMS-TOF), vibrational spectroscopy (FTIR-MIR and Raman) and X-ray spectroscopies (XRF, XRD and PIXE). In another series of measurements, the Isna meteorite was thermally processed aiming to separate the material into two samples: one, having residuals with refractory minerals, and another containing the sublimated and re-condensed constituents; the two fractions were analyzed by FTIR, Raman and PDMS. The elemental compositions of the samples were determined by XRF and PIXE. FTIR results are practically limited to the Si-O link absorption. The XRD analyses of Isna and Allende meteorites inform that the majoritarian mineralogical compositions of their crystalline phases are due to olivine (forsterite - Mg_2SiO_4) and to troilite (FeS). The Raman spectra the carbonaceous chondrites Isna and Allende confirm the occurrence of olivine and yields the disorder degree of the organic material in their matrixes: the Allende one has a higher thermal maturity degree, suggesting that it was exposed to higher temperatures in outer space. The Raman spectrum of the achondrite Zagami sample shows the occurrence of diopside ($\text{MgCaSi}_2\text{O}_6$). The PDMS results, obtained for positive and negative secondary ions, allow the identification of isotopes and of silicate structures.

Keywords

Carbonaceous chondrites; shergotites; plasma desorption mass spectrometry; FTIR; Raman; XRS, XRF, PIXE.

Sumário

1	Introdução	19
2	Meteoritos – Considerações Gerais	22
2.1	Introdução	22
2.2	Classificação dos meteoritos	27
2.3	Amostras utilizadas	32
2.3.1	Meteorito Isna.....	32
2.3.2	Meteorito Allende.....	32
2.3.3	Meteorito Zagami	34
3	Métodos experimentais	35
3.1	Introdução	35
3.2	Amostragem de meteoritos	36
3.3	Espectrometria de massa por tempo de voo – 252Cf-PDMS-TOF	36
3.3.1	O espectrômetro de massa	37
3.3.2	Descrição experimental	40
3.3.3	Sistemas de aquisição de dados e calibração das medidas	41
3.4	Espectroscopia vibracional	42
3.4.1	Conceitos preliminares	42
3.4.2	Processos de absorção infravermelha	44
3.4.3	Espectroscopia Infravermelha	45
3.4.4	Processos de espalhamento Raman	48
3.4.5	Espectroscopia Raman.....	52
3.5	Espectroscopia de raios X.....	54

3.5.1	Produção de raios X.....	54
3.5.2	Fluorescência de raios X.....	57
3.5.3	PIXE	59
3.5.4	Difração de raios X.....	65
3.6	Experimento de processamento térmico do meteorito Isna.....	69
4	Resultados Comentados	72
4.1	PDMS	72
4.1.1	Interpretação dos espectros de massa de íons negativos	72
4.1.2	Interpretação dos espectros de massa de íons positivos	81
4.1.3	Comparação entre regiões de massas altas	90
4.2	Espectroscopia Infravermelha – FTIR.....	97
4.2.1	Meteorito Isna.....	97
4.2.2	Meteorito Allende.....	98
4.2.3	Meteorito Zagami	100
4.3	Espectroscopia Raman.....	102
4.3.1	Análise comparativa	102
4.3.2	Análise das bandas D e G	105
4.4	Espectroscopia de Fluorescência de Raios X	108
4.5	PIXE	110
4.6	Difração de Raios X	112
4.6.1	Isna	112
4.6.2	Allende	113
4.7	Processamento térmico do meteorito Isna	115
4.7.1	Resultados PDMS do filme evaporado.....	115
4.7.2	Resultados PDMS do resíduo	119
4.7.3	Resultados FTIR	122
4.7.4	Resultados Raman	124

5 Discussão.....	127
5.1 Resumo das técnicas e discussão dos resultados obtidos	127
5.1.1 252Cf-PDMS-TOF	128
5.1.2 FTIR-MIR.....	129
5.1.3 Raman.....	130
5.1.4 XRF e PIXE.....	131
5.1.5 XRD.....	132
5.2 Discussão sobre o processamento térmico	133
5.3 Protocolo de análise de meteoritos	134
6 Conclusões e Perspectivas	136
Referências Bibliográficas	138
Apêndice A	144
Apêndice B	147
Apêndice C.....	152

Lista de figuras

Figura 2.1 - Imagem das contas de ferro meteorítico encontrados nas joias egípcias. Crédito: Gianluca Miniaci	23
Figura 2.2 - Ilustração de uma chuva de meteoros e sua relação com a passagem de um cometa. Os meteoróides que geram esta chuva (que ocorre a 100 km de altitude) têm tipicamente o tamanho de um grão de areia e se desintegram em segundos	25
Figura 2.3 - Etapas da entrada de um meteoróide na atmosfera terrestre até cair no solo como meteorito	27
Figura 2.4 - Fotografia do meteorito Allende. Crédito: AJS CosmicTreasures	33
Figura 3.1 - Diagrama interno do espectrômetro de massa ^{252}Cf -PDMS-TOF utilizado. Os FF induzem a dessorção. Cada íon, com a polaridade desejada, ao atravessar a região entre a amostra polarizada eletricamente e a grade aterrada, é submetido a uma força que o acelera na direção do tubo de tempo de voo.....	38
Figura 3.2 – Fotografia do sistema ^{252}Cf -PDMS do Laboratório Van de Graaff. O sistema é composto por: (A) pré-câmara; (B) bomba turbo molecular de levitação magnética; (C) tubo de tempo de voo; (D) câmara principal onde estão a amostra e a fonte de ^{252}Cf ; (E) fontes de alta tensão; (F) mostrador do medidor de pressão; (G) controle da bomba turbo; detectores (não indicados)	40
Figura 3.3 - Condição necessária para uma molécula absorver um fóton: apenas se a energia do fóton for igual à diferença entre dois níveis de energia da molécula... ..	43
Figura 3.4 - Espectro IR de absorbância do meteorito Isna.	46

Figura 3.5 – Fotografia do espectrômetro FTIR do Laboratório Van de Graaff utilizado neste trabalho.	48
Figura 3.6 - Transições responsáveis pela absorção de infravermelho e pelos espalhamentos Rayleigh e Raman. No processo Rayleigh, o fóton espalhado tem mesma energia do incidente. No processo Raman (Stokes), o fóton é espalhado com energia menor que a do fóton incidente A linha tracejada corresponde a um estado proibido por transição direta do estado fundamental.	50
Figura 3.7 - Espectro Raman do meteorito Isna.....	52
Figura 3.8 - Foto do espectrômetro Raman utilizado nesse trabalho. Ao lado encontra-se a foto do laser	54
Figura 3.9 – interação de uma partícula carregada com um núcleo atômico.	55
Figura 3.10 - Modelo simplificado da ionização dos orbitais atômicos pela incidência de partículas carregadas.	56
Figura 3.11 - Diagrama de níveis eletrônicos e principais transições de raios X. A estrutura fina dos níveis de energia não é mostrada..	57
Figura 3.12 – Diagrama de um tubo de raios X. Elétrons gerados em um filamento (catodo) são acelerados por uma região provida de campo elétrico na direção do anodo. Ao colidirem com ele, são bruscamente desacelerados e emitem raios X.	58
Figura 3.13 – Imagem obtida pela câmera do espectrômetro XRF da amostra do Isna sobre uma fita de carbono. O ponto onde foi realizada a medida é indicado	59
Figura 3.14 - Esquema de um feixe de prótons atingindo a amostra. Raios X são emitidos devido a transições entre orbitais atômicos	59

Figura 3.15 - Foto da câmara de análise e dos recipientes que contêm os detectores de raios X da linha PIXE do LAMFI.....	64
Figura 3.16 – Vista interna do porta amostras da linha PIXE do LAMFI.....	65
Figura 3.17 - Raios X incidindo sobre os planos de uma estrutura cristalina. A diferença de caminhos óticos pode gerar difração de raios X.	66
Figura 3.18 – Esquema de funcionamento de um difratômetro com geometria Bragg-Brentano. Adaptado de Barbosa (2006).....	67
Figura 3.19 - Difratoograma obtido a partir de medidas do meteorito Isna. Os picos são as linhas K_{α} do cobre espalhadas coerentemente por diversos planos cristalográficos da amostra.....	68
Figura 3.20 - Foto do difratômetro D8 Discovery utilizado.	69
Figura 3.21 - Foto da câmara de deposição no momento do experimento de processamento térmico do meteorito Isna. Em destaque a barquinha e os substratos.	71
Figura 4.1 – Espectros de massa de íons negativos dos três meteoritos até 1000 u e em escala semi -logarítmica.	73
Figura 4.2 – Espectros de massa de íons negativos na faixa de 0 a 70 u. a) Isna; b) Allende; c) Zagami; d) fita de carbono.	76
Figura 4.3 – Espectros de massa de íons negativos na faixa de 70 a 150 u. a) Isna; b) Allende; c) Zagami; d) fita de carbono	77
Figura 4.4 – Espectros de massa de íons negativos na faixa de 150 a 230 u. a) Isna; b) Allende; c) Zagami; d) fita de carbono.	78

Figura 4.5 - Espectros de massa de íons negativos na faixa de 200 a 400 u. a) Isna; b) Allende; c) Zagami e d) fita de carbono.	80
Figura 4.6 – Espectros de massa de íons positivos dos três meteoritos em escala semi-logarítmica.....	81
Figura 4.7– Espectros de massa de íons positivos na faixa de 0 a 70 u. a) Isna; b) Allende; c) Zagami e d) fita de carbono. Notar a ausência de Na ⁺ e Mg ⁺ no espectro da fita.....	83
Figura 4.8 – Espectros de massa de íons positivos na faixa de 70 a 150 u. a) Isna; b) Allende; c) Zagami e d) fita de carbono	85
Figura 4.9 - Espectros de massa de íons positivos na faixa de 150 a 230 u. a)Isna; b)Allende; c) Zagami e d) fita de carbono.	86
Figura 4.10 – Espectros de massa de íons positivos na faixa de 230 a 350 u. a) Isna; b) Allende; c) Zagami e d) fita de carbono.	88
Figura 4.11 – Espectros de massa de íons positivos na faixa de 300 a 600 u. a) Isna; b) Allende; c) Zagami e d) fita de carbono.	89
Figura 4.12 – Espectros de massa de íons negativos, comparação entre massas altas. a) Isna; b) Allende; c) Zagami e d) fita de carbono.....	91
Figura 4.13 – Espectros de massa de íons negativos, comparação entre massas altas. a) Isna; b) Allende; c) Zagami e d) fita de carbono.....	92
Figura 4.14 – Espectros de massa de íons positivos, comparação entre massas altas. a) Isna; b) Allende; c) Zagami e d) fita de carbono.....	94
Figura 4.15 – Isna: (a) positivo (b) negativo; Allende: (c) positivo (d) negativo; Zagami: (e) positivo (f) negativo	96

Figura 4.16 – Espectros IR de transmissão: a) dos três meteoritos, Zagami, Isna e Allende; b) de quatro amostras de minerais, de cima para baixo: piroxênio, clorita, olivina e labradorita (Sandford, 2010).....	97
Figura 4.17 - Espectro IR de absorbância do meteorito Isna. As linhas verticais indicam picos gerados pela presença de olivina	98
Figura 4.18 - Comparação entre os espectros IR do Isna e do Allende. Poucas diferenças são observadas entre os dois	99
Figura 4.19 - Espectro IR de absorção do Allende. As linhas verticais indicam a posição dos picos devido à vibração de estiramento da ligação Si-O (três primeiros, à esquerda) e os picos devido a vibrações de flexão das ligações Si-O-Si (três últimos, à direita)	99
Figura 4.20 - Espectro IR de transmissão do meteorito Zagami	101
Figura 4.21 - Comparação entre espectros IR de absorbância: (a) do meteorito Zagami e (b) do mineral jadeita.....	101
Figura 4.22 - Espectros Raman dos meteoritos Isna (a) e Allende (b).....	103
Figura 4.23 - Espectro Raman do mineral olivina puro	103
Figura 4.24 - Espectro Raman do Zagami	104
Figura 4.25 – Espectro Raman do Zagami.....	104
Figura 4.26 - Ajuste com uma lorentziana das bandas D e G do espectro Raman do meteorito Isna	106
Figura 4.27 - Ajuste com uma lorentziana das bandas D e G do espectro Raman do meteorito Allende	106
Figura 4.28 - Espectro XRF do Isna mostrando sua composição elementar do Si ao Cu.....	108

Figura 4.29 - Espectro XRF da fita de carbono. A linha corresponde à linha de fundo	109
Figura 4.30 – Espectro XRF do Isna superposto ao da fita de carbono (substrato). A linha verde (mais clara) representa o espectro do meteorito e a cinza o da fita.....	109
Figura 4.31 - Espectros de raios X obtidos pela técnica PIXE. (a) Isna; (b) Allende e (c) Zagami.....	111
Figura 4.32 - Difratoograma do Isna ajustado pelo método de refinamento do Rietveld. A curva inferior (azul) indica a diferença entre o difratograma e o ajuste. As fases presentes são identificadas pelas linhas verticais. As fases cristalinas do Isna são constituídas praticamente por estes dois minerais).....	113
Figura 4.33 - Difratoograma do Allende ajustado pelo método de refinamento do Rietveld. A curva inferior (azul) indica a diferença entre o difratograma e o ajuste. As fases presentes são identificadas pelas linhas verticais.....	113
Figura 4.34 - Comparação entre os difratogramas de Isna e Allende: a semelhança é muito grande	114
Figura 4.35 – Espectros de massa de íons negativos do filme depositado obtido no processamento térmico do Isna	116
Figura 4.36 - Diferentes faixas de massa do mesmo espectro de íons positivos do filme depositado obtido no processamento térmico do Isna	118
Figura 4.37 - Diferentes faixas de massa do mesmo espectro de íons negativos do resíduo obtido no processamento térmico do Isna.....	120
Figura 4.38 - Diversas faixas do espectro de massa de íons positivos do resíduo obtido após o processamento térmico do Isna	121

Figura 4.39 - (a) Comparação entre os espectros FTIR, de 1500 a 400 cm^{-1} , de: Isna não processado; resíduo e filme condensado após o processamento térmico; (b) Espectro FTIR, de 2000 a 1000 cm^{-1} , do filme condensado do Isna; (c) Comparação entre os espectros FTIR, de 4000 a 3000 cm^{-1} , do: Isna não processado; resíduo e filme condensado	123
Figura 4.40 – Espectro Raman do resíduo de Isna. (a) Espectro total, (b) Ajuste das bandas D e G com lorentzianas	125
Figura 4.41 - (a) Espectro Raman do filme condensado do meteorito Isna; (b) Ajuste das bandas D e G com lorentzianas.....	126
Figura B.1 – Espectros de massa de íons negativos na faixa de 100 a 200 u. (a) anortita; (b) janeita e (c) neferlina	148
Figura B.2 – Espectros de massa de íons positivos na faixa de 100 a 200 u. (a) anortita; (b) janeita e (c) neferlina	149
Figura B.3 – Espectros de massa de íons positivos na faixa de 200 a 600 u. (a) anortita; (b) janeita e (c) neferlina	150
Figura B.4 – Espectros de massa de íons positivos na faixa de 200 a 600 u. (a) anortita; (b) janeita e (c) neferlina	151
Figura C.1 – Diagrama com passos básicos para identificação de um suposto meteorito	152

Lista de tabelas

Tabela 2.1 - Principais chuvas de meteoros relacionadas à constelações de onde parecem se originar.....	25
Tabela 2.2 - Classificação química dos meteoritos.....	29
Tabela 3.1 - Regiões espectrais no infravermelho.....	46
Tabela 4.1 - Massas atribuídas a agregados de carbono	74
Tabela 4.2 - Abundâncias dos isótopos do magnésio e do potássio na Terra	82
Tabela 4.3 – Comparação das intensidades de alguns picos na faixa de massa exibida na figura 4.9	85
Tabela 4.4 - Parâmetros Raman obtidos a partir dos espectros de Isna e Allende	107
Tabela A.1 - Composição mineralógica do meteorito Isna	144
Tabela A.2 - Composição química elementar, em % de massa, dos constituintes mais abundantes dos meteoritos Isna (a) e Allende (b)	145

1 Introdução

O estudo de meteoritos é de extrema importância para o entendimento dos processos que formaram o Sistema Solar, pois são testemunhas que podem trazer em sua estrutura informações fundamentais para a compreensão da evolução do mesmo. Existem meteoritos formados juntos com o Sistema Solar e, portanto, fornecem dados valiosos sobre as condições físicas a que foram expostos durante bilhões de anos. Por esse motivo, entender as características físicas, químicas e mineralógicas dos meteoritos é compreender parte da origem e da evolução do Sistema Solar. Os meteoritos despertaram a curiosidade da humanidade desde a antiguidade uma vez que suas quedas representavam um grande mistério. Considera-se que o estudo de meteoritos como área científica teve início no fim do século XVIII com o surgimento da hipótese de sua origem extraterrestre e com o crescente interesse de diversos pesquisadores que se dedicaram à análise desses objetos. Estudos históricos de meteoritos no século XIX envolveram grandes químicos e mineralogistas. No século XX, um estudo histórico de relevância foi o realizado por Claire Patterson (1922-1995), que calculou a idade da Terra estudando o meteorito Canyon Diablo com o método de datação Pb-Pb por espectrometria de massa (Patterson, 1956).

Existem três formas principais de estudar objetos astronômicos. A mais tradicional é através de observações diretas realizadas por diferentes tipos de telescópios, cada vez mais avançados, em que imagens são analisadas em diferentes faixas do espectro eletromagnético. Outra forma é através de missões espaciais onde sondas ou satélites artificiais são enviados para orbitar e estudar um determinado corpo (planetas ou luas) ou onde sondas e naves, verdadeiros laboratórios móveis, pousam no objeto astronômico de interesse e nele realizam pesquisa científica. Nessa categoria são incluídas as missões tripuladas como foram as missões Apolo à Lua. A terceira forma de se estudar materiais extraterrestres é por meio de experimentos na Terra com amostras de meteoritos e rochas trazidas nas missões espaciais. Em resumo, o estudo de objetos extraterrestres se faz através de observações diretas, missões remotas ou de fragmentos deles que cheguem até a Terra. O acervo meteorítico já existente é constituído por muitas amostras que são testemunhas de diferentes estágios da

formação do Sistema Solar, desde os mais primitivos, provenientes da nebulosa solar até os mais processados que experimentaram o período de acreção e diferenciação planetária. É importante ressaltar o papel do estudo laboratorial de meteoritos no apoio à interpretação de dados obtidos via observações telescópicas ou via missões espaciais, como é o caso da sonda Rosetta enviada para investigar o cometa 67P/Churyumov-Gerasimenko. Outro exemplo é o trabalho de Hutchinson et al. (2014) que investigaram a viabilidade de se estudar amostra de meteoritos marcianos por espectrometria Raman, motivados pelos preparativos da nova missão para Marte prevista para 2018, cuja sonda – ExoMarsRover – está equipada com um espectrômetro desse tipo.

As primeiras informações sobre composição dos meteoritos foram obtidas por técnicas de análise química, consideradas clássicas, que se baseiam em fazer as separações de fases por meios físicos seguidos por ataques químicos seletivos. A partir dos anos 1960 técnicas analíticas mais modernas começaram a ser introduzidas por apresentarem algumas vantagens em relação as técnicas clássicas, como: menor tempo de análise, não serem destrutivas e possuírem maior sensibilidade (Hutchison, 2004). Atualmente a ciência meteorítica é desenvolvida por grupos de pesquisadores de diversas áreas em muitos países com diferentes enfoques. Entre eles pode-se citar: a análise básica para determinação de composição de meteoritos novos ou menos estudados; estudo de meteoritos já bem conhecidos que são revisitados por técnicas modernas e o estudo das modificações causadas por processamentos físicos.

A ideia de estudar meteoritos no Laboratório do Acelerador Van de Graaff (VDG) do Departamento de Física da PUC-Rio surgiu em 2009 durante algumas reuniões com a presença de físicos, astrônomos, geóloga e química. Só no início de 2014 o plano se concretizou com a decisão de estudar as amostras dos meteoritos Isna, Allende e Zagami fornecidas pela professora Maria Elizabeth Zucolotto. Decidiu-se utilizar primeiramente as técnicas disponíveis no Laboratório VDG, que são a espectrometria de massa e as espectroscopias vibracionais de infravermelho e Raman, na análise das três amostras. Além dessas técnicas foram feitas medidas de difração de raios X das amostras dos meteoritos Isna e Allende no Departamento de Engenharia dos Materiais da PUC-Rio.

Também foram feitas no IFUSP medidas com a técnica PIXE a fim de se obter informações sobre composição elementar das três amostras. Foi feita também medida a fluorescência de raios X, na amostra do Isna. Adicionalmente, foi feito um experimento que consistiu em processar termicamente o meteorito Isna, com o objetivo de separar os constituintes mais refratários (resíduo do tratamento térmico) dos mais voláteis (filme condensado). O resíduo e o filme condensado foram estudados separadamente por espectrometria de massa e por espectroscopia vibracional (Infravermelho e Raman); os resultados das duas fases são comparados entre si e com os obtidos antes do processamento.

Os objetivos do presente trabalho são: i) estudar as amostras dos três meteoritos escolhidos e comparar os resultados obtidos com os já existentes na literatura, visto que os meteoritos já foram bem estudados; ii) propor protocolo de análise físico-química instrumental para a análise sistemática de meteoritos e iii) testar a validade de processar termicamente amostras de meteoritos.

A apresentação do trabalho está dividida em seis capítulos. O capítulo 2 aborda os aspectos gerais sobre os meteoritos, uma introdução histórica seguida por definições e a apresentação do sistema básico de classificação dos mesmos. No capítulo 3 é feita uma discussão sobre amostragem de meteoritos e cada uma das seis técnicas utilizadas é descrita em breve exposição dos fundamentos e de funcionamento; ainda neste capítulo é descrito o experimento de processamento térmico realizado sobre o meteorito Isna. No capítulo 4 são apresentados e comentados os resultados obtidos por cada técnica. O capítulo 5 trata da discussão do trabalho como um todo, onde os resultados de uma técnica complementam os de outra. Os dados obtidos são comparados com os da literatura, quando cabível. No capítulo 6 uma breve conclusão é apresentada, seguida de perspectivas para continuação do projeto.

2 Meteoritos – Considerações Gerais

Um dos grandes interesses do estudo de meteoritos é que nos fornece informações relevantes sobre como se formou e como evoluiu o sistema solar. De fato, eles são fragmentos de corpos do sistema solar (asteróides, cometas, Lua, Marte e etc) que chegaram à Terra e são testemunhos naturais desses processos cosmogênicos.

2.1 Introdução

Para a descrição precisa de objetos e processos, é adequado iniciar com considerações terminológicas. Os termos **meteoróide**, **meteoro** e **meteorito** têm a mesma raiz grega “meta” (acima) a qual gerou 'meteor(o)', que significa "*que é do alto, que se eleva, os espaços e os corpos e os fenômenos celestes*" (Dicionário Houaiss, 2009). **Meteoróides** são corpos naturais que se movimentam pelo espaço e cujos diâmetros variam de 10 μm a 1 metro (são, pois, menores do que os asteróides). **Meteoro** (ou *estrela cadente*) é o fenômeno luminoso causado pela passagem de um meteoróide na atmosfera terrestre. **Meteorito** é um fragmento de meteoróide que caiu sobre a superfície da Terra. Meteorologia não se restringe ao estudo de meteoros, evento atmosférico relativamente raro; ao contrário, esta disciplina trata de fenômenos atmosféricos corriqueiros, como ventos, tempestades, raios etc. A ciência específica dos meteoritos é a **Meteorítica**.

Meteoritos ferrosos, hoje chamados de sideritos (do grego, sideros = ferro e que gerou as palavras latinas sidus, sideris = astro, estrela), foram usados no passado para a produção de objetos metálicos particularmente duros, como espadas.

Existem vários relatos desde a antiguidade sobre quedas de objetos vindos do espaço associadas a efeitos surpreendentes de luz e explosões. Estudos arqueológicos atestam que utensílios diversos foram feitos de ferro muito antes de a humanidade desenvolver os processos siderúrgicos. Um trabalho de 2013 confirma a presença de contas de ferro (figura 2.1), entre contas de ouro e de pedras preciosas, em jóias de mais de 5.000 anos (Rehren et al, 2013).



Figura 2.1 - Imagem das contas de ferro meteorítico encontrados nas joias egípcias. Crédito: Gianluca Miniaci.

Até o fim do século XVIII, os meteoritos eram principalmente associados a fenômenos terrestres como erupções vulcânicas (Zucolotto et al, 2013). A aceitação científica de que os meteoritos são materiais extraterrestres teve início a partir de 1794, quando Ernst Chladni publicou um trabalho atribuindo uma origem espacial a esses objetos. No entanto, devido à visão de universo estabelecida na época, o trabalho não foi bem aceito inicialmente, e, mesmo após uma série de testemunhos de novas quedas, os cientistas da época se mantinham céticos em relação a possível origem espacial desses objetos. A evidência mais forte a apoiar a hipótese de Chladni foi uma chuva de meteoritos com mais de 3 mil pedras, testemunhada por centenas de pessoas que aconteceu em 1803 em L'Aigle, vilarejo da Normandia, França. O físico Jean-Baptiste Biot, conhecido pelos seus trabalhos em eletromagnetismo, foi o responsável pela investigação desse episódio e, inicialmente cético, acabou por se convencer, passando a apoiar a hipótese. Certamente, a publicação do trabalho de Chladni e o relatório de Biot foram decisivos para o estabelecimento da área da ciência que estuda amostras geológicas de outros mundos (Carvalho, 2010). A história do início da ciência Meteorítica é bem contada em dois artigos de D.W. Sears (Sears, 1975 e 1977) e foi revista em 1996 por Marvin (Marvin, 1996).

Da leitura desses artigos sobre o início da Meteorítica fica clara a enorme importância dos trabalhos dos mineralogistas e químicos da época. Entre os primeiros químicos que estudaram os meteoritos estão descobridores de alguns

dos elementos químicos. Vale lembrar que em 1869, quando Mendeleiev divulgou a sua Tabela Periódica, eram conhecidos aproximadamente 60 elementos químicos. Portanto, o início da Meteorítica coincide, não por acaso, com os primeiros tempos da Química Moderna; Lavoisier, tido como o pai da Química Moderna morreu em 1794, no mesmo ano da publicação de Chladni.

Estima-se que a incidência de material extraterrestre sobre a Terra seja da ordem de 40.000 toneladas por ano, sendo que menos de 1% apresentam tamanho suficiente para serem recuperados por testemunhas de sua queda, ou por pessoas que os encontrem posteriormente (Hutchison, 2004). Essa grande incidência de material teria adicionado aproximadamente 40 cm de sedimentos meteoríticos que foram incorporados às regiões mais internas à superfície (Zucolotto et al, 2013). Acredita-se que muitos dos meteoróides sejam fragmentos oriundos do Grande Cinturão de Asteróides entre Marte e Júpiter; outros são classificados como marcianos ou lunares.

Os meteoros podem ser esporádicos ou fazerem parte de uma chuva periódica de meteoros. Os esporádicos acontecem sem previsão, vindos de direção indeterminada do céu e são muito comuns. Os que fazem parte de uma chuva de meteoros são caracterizados por acontecerem em determinadas épocas do ano com uma intensidade maior que a comum, aparentando vir de alguma constelação específica e ocorrem em datas conhecidas. Espera-se que, majoritariamente, os meteoróides que originam os meteoros estejam próximos ao plano da eclíptica.

Quando os cometas¹ estão próximos do Sol, parte de sua superfície começa a sublimar formando uma cauda composta por íons, gases, grãos de gelo e poeira. Se a órbita do cometa intercepta a órbita da Terra, as partículas maiores da cauda penetram na atmosfera terrestre, vaporizam-se e são vistas como chuva de meteoros (figura 2.2).

¹ - Cometas são corpos que possuem um núcleo rochoso recoberto por camadas porosas compostas principalmente por gelo (gases condensados). Ao se aproximarem do Sol, o gelo sublima arrastando consigo grãos de poeira. Esta atmosfera difusa é composta de um halo esférico, chamado coma, e de uma ou mais longas caudas.

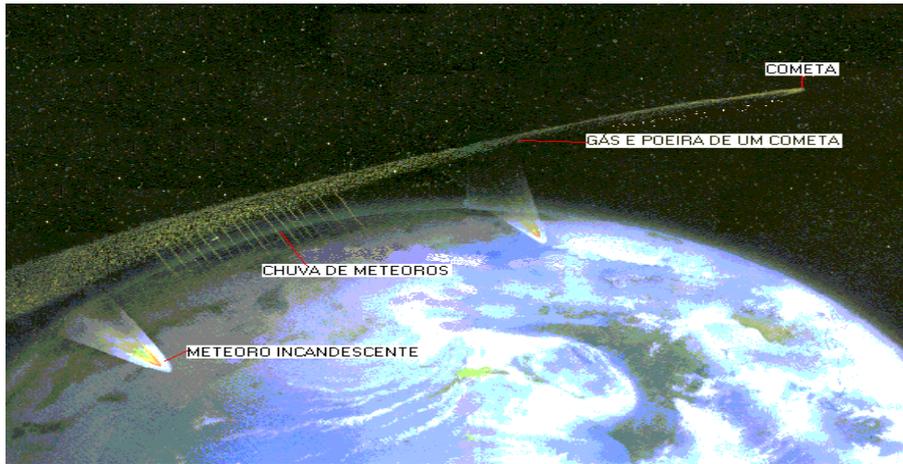


Figura 2.2 - Ilustração de uma chuva de meteoros e sua relação com a passagem de um cometa. Os meteoróides que geram esta chuva (que ocorre a 100 km de altitude) têm tipicamente o tamanho de um grão de areia e se desintegram em segundos. Fonte: <http://www.observatorio.ufmg.br/dicas07.htm>.

Os meteoros de uma chuva parecem surgir de um ponto comum do céu, chamado de radiante, que coincide com a posição de uma constelação. Isso ocorre porque as partículas da cauda têm órbitas próximas a do cometa. A chuva recebe um nome relacionado à constelação a partir da qual aparenta se originar (vide tabela 2.1).

Tabela 2.1 - Principais chuvas de meteoros relacionadas à constelações de onde parecem se originar. Fonte: (Zucolotto et al, 2013) e (<http://www.observatorio.ufmg.br/dicas07.htm>).

Nome	Máximo	Taxa horária*	Constelação	Cometa associado
Quadrantídeas	Jan 3-4	100	Botas	?
Lirídeas	Abr 21-22	12	Lira	Thatcher
Eta-Aquarídeas	Mai 3-5	20	Aquários	Halley
Delta-aquarídeas	Jul 29-30	30	Aquários	?
Perseídeas	Ago 11-12	60	Perseu	Swift-Turttle
Orionídeas	Out 21-22	20	Órion	Harlley
Taurídeas	Nov 7-8	25	Touros	Encker
Leonídeas	Nov 16-18	12	Leão	Tempel-Turttle
Geminídeas	Dez 13-14	90	Gêmeos	Asteróide 3200 Phaeton

* A taxa horária é o número estimado de meteoros que podem ser vistos em uma determinada chuva de estrelas cadentes.

Por serem muito pequenas, as partículas que originam chuvas de meteoros sempre se desintegram na passagem pela atmosfera a uma altitude de 100 km, aproximadamente, nunca atingindo diretamente a superfície terrestre.

Por outro lado, meteoróides que apresentam tamanho e massa grandes o suficiente para sobreviverem à passagem pela atmosfera são os que alcançam a superfície terrestre. Um meteoróide que penetra na atmosfera da Terra apresenta velocidade entre 13 a 70 km/s², que devido ao forte atrito, tende a diminuir durante a passagem pela atmosfera. Para ter uma ideia de quão rápido eles são, toma-se como referência a velocidade de escape na superfície da Terra que é da ordem de 11 km/s. A cerca de 150 km de altura em relação à superfície, a atmosfera torna-se suficientemente densa para causar grande aquecimento por atrito. Este forte aquecimento causa vaporização na superfície do meteoróide. Além disso, o ar que o cerca é ionizado provocando iluminação intensa. Com o aumento da densidade do ar, há formação de ondas de choque muito intensas que, a cerca de 90 km da superfície da Terra, podem causar a explosão do meteoróide. Fragmentado, a seção de choque de frenamento total (somada sobre todos os fragmentos) aumenta e a velocidade dos fragmentos diminui. O ponto onde isso ocorre é denominado ponto de retardo e a partir dele os fragmentos caem com velocidade constante até atingirem o solo como meteoritos (Zucolotto et al, 2013). Todos estes efeitos estão na figura 2.3 e foram bem demonstrados pela explosão, a ~ 40 km de altitude, de um meteoróide no céu da região dos Montes Urais, na Rússia, por volta das 9:20, hora local, na manhã do dia 15/02/2013. Foi uma queda histórica porque pela primeira vez um fenômeno como este foi registrado por milhares de imagens e divulgado pela TV e pela Internet em todo o mundo (jornal o Globo, 16/02/2013). O meteorito foi batizado de Chelyabinsk.

² - A velocidade tangencial da Terra em relação ao Sol é $v \sim 30$ km/s. Deve-se considerar que a velocidade do meteoróide é, na verdade, uma composição dessa velocidade da Terra com a velocidade do meteoróide propriamente dita.

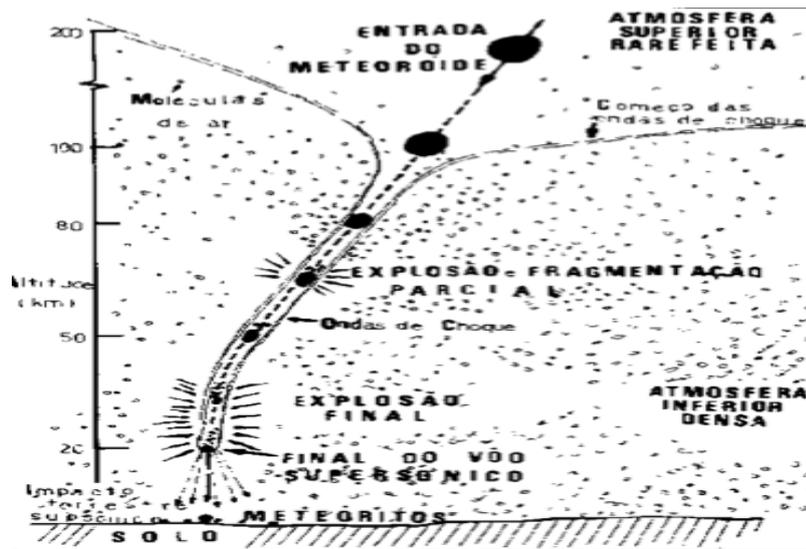


Figura 2.3 - Etapas da entrada de um meteoróide na atmosfera terrestre até cair no solo como meteorito (Zucolotto et al, 2013).

2.2 Classificação dos meteoritos

Os meteoritos recebem o nome do local onde caem ou onde são encontrados. Todos os meteoritos identificados são registrados no Meteoritical Bulletin Database (<http://www.lpi.usra.edu/meteor/metbull.php>) da The Meteoritical Society (<http://meteoriticalsociety.org/>).

Os critérios adotados para a classificação de meteoritos nem sempre foram os mesmos. Atualmente, a classificação dos meteoritos segue a proposta de Krot et al. (2005), que tem por objetivo reunir os meteoritos em grupos de origem similar e com histórico de formação parecido, na tentativa de relacioná-los a possíveis corpos parentais.

A classificação mais básica dos meteoritos é feita considerando-se a concentração de ferro e silicatos. Assim, os meteoritos são, inicialmente, divididos em três tipos: **rochoso** (formados majoritariamente de silicatos), **metálicos** (basicamente liga ferro-níquel) e **mistos** (silicato e ferro-níquel em proporções equivalentes) (Zucolotto et al. 2013). Esses três tipos são ainda divididos em classes, que podem ser subdivididas em grupos.

A principal divisão feita no sistema proposto por Krot é em dois tipos: os **condritos** e os **não condritos**. Os condritos são meteoritos rochosos que nunca

experimentaram processo de **diferenciação planetária**³, sendo considerados amostras primordiais de matéria do sistema solar. O constituinte que dá nome aos condritos são os côndrulos (grânulos, pequenos esferóides), que podem ser definidos neste contexto como “objetos que foram totalmente ou parcialmente formados antes ou durante o período de acreção que levou a formação dos condritos” (Hutchison, 2004). Os côndrulos são pequenos corpos quasi-esféricos, formados principalmente de silicatos, com diâmetros que variam entre 1 µm e 5 cm. Na classificação dos condritos os parâmetros principais são sua composição química, a distribuição de abundâncias isotópicas do oxigênio, do nitrogênio e do carbono, assim como o estado de oxidação dos elementos constituintes do meteorito (ou seja, a especiação química). Os não condritos, como o nome diz, são meteoritos que não possuem côndrulos. Sua origem se deve a corpos inicialmente do tipo condrito mas que sofreram algum grau de processo ígneo que alterou suas características primordiais. A tabela 2.2 mostra as sub-divisões de ambos os tipos: condritos e não condritos.

³ - Processo pelo qual uma mistura se separa em várias fases com diferentes composições químicas. No caso de planetas a diferenciação ocorre devido a ação da gravidade. A mistura formada devido a acreção se separa em camadas, sendo o núcleo formado pelos mais densos (ferro-níquel), um manto rico em silicatos e uma crosta. Os gases formam a atmosfera se a gravidade do planeta for suficiente para mantê-la.

Condritos

Os condritos são subdivididos em cinco classes: Carbonáceos, Ordinário, Enstatitos, Rumirutitos e Kakangaritos.

1. **Carbonáceos:** apresentam oito grupos **CI, CM, CO, CV, CK, CR, CB** e **CH**, sendo a primeira letra (C) referente a carbonáceo e a segunda representa o nome do meteorito típico que dá nome ao grupo. (I) Ivuna; (M) Mighei; (O) Ornans; (V) Vigarano; (K) Karoonda; (R) Renazzo; (B) Bencubbin e (H) ALH85005.
2. **Ordinários:** o conteúdo de ferro total nesses meteoritos é usado como critério para sua subdivisão em três grupos: **H** (High), de 25% a 30%; **L** (Low), de 20% a 25%; e **LL** (Low-Low) de 19% a 20% de ferro em massa do total da massa da amostra do meteorito analisado.
3. **Enstatitos:** como os ordinários, os enstatitos são subdivididos segundo o teor de ferro. O **EH** (High), com aproximadamente 30% de ferro e o **EL** (Low) com 25% ou menos.
4. Os semelhantes ao meteorito **Rumuruti**.
5. Os semelhantes ao meteorito **Kakangari**.

As duas últimas classes designam meteoritos anômalos, que apesar de apresentarem algumas características de outros grupos condríticos, diferem por aspectos que não permitem colocá-los em uma das três classes acima.

Não condritos

Os meteoritos não condritos são subdivididos de acordo com o grau de fusão a que foram submetidos. São divididos nos tipos primitivos e diferenciados.

1. **Primitivos:** não sofreram diferenciação completa, sendo apenas parcialmente fundidos apresentando características mineralógicas próximas das dos condritos. São subdivididos em dois grupos. Os Pétreos, que por sua vez são subdivididos em Acapulcoítos, Lodranitos e Winonaitos, e os Férreos (IAB e IIICD).

2. **Diferenciados:**
 - a) Acondritos: sofreram diferenciação completa e apresentam muito pouco conteúdo metálico em sua composição.

 - b) Pétreos-férreos: são subdivididos em pallasitos, que foram formados na interface entre o núcleo interno e o manto inferior de corpos parentais diferenciados, e em mesosideritos formados por fusão durante o impacto de diferentes corpos parentais.

 - c) Férreos: são divididos em 13 grupos quimicamente distintos, designados por uma sigla composta por um número romano de I a IV seguido por uma ou duas letras, de A a G.

Os meteoritos são em geral depositados nos Museus de História Natural de diversos países. Merecem destaque as Coleções do Smithsonian Institution (<http://geogallery.si.edu/index.php/en/meteorites/all>), Museum of London (<http://www.nhm.ac.uk/nature-online/space/meteorites-dust>), Muséum National d'Histoire Naturelle (<http://www.mnhn.fr/fr>). No Brasil, os meteoritos estão guardados no Museu Nacional da Quinta da Boa Vista, Rio de Janeiro (<http://www.meteoritos.museunacional.ufrj.br>). O mais famoso dos meteoritos caídos no Brasil é o Bendegó, encontrado na Bahia em 1984 (Carvalho et al. 2011). A Coleção do Museu Nacional é mantida por doações e por permutas.

2.3 Amostras utilizadas

Os três grupos de meteoritos em destaque na tabela 2.2 indicam os grupos a que pertencem as três amostras dos meteoritos estudados no presente trabalho. Nesta seção serão apresentadas as características das amostras estudadas.

2.3.1 Meteorito Isna

O Isna é um meteorito rochoso que foi encontrado na cidade de Isna, Egito, em 1970; dele foram recolhidos 23 kg. Ele é classificado como Condrito Carbonáceo (CO). Meteoritos desse tipo são altamente oxidados e ricos em elementos refratários⁴. Em sua composição há relativamente pouco ferro (24,83%). Ele é classificado como Condrito, por não ter passado por processo de diferenciação planetária, e como carbonáceo por conter carbono em sua composição (0,19%) (Methot et al.1975).

Pertence ao grupo CO por apresentar pequenos côndrulos e inclusões refratárias que ocupam cerca de metade do volume da rocha, características do grupo chamado Ornans; é classificado como tipo 3, pela sua abundância de côndrulos, baixo grau de alteração aquosa (interação da água com a superfície do meteorito) e composição química dos minerais variada. O tipo 3 apresenta ainda uma subdivisão que vai de 3.0, para os menos metamorfisados, a 3.9, para os que possuem metamorfismo próximo ao apresentado por meteoritos tipo 4⁵.

2.3.2 Meteorito Allende

O Allende caiu em 8 de fevereiro de 1969, na cidade de Allende no México. Ele está classificado, assim como o Isna, como condrito carbonáceo. Seu grupo é o CV tipo 3 (recebe a designação do tipo 3 pelos mesmos motivos do Isna). Pode-se destacar três componentes principais: i) uma matriz escura formada por grãos finos, correspondendo a aproximadamente 60% de seu volume total, ii) os côndrulos, ocupando 30% e iii) agregados brancos irregulares correspondendo a

⁴ - materiais capazes de suportar altas temperaturas sem que suas propriedades físico-químicas sejam alteradas.

⁵ - meteoritos classificados no tipo petrológico 4 apresentam algum grau de metamorfismo térmico.

10%. Sua matriz é constituída quase completamente por olivina rica em ferro (Fe_2SiO_4), tendo também outros minerais em proporções menores; ela apresenta aparência opaca devido à presença de material carbonáceo. A maior parte de seus côndrulos é composta por olivina rica em magnésio com tamanhos que variam de 0,5 a 2 mm. Alguns côndrulos e agregados irregulares são ricos em cálcio e alumínio. Esses agregados recebem o nome de CAI's (Calcium-Aluminum Inclusions) (Clarke et al. 1979).



Figura 2.4 - Fotografia do meteorito Allende. Crédito:AJS CosmicTreasures.

O meteorito Allende é considerado padrão de referência porque ao ser recolhido após a queda testemunhada, amostras igualmente preparadas foram distribuídas para diversos laboratórios para serem analisadas e comparadas. Amostras desse meteorito podem ser solicitadas a divisão de meteoritos do Smithsonian National Museum of Natural History, em Washington, para serem usadas como padrão (<http://mineralsciences.si.edu/facilities/allende.htm>), (Clarke et al. 1979) e (<http://www.lpi.usra.edu/meteor/metbull.php>).

2.3.3 Meteorito Zagami

O Zagami caiu em 03 de outubro de 1962 próximo às montanhas de Zagami, na Província de Katsina, Nigéria. É classificado como acondrito diferenciado do grupo SNC (Shergottitos, Nakhlitos e Chassignitos), grupo de meteoritos que possuem muitas semelhanças indicando uma mesma origem, possivelmente marciana. Essa indicação baseia-se na similaridade da composição de gases confinados no interior de minerais pertencentes ao meteorito com a composição da atmosfera de Marte (Zucolotto et al. 2013). Mais especificamente, o Zagami é do tipo Shergottito, meteorito basáltico que apresenta textura mineralógica semelhante ao diabásios⁶ terrestres. Meteoritos do tipo Shergottito mostram sinais de metamorfismo de choque que leva a formação de vidro (Meyer, 2012).

O Zagami é o primeiro meteorito marciano da coleção do Museu Nacional e foi adquirido através de uma permuta por um fragmento do Angra dos Reis (jornal Estadão, 05/09/2000).

⁶-Rochas magmáticas de textura constituída essencialmente por plagioclásios básicos, piroxênio e magnetita.

3 Métodos experimentais

3.1 Introdução

As amostras dos meteoritos (Isna, Allende e Zagami) estudadas neste trabalho foram cedidas pela curadora da Coleção de Meteoritos do Museu Nacional (Quinta da Boa Vista - Rio de Janeiro), professora Maria Elizabeth Zucolotto. As três amostras, fornecidas na forma de pó, foram obtidas durante o procedimento de corte dos respectivos meteoritos com disco de diamante, sendo o pó recolhido em recipientes plásticos limpos, colocados abaixo do disco de corte. O disco de diamante foi fabricado pela Buehler e é constituído por grãos sintéticos de diamante colados em um disco de aço. Somente a parte coberta pelos grãos de diamante entraram em contato com o meteorito.

Para análise foram utilizadas seis técnicas de caracterização de materiais:

- Espectrometria de massa por tempo de voo ^{252}Cf -PDMS-TOF ;
- Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR);
- Espectroscopia Raman;
- Difração de raios X (XRD)
- Fluorescência de raios X (XRF) e
- Emissão de raios X Induzida por Partículas (PIXE)

Neste capítulo serão apresentadas considerações gerais sobre amostragem de meteoritos, sua eventual contaminação, e a descrição breve dos fundamentos das técnicas utilizadas.

3.2 Amostragem de meteoritos

Idealmente, as amostras devem ser tomadas de forma a serem tão representativas quanto possível (de fragmentos interiores do meteorito). Muitos meteoritos são heterogêneos na escala de tamanho das amostras fornecidas (da ordem de alguns gramas) ou em escalas de côndrulos, inclusões e grãos minerais grandes. Assim, não há garantia de que os resultados aqui apresentados sejam representativos dos meteoritos como um todo, embora haja razões para pensar que este problema não seja crítico. Espera-se que a heterogeneidade não seja problema para as amostras utilizadas uma vez que elas estão na forma de grãos finos. As amostras recolhidas representam as abundâncias existentes no plano de corte do meteorito.

Quanto à contaminação das amostras, os meteoritos analisados estão na Terra há décadas e sem dúvida foram expostos a uma variedade de contaminantes terrestres, incluindo água e material orgânico. Os efeitos dessa contaminação poderiam ser minimizados examinando meteoritos que foram vistos cair e que foram coletados logo depois. No entanto, isso não garante uma amostra “pura”, uma vez que se sabe que muitos desses objetos são contaminados no solo ou durante a armazenagem. Vale notar que as amostras analisadas nesse trabalho são oriundas do corte de peças maiores; isso é, vêm majoritariamente do seu interior, bem menos contaminado que sua superfície.

O efeito mais comum de alteração visto em meteoritos é intemperismo devido a interações com água, o que resulta, por exemplo, na formação de óxidos férricos (Sandford, 1984).

3.3 Espectrometria de massa por tempo de voo – ^{252}Cf -PDMS-TOF

A espectrometria de massa ^{252}Cf -PDMS-TOF (Plasma Desorption Mass Spectrometry – Time of Flight) permite a identificação de espécies iônicas pelas suas razões massa-carga (m/q). Os íons analisados pela técnica são produzidos e emitidos da amostra, em fase sólida, pelo impacto de fragmentos de fissão (FF) do decaimento radioativo do nuclídeo 252 do elemento califórnio (^{252}Cf).

A liberação de átomos ou moléculas da superfície de um sólido chama-se dessorção. Ela pode ser térmica ou induzida por um feixe incidente. Na dessorção

induzida há produção e emissão tanto de partículas neutras quanto de íons. O processo pelo qual íons são emitidos em consequência do impacto de um projétil energético na superfície de um sólido é denominado de **dessorção iônica**. A presença de um campo eletrostático externo nas vizinhanças da amostra faz com que os íons emitidos (íons secundários) com uma dada polaridade sejam acelerados na direção do analisador do tipo tempo de voo, que é uma região na qual íons viajam com velocidades médias inversamente proporcionais à raiz quadrada de suas massas. Nesta região, eles são separados em função de suas razões m/q , isto é, quanto maior a massa do íon, menor é sua aceleração e maior o tempo (de voo) necessário para que atinja o detector. Após certo tempo de aquisição, obtêm-se o espectro de massa que é a distribuição da abundância dos íons detectados em função das razões massa/carga de cada íon.

3.3.1 O espectrômetro de massa

O espectrômetro de massa ^{252}Cf -PDMS-TOF utilizado neste trabalho foi construído no Laboratório Van de Graaff do Departamento de Física da PUC-Rio. Seus três componentes básicos são: i) a região onde os íons secundários são produzidos e acelerados, ii) a região do tubo de tempo de voo, com campo elétrico nulo, e iii) os detectores de íons. As razões m/q dos íons separados no tubo de tempo de voo são obtidas pela medida experimental do tempo que cada íon leva entre a sua emissão e a sua detecção. Isso é realizado através da medida do tempo de voo, dada por um relógio digital acionado por um sinal dito *start*, gerado pela detecção de um FF, e interrompido pelo sinal dito *stop*, gerado pela detecção do íon secundário.

O $^{252}\text{Cf}_{98}$ é um nuclídeo radioativo produzido em aceleradores de íons ou em reatores nucleares. Nestes, o plutônio 239 (^{239}Pu), após a captura de 13 nêutrons e sofrer 4 decaimentos beta sucessivos, aumenta sua massa atômica de 239 para 252 e eleva seu número atômico de 94 para 98 (Ponciano, 1996). O ^{252}Cf apresenta dois tipos de decaimentos. O de maior probabilidade (aproximadamente 96%) é aquele que ocorre através da emissão de uma partícula alfa (α). O outro tipo de decaimento, mais importante para a técnica que está sendo descrita, é a fissão nuclear, que ocorre através da quebra nuclear em dois FF, com uma ocorrência de aproximadamente 4% dos decaimentos. A energia de cada FF é de

aproximadamente 100 MeV. Entretanto, por razão de segurança radiológica, a fonte é revestida por telas e filmes finos, o que reduz a energia cinética média dos FF após atravessá-los a ~ 65 MeV (Ponciano, 1996). Tanto as partículas α , quanto os FF induzem dessorção iônica na amostra. Entretanto apenas a contribuição dos FF é levada em conta na realização das medidas em modo reflexão dos íons secundários. Isso porque, em um mesmo evento de fissão nuclear, dois fragmentos são lançados em direções opostas: um gera o sinal *start* e o outro produz íons secundários que geram sinais *stop*. As emissões de partícula alfa geram apenas um destes dois sinais, o que não permite a determinação de tempos de voo. Em função deste fato, a geometria do aparato e a disposição dos detectores foram otimizadas, a fim de aproveitar ambos os FF gerados em um mesmo evento de fissão.

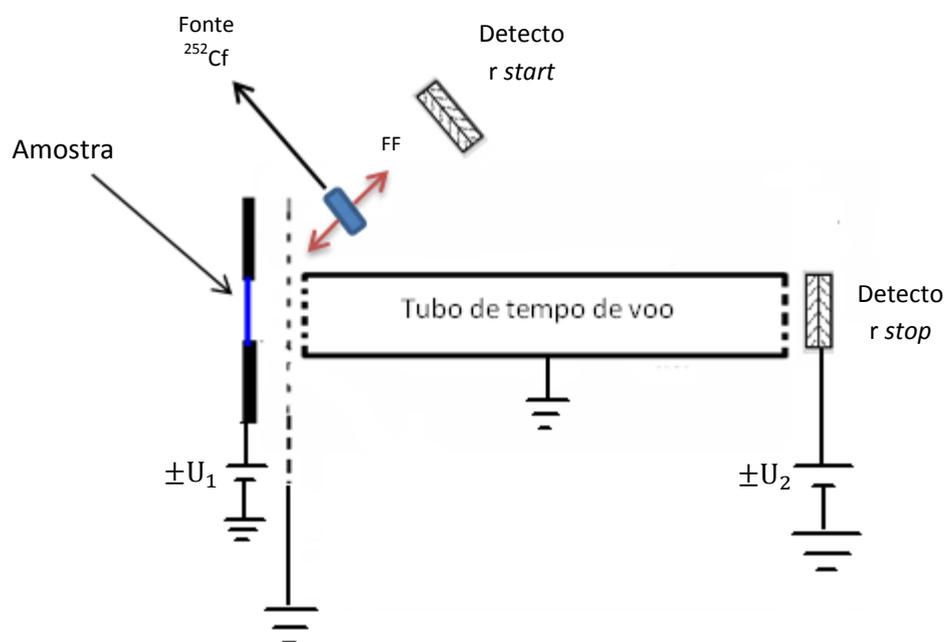


Figura 3.1 - Diagrama interno do espectrômetro de massa ^{252}Cf -PDMS-TOF utilizado. Os FF induzem a dessorção. Cada íon, com a polaridade desejada, ao atravessar a região entre a amostra polarizada eletricamente e a grade aterrada, é submetido a uma força que o acelera na direção do tubo de tempo de voo.

A fonte de ^{252}Cf emite pares de FF de forma aleatória e isotrópica. Como ilustrado na figura 3.1, o sistema experimental foi construído de tal forma que, quando um FF atinge a amostra, seu par atinge o detector *start* quase simultaneamente. O FF que impacta na amostra induz a dessorção de espécies neutras, íons negativos e íons positivos. Aplica-se na amostra um potencial eletrostático, $\pm U_1$, positivo ou negativo, dependendo se o objetivo é detectar íons positivos ou negativos, respectivamente. Uma grade aterrada está disposta

paralelamente à frente da amostra, com a finalidade de produzir o campo necessário para a aceleração dos íons desorvidos com a polaridade desejada na direção do tubo de tempo de voo. Após entrarem nesta região, os íons irão atravessá-la em voo livre até chegarem na outra extremidade, acionando o detector *stop*. O tempo decorrido entre o acionamento do detector *start* e o do detector *stop* é então utilizado para determinar a razão m/q de cada íon.

A relação entre o tempo de voo e a razão m/q é obtida da seguinte forma: como existe uma diferença de potencial, $\pm U_1$, entre a amostra e a grade, os íons de carga q e com a polaridade adequada que atravessam a região recebem energia cinética qU_1 . Admitindo-se que possuam energia cinética inicial desprezível face a qU_1 , o íon ao atravessar a grade terá a energia cinética:

$$\frac{1}{2}mv^2 = qU_1 \quad (3.1)$$

relação que permite determinar a sua velocidade no interior do tubo de tempo de voo:

$$v = \sqrt{\frac{2qU_1}{m}} \quad (3.2)$$

Considerando o tubo com comprimento L , o tempo necessário à travessia será de:

$$t = \frac{L}{v} \quad (3.3)$$

ou, substituindo (3.2) em (3.3):

$$t = \sqrt{\frac{m}{2U_1q}} L \quad (3.4)$$

Reescrevendo-se os termos:

$$\frac{m}{q} = \frac{2U_1}{L^2} t^2 \quad (3.5)$$

A proporcionalidade entre m/q e Z^2 é mantida mesmo que o tempo de voo na região de aceleração for incluído.

3.3.2 Descrição experimental

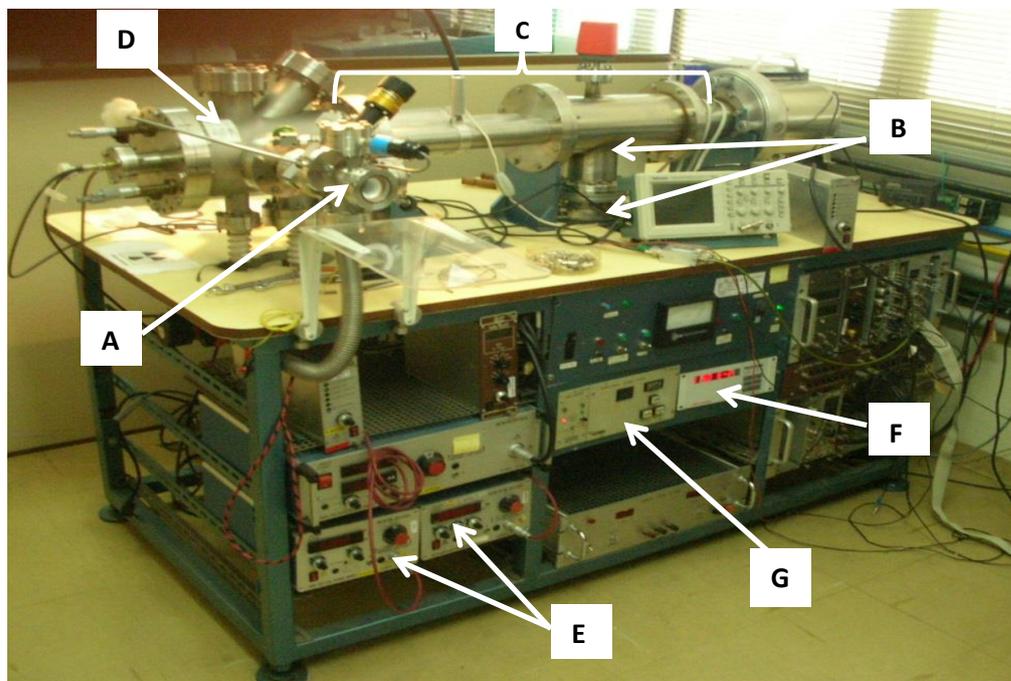


Figura 3.2 – Fotografia do sistema ^{252}Cf -PDMS do Laboratório Van de Graaff. O sistema é composto por: (A) pré-câmara; (B) bomba turbo molecular de levitação magnética; (C) tubo de tempo de voo; (D) câmara principal onde estão a amostra e a fonte de ^{252}Cf ; (E) fontes de alta tensão; (F) mostrador do medidor de pressão; (G) controle da bomba turbo; detectores (não indicados)

Na figura 3.2, o porta amostra é introduzido na pré-câmara (A). O sistema de vácuo é composto por duas bombas: uma mecânica, primária, e outra turbo molecular, secundária. A bomba turbo molecular de levitação magnética (B) é responsável pelo vácuo na câmara principal, que contém o tubo de tempo de voo (C) e os detectores que necessitam de alto vácuo. A pressão de trabalho é de aproximadamente 3×10^{-6} mbar. A bomba mecânica, sem óleo, é utilizada tanto para obter o vácuo primário na pré-câmara, quanto para bombear a bomba turbo molecular. Com o porta amostra já na pré-câmara, aciona-se uma válvula de reversão manual direcionando a bomba mecânica para a pré-câmara até que se atinja o vácuo primário, de aproximadamente 8×10^{-2} mbar. Quando a pressão adequada é atingida na pré-câmara, o porta amostra é então inserido na câmara

principal (D). A chave de reversão manual é acionada novamente redirecionando a bomba mecânica para a bomba turbo.

3.3.3 Sistemas de aquisição de dados e calibração das medidas

Cada detector gerador de sinal *start* ou *stop* é formado por duas placas de micro canais (MCP-Micro-Channel Plates), constituídas respectivamente por duas lâminas de vidro, revestidas por um filme condutor contendo milhões de canais paralelos levemente inclinados em relação às faces das placas (isso evita que um íon possa atravessar a lâmina sem colidir com a parede do canal). Uma diferença de potencial de cerca de 1 kV é aplicada nas faces de cada placa. Quando a superfície de um desses canais é atingida por uma partícula rápida, elétrons secundários são emitidos para seu interior e acelerados. Eles produzem novas colisões na parede do canal e, para cada nova colisão, mais elétrons secundários são emitidos. A cascata de elétrons, ao chegar à extremidade do canal, contem um número da ordem de 10^6 elétrons (Ponciano, 1996). Isso significa que cada íon rápido que penetra em um dos canais do MCP dá origem a milhões de elétrons secundários na saída de cada canal, o que torna esse tipo de detector sensível à presença de apenas um íon rápido.

Para que dois FF independentes não confundam a medida do tempo de voo, após cada acionamento do detector *start* este fica indisponível por um pequeno intervalo de tempo. Isso permite aos íons secundários correspondentes chegarem ao detector *stop* antes de um novo ciclo de medidas com o acionamento seguinte do detector *start*.

O programa DM1400 permite fazer a calibração e a análise dos dados obtidos durante as medidas. O algoritmo do programa necessita que se conheça de antemão as massas correspondentes a, no mínimo, dois picos do espectro. Conhecidos os valores dessas massas, a calibração consiste em determinar o valor dos parâmetros K e K_0 da equação,

$$t_{\text{exp}} = K \sqrt{\frac{m}{q}} + K_0 \quad (3.6)$$

Onde K é uma constante que considera os parâmetros L e U_1 presentes na equação (3.4). Para as medidas deste trabalho, o valor de U_1 utilizado foi de +18

kV, para a aquisição dos espectros de íons positivos, e -18 kV, para a aquisição dos espectros de íons negativos. Os tempos que os íons levam na região de aceleração variam também com $\sqrt{(m/q)}$ e são também levados em consideração pelo parâmetro K. O parâmetro K_0 tem a dimensão de tempo e inclui o atraso dos pulsos nos cabos e na eletrônica.

3.4 Espectroscopia vibracional

A espectroscopia vibracional de ligações químicas engloba um conjunto de técnicas. As mais importantes são as de infravermelho: IR-próximo (Near), IR-médio (MIR) e Raman. A espectroscopia vibracional é utilizada para estudar uma ampla gama de tipos de amostras e pode ser aplicada como um simples teste de identificação ou para análises qualitativa e quantitativa.

A seguir são lembrados alguns conceitos básicos que auxiliam o entendimento dos princípios das duas espectroscopias, IR-médio e Raman, utilizadas neste trabalho. Após, são apresentadas características de cada uma das técnicas.

3.4.1 Conceitos preliminares

A radiação eletromagnética é composta por campos elétricos e magnéticos oscilantes que se propagam no vácuo e na matéria. Os parâmetros importantes de uma onda eletromagnética são: seu comprimento de onda, λ , sua frequência, ν , e o número de onda, k (dimensão do inverso do comprimento), que se relacionam da seguinte forma:

$$k = \frac{2\pi\nu}{c} = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (3.7)$$

em que c é a velocidade da luz no vácuo.

A radiação eletromagnética é emitida em unidades discretas conhecidas como fótons cujas relações com outras grandezas são descritas pela teoria quântica. A energia de cada fóton (E_p) está relacionada à sua frequência pela equação:

$$E_p = h\nu \quad (3.8)$$

sendo h a constante de Planck. Como $\nu = c/\lambda$, a energia de um fóton está relacionada ao seu comprimento de onda por:

$$E_p = \frac{hc}{\lambda} \quad (3.9)$$

Um fóton pode ser absorvido (ou emitido) por uma molécula. Os níveis de energia das moléculas são quantizados, por isso as moléculas só absorvem radiação em frequências que correspondem a energias que têm o mesmo valor das diferenças de energia entre dois dos níveis moleculares (figura 3.3).

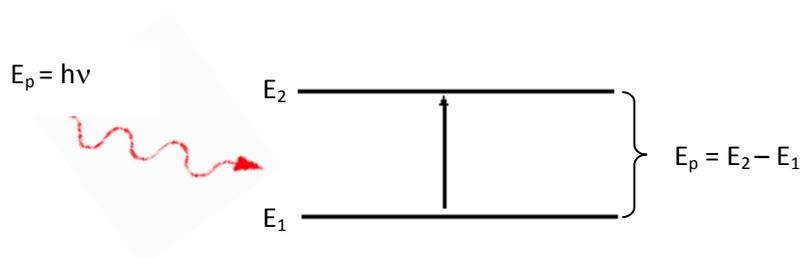


Figura 3.3 - Condição necessária para uma molécula absorver um fóton: apenas se a energia do fóton for igual à diferença entre dois níveis de energia da molécula.

Apesar de as moléculas apresentarem níveis de energia de origem rotacional, vibracional e eletrônica, a energia dos fótons na faixa do infravermelho é suficiente apenas para gerar transições entre estados vibracionais e rotacionais. As rotações moleculares são inibidas quando a amostra encontra-se na fase condensada e para a sua análise só as transições vibracionais são importantes. Para saber quais os tipos de movimentos vibracionais que as moléculas podem executar é preciso investigar quais são os graus de liberdade internos de uma molécula. Cada átomo constituinte da molécula tem três graus de liberdade de movimento, um para cada eixo: x , y e z . Uma molécula composta por N átomos apresenta $3N$ graus de liberdade internos. Dos graus de liberdade de moléculas não lineares, três são translacionais e três são rotacionais. Assim sendo, os $3N-6$ graus de liberdade restantes correspondem a movimentos vibracionais. Sendo a molécula linear, dois

graus de liberdade são rotacionais e três translacionais. Então os $3N-5$ graus de liberdade internos restantes são devidos a modos vibracionais. Durante a realização de tais vibrações, os núcleos dos átomos da molécula oscilam em torno de suas posições de equilíbrio. Esses graus de liberdade interna são chamados de **modos normais de vibração** da molécula.

Do exposto acima, quanto maior o número de átomos em uma molécula, mais graus de liberdade vibracionais ela apresenta. As vibrações moleculares podem ser do tipo deformações axiais, que é um movimento ao longo do eixo de ligação que aumenta e diminui a distância entre os núcleos dos átomos, ou do tipo deformações angulares, onde há movimento de um grupo de átomos em relação ao restante da molécula, envolvendo alteração dos ângulos de ligações químicas.

3.4.2 Processos de absorção infravermelha

No processo de absorção de energia, duas grandezas físicas são particularmente importantes: a frequência da radiação infravermelha e o momento de dipolo molecular. Descreve-se a interação entre radiação e moléculas em termos de uma condição de ressonância, onde a frequência de oscilação de uma onda eletromagnética corresponde à frequência natural de um dos modos normais de vibração da molécula. A molécula absorve o fóton na faixa do infravermelho se houver oscilação no momento de dipolo⁷ elétrico da molécula, devido às vibrações ou rotações moleculares, o que resulta em uma transição para um nível de energia mais elevada; por isso, somente as vibrações que levam a uma alteração periódica no momento de dipolo da molécula geram uma absorção da radiação, efeito que é detectado pelo espectrômetro infravermelho. Em consequência, moléculas que não possuem momento de dipolo, como H_2 ou O_2 , não absorvem (em 1ª ordem) a radiação que as atravessa e não podem ser

⁷ O momento de dipolo (\vec{p}) de duas partículas carregadas com cargas iguais em módulo, mas de sinais opostos, é definido como o produto do módulo da carga pelo vetor distância entre as duas partículas:

$$\vec{p} = q \vec{d}$$

Desse conceito, o momento dipolar de uma molécula é definido como a soma vetorial dos momentos de dipolo individuais formados por cada ligação química.

$$\vec{P} = \sum_1^n q_n \vec{d}_n$$

detectadas em um espectrômetro que opere no infravermelho. Porém, existem moléculas que normalmente apresentam polaridade nula mas que na presença de um campo elétrico externo, produzido em particular por moléculas vizinhas, passam a ter momento de dipolo induzido. Tais moléculas podem apresentar atividade infravermelha (efeitos de 2ª ordem).

3.4.3 Espectroscopia Infravermelha

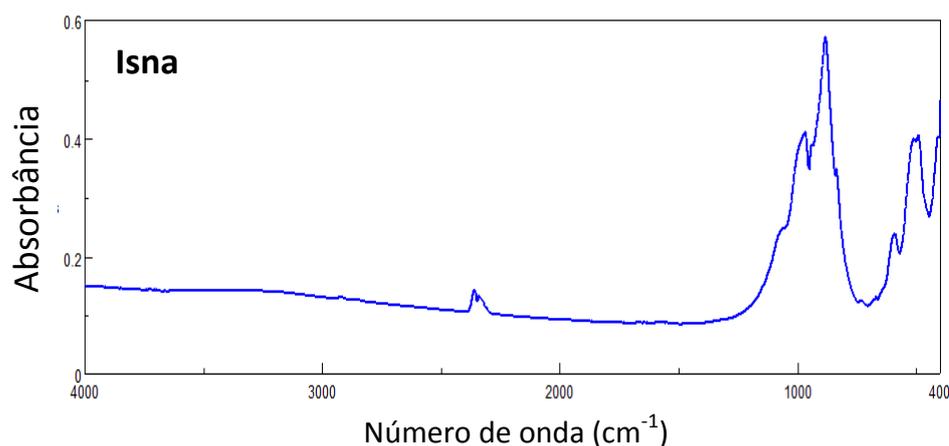
A espectroscopia infravermelha é baseada no processo de absorção da radiação infravermelha por moléculas. A tabela 3.1 lista as subdivisões da radiação eletromagnética na região do infravermelho com suas características.

A radiação infravermelha no intervalo entre 10000 cm^{-1} e 100 cm^{-1} converte-se em energia mecânica de vibração molecular ao ser absorvida. Como foi discutido, o processo é quantizado e resulta em um espectro formado por uma série de bandas. Como a absorção da radiação infravermelha resulta em vibrações nas ligações moleculares (ligações covalentes), cada grupo funcional⁸ tende a absorver na mesma frequência em que seus átomos vibram, fazendo com que os correspondentes números de onda constituam assinaturas do grupo, permitindo a identificação das ligações químicas correspondentes. A técnica é não destrutiva, pois as energias a ela associadas são capazes apenas de fazer com que as moléculas vibrem, não sendo possível quebrar alguma ligação química. A medida obtida pela técnica é o espectro infravermelho, apresentado em um gráfico da intensidade da radiação absorvida como função do número de onda. Um espectro de absorbância do meteorito Isna é apresentado na figura 3.4.

⁸ Grupos funcionais são grupos de átomos característicos de uma família de compostos, como por exemplo, o grupo C=O na família das cetonas, ou ainda o grupo O-H na família dos álcoois.

Tabela 3.1 - Regiões espectrais no infravermelho.

Faixas	λ (μm)	Número de onda (cm^{-1})	Frequência (THz)	Energia (eV)
Próxima (NIR)	0,78	12.800	380	1,6
	2,5	4000	120	0,5
Média (MIR)	2,5	4000	120	0,5
	50	200	6,0	0,02
Distante (FIR)	50	200	6,0	0,02
	1000	10	0,3	0,002

**Figura 3.4** – Espectro IR de absorvância do meteorito Isna.

Em geral, a espectroscopia na região de infravermelho médio é aplicada na análise quantitativa e na identificação de compostos orgânicos, através da comparação com espectros de amostras conhecidas, amostras padrão. O presente estudo visa determinar como a presença de certos minerais altera a forma ou a intensidade dessa banda; isso será feito através da análise da banda entre 1150 e 750 cm^{-1} , correspondente às vibrações de estiramento da ligação Si-O.

3.4.3.1 Espectrômetro FTIR

Um espectrômetro infravermelho é composto basicamente por: i) uma fonte de radiação infravermelha, ii) um dispositivo óptico responsável pela análise do feixe de radiação infravermelha e iii) um detector. Em um espectrômetro infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) médio, a radiação eletromagnética contendo todos os comprimentos de onda de interesse ($4000-400\text{ cm}^{-1}$) é emitida de uma fonte cerâmica de alta intensidade ou por lâmpada halógena. O feixe é colimado e passa através de um interferômetro tipo Michelson, que é composto por um divisor de feixes e por dois espelhos: um fixo e um móvel. A luz vinda da fonte, ao incidir no divisor, é separada em dois feixes. Um é dirigido para o espelho fixo e o outro para o espelho móvel. Ambos os feixes são então refletidos, voltando ao divisor, e em seguida são focalizados no centro da câmara onde se encontra a amostra transparente. Deixando a câmara da amostra, ambos os feixes são dirigidos ao detector. A função do espelho móvel é fazer com que um dos feixes, produzidos na divisão do feixe inicial, tenha um caminho óptico distinto daquele do seu par. Assim, dependendo da diferença de caminho óptico, os feixes podem sofrer interferência construtiva quando em fase ou destrutiva quando fora de fase. O padrão de interferência resultante é digitalizado e suas informações são utilizadas na composição de um espectro da intensidade da luz em função da diferença de caminhos ópticos. Tal espectro recebe o nome de interferograma. O espectro infravermelho, expresso em número de onda, é obtido a partir de uma transformada de Fourier do interferograma. No presente trabalho utilizou-se um espectrômetro da Jasco, modelo FTIR – 4200, e os espectros foram obtidos com 4 cm^{-1} de resolução, figura 3.5.



Figura 3.5 – Fotografia do espectrômetro FTIR do Laboratório Van de Graaff utilizado neste trabalho

3.4.4 Processos de espalhamento Raman

Diferentemente da absorção direta de um fóton com a energia da transição molecular, a **espectroscopia Raman** é um fenômeno de espalhamento de luz por moléculas, que envolve dois fótons cuja diferença de energias corresponde à energia da transição molecular. É um processo de espalhamento inelástico em que o fóton incidente, com energia muito maior do que a diferença de energias dos estados moleculares vibracionais, é absorvido causando uma transição para um estado molecular virtual; em seguida, uma nova transição ocorre, gerando a emissão de um novo fóton com energia inferior ao primeiro. O fóton emitido é detectado e analisado, e a diferença de frequências entre fóton incidente e o fóton espalhado é calculada. Na espectroscopia Raman, pelo fato de se tratar de transição para estados virtuais, a interação entre a luz incidente e a amostra é uma condição não ressonante que envolve polarizabilidade da molécula (Mendoza, 2014).

Historicamente o fenômeno de que uma pequena fração da radiação espalhada por certos tipos de moléculas possui comprimento de onda diferente da do feixe incidente recebeu o nome de espalhamento Raman, em homenagem ao cientista que o descreveu. Verificou-se que: i) os comprimentos de onda dos fótons incidente e espalhado estavam na faixa do visível, ii) a diferença entre eles

estava no infravermelho e iii) a intensidade do feixe espalhado depende fortemente da estrutura da molécula responsável pelo processo.

A teoria do espalhamento Raman mostra que o fenômeno é resultado dos mesmos tipos de mudanças nos níveis de energia vibracionais quantizados das moléculas associadas a espectros de infravermelho. Entretanto, apesar de o espectro Raman estar na mesma faixa do infravermelho médio, ele apresenta uma vantagem importante sobre a espectrometria infravermelha. A presença de água não causa interferência nos resultados, pois na espectroscopia Raman as vibrações das ligações de uma molécula de água não são ativas.

A radiação espalhada pode ser de três tipos: espalhamento Stokes, espalhamento anti-Stokes e espalhamento Rayleigh. O último é caracterizado pela radiação espalhada apresentar o mesmo comprimento de onda da radiação de excitação. O diagrama da figura 3.6 ilustra os processos responsáveis pelo espalhamento Raman em comparação com a absorção direta no infravermelho. A primeira seta representa a mudança de nível de energia vibracional de uma molécula que absorve um fóton com energia no infravermelho. O incremento de energia é exatamente igual a energia do fóton. As duas setas do meio representam as transições responsáveis pelo espalhamento Rayleigh. Como não há perda de energia, o espalhamento Rayleigh é considerado como o resultado de uma colisão elástica entre o fóton e a amostra. As setas à direita representam as transições responsáveis pelas emissões Stokes.

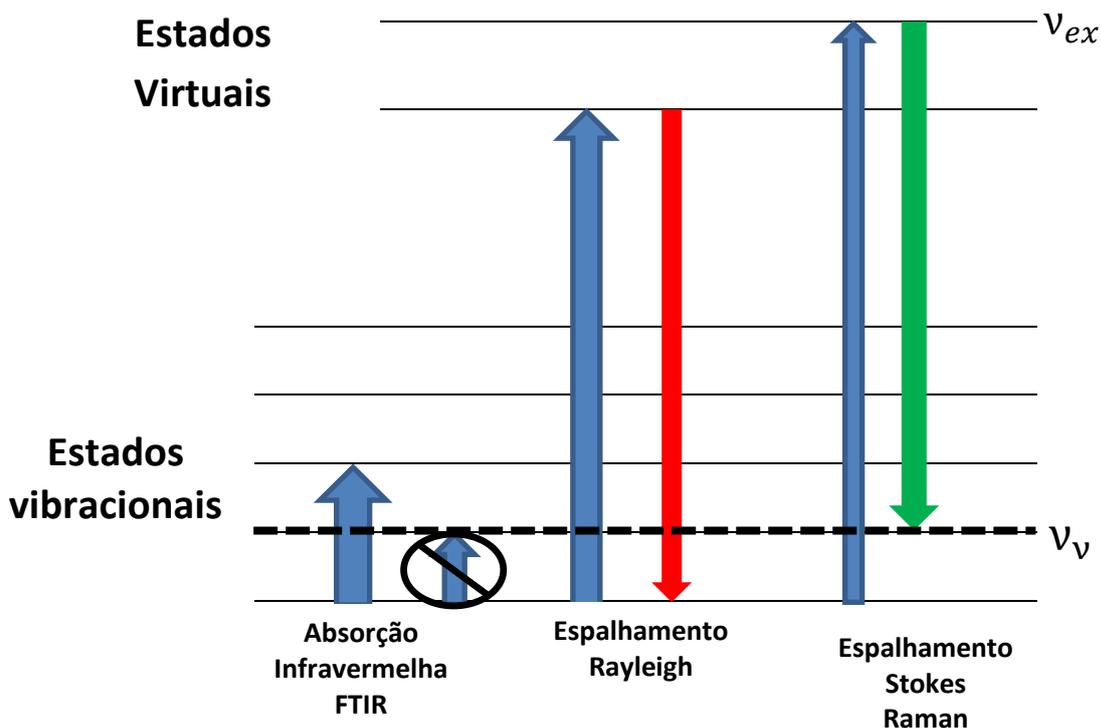


Figura 3.6 - Transições responsáveis pela absorção de infravermelho e pelos espalhamentos Rayleigh e Raman. No processo Rayleigh, o fóton espalhado tem mesma energia do incidente. No processo Raman (Stokes), o fóton é espalhado com energia menor que a do fóton incidente. A linha tracejada corresponde a um estado proibido por transição direta do estado fundamental

Quando a radiação de excitação incide sobre a amostra, seu campo elétrico induz nas moléculas da amostra um momento de dipolo \vec{P} , dado por:

$$\vec{P} = \alpha \vec{E} \quad (3.10)$$

Em que α é a polarizabilidade das ligações e \vec{E} é o campo elétrico da radiação incidente. Sendo ν_{ex} a frequência da radiação de excitação, o módulo do campo elétrico pode ser descrito por:

$$E = E_0 \cos(2\pi \nu_{ex} t) \quad (3.11)$$

Substituindo o valor dado pela equação 3.11 na equação 3.10, encontra-se que o módulo do momento de dipolo é:

$$P = \alpha E_0 \cos(2\pi \nu_{ex} t) \quad (3.12)$$

Para que haja atividade Raman, as vibrações moleculares precisam causar variação da polarizabilidade.

A polarizabilidade das ligações químicas varia em função das distâncias entre os núcleos dos átomos de acordo com:

$$\alpha = \alpha_0 + (r - r_{eq})(d\alpha/dr) \quad (3.13)$$

em que α_0 é a polarizabilidade das moléculas na posição de equilíbrio e $(r - r_{eq})$ é a separação internuclear.

A mudança na distância internuclear varia periodicamente com uma frequência de oscilação ν_v ,

$$r - r_{eq} = r_m \cos(2\pi \nu_v t) \quad (3.14)$$

r_m , a amplitude de oscilação, é definida como a separação máxima entre os núcleos. Substituindo-se a eq. 3.14 na eq. 3.13 e esta na eq. 3.12, e lembrando que $\cos a \cos b = [\cos(a+b) + \cos(a-b)]/2$, tem-se que o momento de dipolo induzido é:

$$P = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi \nu_{ex} t) + \frac{E_0 r_m}{2} \cos[2\pi(\nu_{ex} + \nu_v)t] \frac{d\alpha}{dr} + \frac{E_0 r_m}{2} \cos[2\pi(\nu_{ex} - \nu_v)t] \frac{d\alpha}{dr} \quad (3.15)$$

O primeiro termo da equação 3.15 representa o espalhamento Rayleigh, que ocorre na mesma frequência da radiação de excitação ν_{ex} . Os dois últimos termos correspondem ao espalhamento Raman; o segundo termo corresponde ao espalhamento anti-Stokes ($\nu_{ex} + \nu_v$), no qual o meio espalhador cede energia a radiação espalhada; o terceiro termo refere-se ao espalhamento Stokes ($\nu_{ex} - \nu_v$), onde a radiação incidente cede energia ao meio espalhador. Ambas as radiações são espalhadas com frequência modulada pela frequência de excitação (Rodrigues e Galzerani, 2012). A partir da equação 3.15, observa-se que uma condição importante para que ocorra espalhamento Raman é que a polarizabilidade varie como função da distância entre os átomos; tal variação necessita ser intensa para que se observe o espectro Raman.

3.4.5 Espectroscopia Raman

O espectro de espalhamento Raman é obtido irradiando-se a amostra com um laser monocromático potente, na faixa do visível ou infravermelho próximo. Durante a irradiação, o espectro da radiação espalhada em ângulo bem diferente da direção de incidência é medido pelo espectrômetro; isto é, mede-se a intensidade da radiação espalhada em função da sua frequência. Para permitir uma comparação com a transição direta (proibida ou não) do estado fundamental ao vibracional, o espectro Raman é apresentado como um gráfico da intensidade da radiação espalhada em função da diferença entre os números de onda incidente e espalhado, Δk . O espectro Raman apresenta vantagens em relação ao de infravermelho no estudo de compostos inorgânicos, em particular porque soluções aquosas podem ser analisadas sem interferência da radiação espalhada pela água. Outras características do Raman são permitir a análise de níveis vibracionais cuja excitação é proibida em 1ª ordem (invisíveis por FTIR) e também sua grande eficiência na identificação da presença de carbono em um material. Um espectro Raman do meteorito Isna é apresentado na figura 3.7.

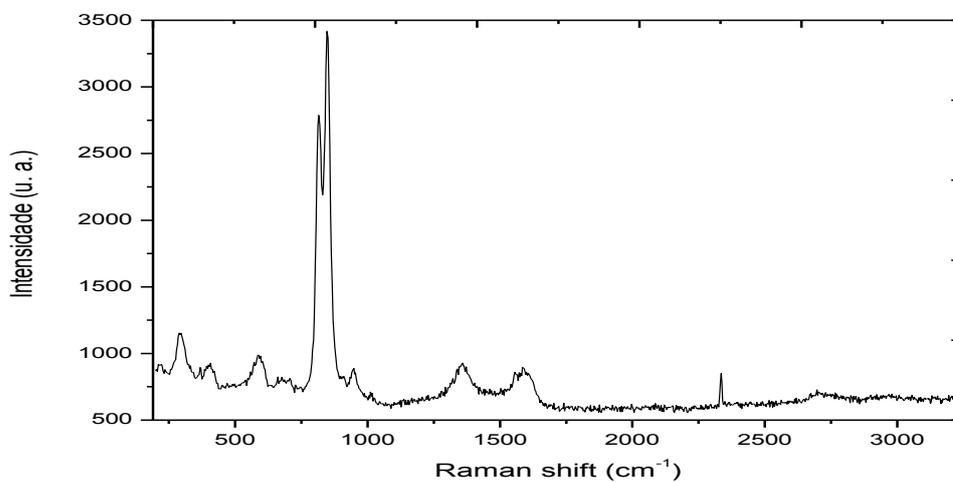


Figura 3.7 - Espectro Raman do meteorito Isna

No estudo de meteoritos, a espectroscopia Raman pode ser empregada de duas maneiras.

A primeira é através da comparação dos espectros obtidos das amostras de meteoritos com espectros adquiridos a partir de amostras de minerais puros, verificando se há variações na posição e na forma dos picos. Para amostras heterogêneas esta abordagem é trabalhosa, pois o diâmetro do laser do

espectrômetro é pequeno permitindo apenas medidas em alguns locais da amostra, obrigando a realização de medidas, em pontos diferentes da amostra para se ter informações representativas. A segunda abordagem concentra-se nas bandas atribuídas a presença de carbono (Bandas G e D), uma vez que elas quantificam o estado de grafitação e fornece informações a respeito do grau de metamorfismo experimentado pelo meteorito (Quirico, 2003).

3.4.5.1 Espectrômetro Raman

Em um espectrômetro Raman, uma fonte de laser emite um feixe geralmente na faixa do visível; este passa por um sistema de lentes e filtros para focalizá-lo e colimá-lo. Um filtro, eficiente na mesma faixa de comprimentos de onda, é utilizado para controlar a potência do laser. Uma lente objetiva, próxima à amostra, focaliza o feixe do laser nela. A fração da radiação incidente espalhada a um ângulo de 180° é coletada através de um microscópio e atravessa em seguida um divisor de feixe onde parte dela é refletida para o sistema de detecção.

O espectrômetro Raman utilizado do Laboratório do Acelerador Van de Graaff foi fabricado pela Bruker (figura 3.8). Ele é do tipo confocal (permite maior resolução espacial das medidas) acoplado a um microscópio de força atômica, modelo NT-DTM, NTEGRA SPECTRA, equipado com um detector CCD e um microscópio óptico. O sistema de detecção, modelo MS5004i, apresenta distância focal de 540 nm, uma rede de difração e um CCD, que converte o sinal luminoso em sinal digital e o envia ao computador.

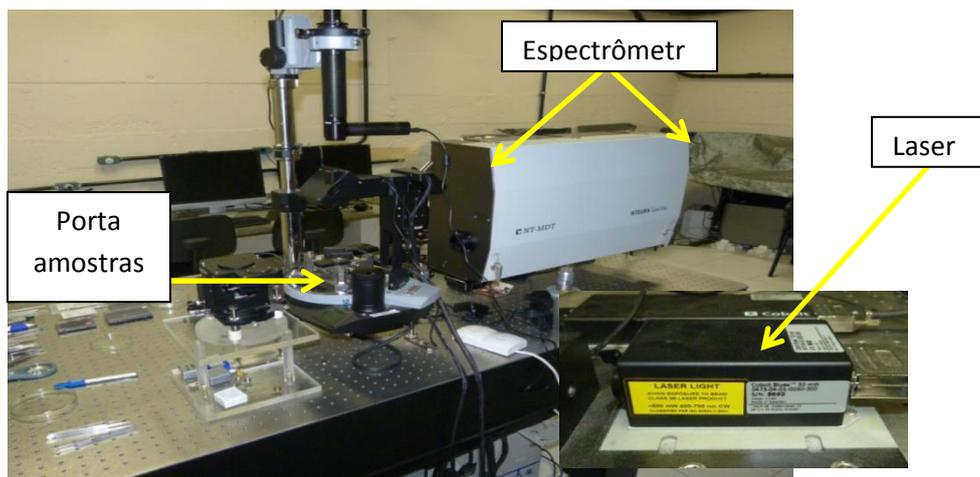


Figura 3.8 - Foto do espectrômetro Raman utilizado nesse trabalho. Ao lado encontra-se a foto do laser.

3.5 Espectroscopia de raios X

Nesta seção são apresentados os conceitos básicos da espectroscopia de raios X e as técnicas utilizadas neste trabalho. São elas: Fluorescência de raios X (XRF); Emissão de Raios X Induzida por Íons rápidos (PIXE) e Difração de raios X (XRD).

O fenômeno da fluorescência refere-se à emissão de radiação eletromagnética por átomos ou moléculas em intervalos de tempo de ps a 100 ns após uma excitação eletrônica, geralmente feita por fótons. A emissão em tempos mais curtos é tratada como espalhamento ou difração, enquanto que o processo relativo às emissões mais lentas (ms a min) é chamado de fosforescência. A produção de vacâncias atômicas por feixes de elétrons ou de íons gera processos de relaxação vibracional e conversão interna semelhantes aos produzidos por fótons.

3.5.1 Produção de raios X

Os raios X são radiações eletromagnéticas com frequências ν superiores a $3 \times 10^{18} \text{ s}^{-1}$. Sua produção ocorre em particular quando fótons com frequência acima desta, ou quando partículas carregadas com energia cinética superior ao keV, para elétrons e pósitrons, ou MeV, para prótons e íons mais pesados, incidem sobre um material alvo. O espectro de energia dos raios X pode se apresentar de duas formas distintas, dependendo do tipo de interação ocorrido:

discreto ou contínuo. Para uma melhor visualização dos fenômenos, a figura 3.9 ilustra o caso do espalhamento de uma partícula energética por um núcleo atômico.

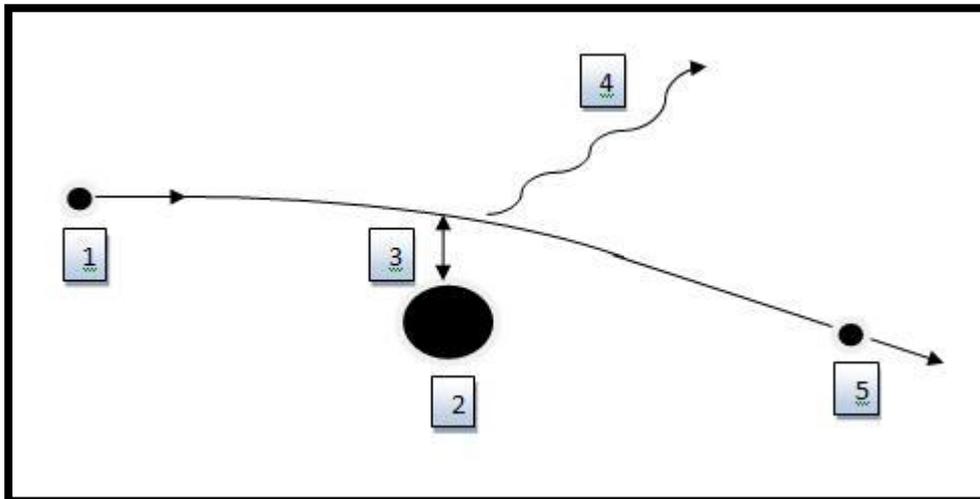


Figura 3.9 – interação de uma partícula carregada com um núcleo atômico

A partícula incidente (1), de massa m_p e com energia cinética inicial K_0 , ao se aproximar do núcleo atômico (2), de massa m_n , sofre uma aceleração devido à interação Coulombiana: sua trajetória é alterada e parte de sua energia inicial é perdida e convertida na emissão de radiação (4). Em decorrência da colisão, a partícula é espalhada (5) com energia cinética final igual a K . A radiação emitida, conhecida como bremsstrahlung (radiação de frenamento), apresenta um espectro contínuo pois a energia transferida à radiação é $\Delta E = K_0 - K$, onde K não tem valores discretos.

Experimentalmente observam-se picos superpostos ao espectro bremsstrahlung, picos estes que são característicos do alvo. O espectro característico é gerado pela colisão de partículas carregadas do feixe com os átomos do alvo, uma vez que as colisões os ionizam ou excitam seus estados atômicos. A figura 3.10 exemplifica este processo: a partícula incidente pode colidir com um elétron que ocupa qualquer camada eletrônica do átomo considerado. Se a partícula incidente (6) tiver energia suficiente para ejetar um elétron de camada interna, então outro elétron (9) de uma camada periférica realizará uma transição eletrônica passando a ocupar o lugar vago (vacância).

Nessa transição para um nível eletrônico de energia inferior, o átomo emite radiação (10).

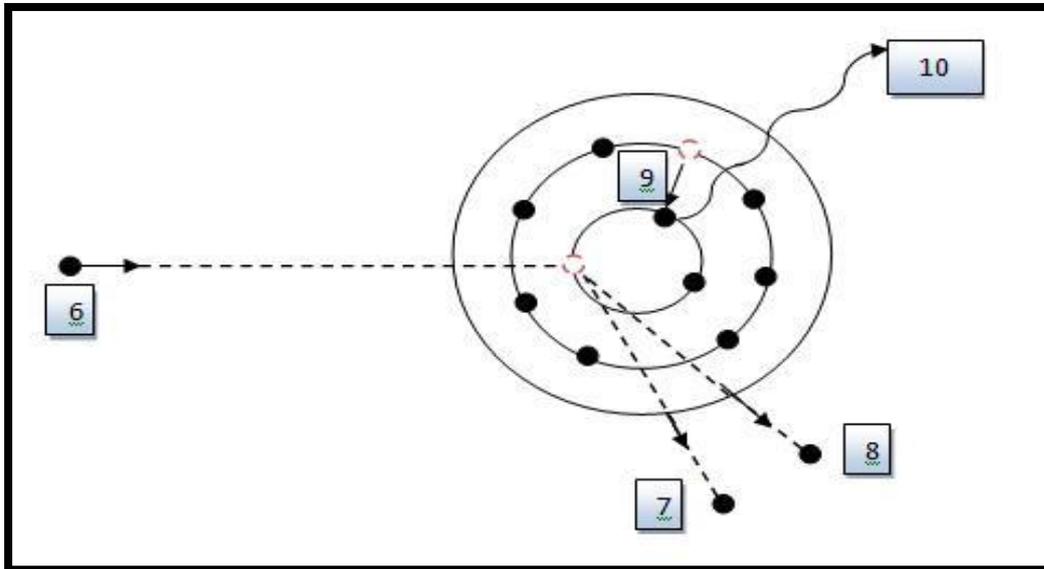


Figura 3.10 - Modelo simplificado da ionização dos orbitais atômicos pela incidência de partículas carregadas

Para átomos de Z elevado, quando a vacância ocorre nas camadas K, L ou M, elétrons de camadas mais externas efetuam transições espontaneamente para essas camadas inferiores; no processo, emitem radiação eletromagnética na faixa correspondente a dos raios X. Segundo a teoria quântica, o sistema atômico, ao decair, emite um fóton cuja energia é igual a diferença de energia entre os dois níveis. Como consequência, os raios X emitidos são característicos de cada átomo, permitindo a identificação da espécie atômica a partir da detecção da radiação emitida.

Dependendo da transição realizada pelo elétron, os raios X emitidos são classificados segundo a nomenclatura mostrada no diagrama de níveis de energia na figura 3.11.

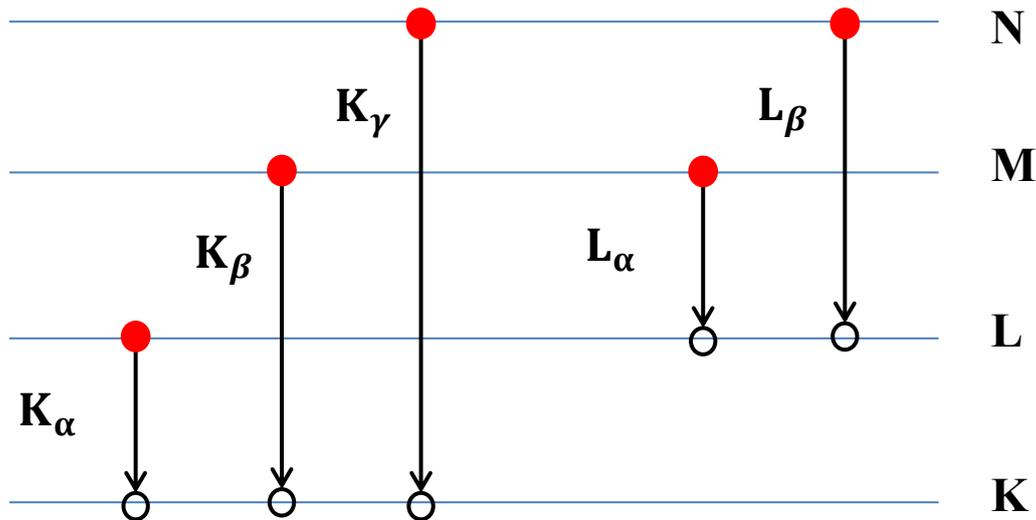


Figura 3.11 - Diagrama de níveis eletrônicos e principais transições de raios X. A estrutura fina dos níveis de energia não é mostrada.

Na espectroscopia de raios X utiliza-se a seguinte notação: as linhas características emitidas são identificadas pela camada para onde ocorre a transição eletrônica (K, L, M, etc.), seguido de uma letra grega de ordem crescente e que em geral indica a intensidade da linha (Tabacniks, 2005). Se o átomo é ionizado pela ejeção de um elétron da primeira camada então é K. No caso de um elétron da segunda camada realizar uma transição para ocupar vacância, o raio X emitido recebe a notação K_{α} (figura 3.11). Um detector sensível às energias dos raios X emitidos (K_{α} , K_{β} , L_{β} , etc) pela amostra permite identificar o átomo emissor.

3.5.2 Fluorescência de raios X

A fluorescência de raios X (XRF) é uma técnica de análise elementar, não destrutiva, que se baseia na medição das intensidades dos raios X característicos emitidos pelos elementos constituintes da amostra. Tal emissão pode ser induzida pela incidência de radiação eletromagnética de alta energia produzida em um tubo de raios X (figura 3.12).

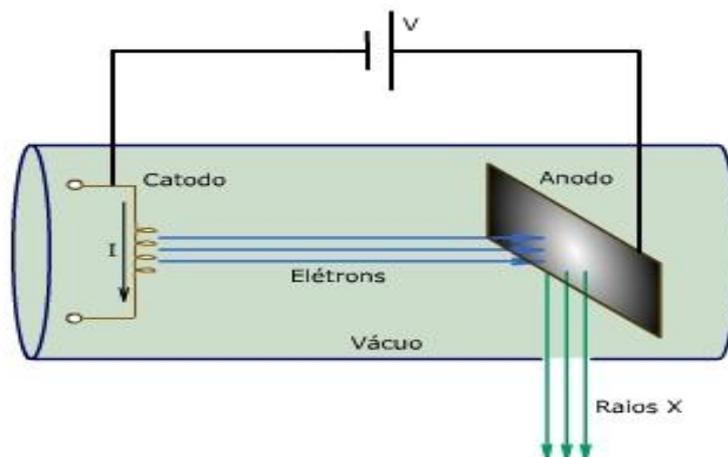


Figura 3.12 – Diagrama de um tubo de raios X. Elétrons gerados em um filamento (catodo) são acelerados por uma região provida de campo elétrico na direção do anodo. Ao colidirem com ele, são bruscamente desacelerados e emitem raios X.

Fonte: oocities.org/tomografiademadeira/raiosx.html.

Parte dos raios X produzidos no tubo incide sobre a amostra. O processo é ilustrado na figura 3.12 e é semelhante ao caso da incidência de partículas. A absorção de radiação de alta energia pode gerar vacância em orbitais atômicos internos, que em seguida são novamente ocupados por elétrons de camadas periféricas. Durante a transição eletrônica, o átomo emite raios X.

3.5.2.1 Arranjo experimental

O espectrômetro XRF utilizado é um modelo portátil ARTAX 200 do Instituto de Física da UERJ. Esse sistema é constituído por: tubo de raios X, gerador de alta voltagem (até 50 kV) e detector. Por sua vez, o tubo de raios X é composto por um anodo de molibdênio refrigerado a ar e o detector é do tipo SDD (Silicon Drift Detector) com uma janela de berílio de 8 μm . O sistema inclui um feixe de laser para alinhamento e uma câmera colorida do tipo CCD utilizada na visualização do feixe sobre a superfície da amostra para a escolha do ponto onde será feita a medida (figura 3.13). O ARTAX 200 é capaz de detectar elementos de número atômico maior ou igual a 12, ou seja, do elemento Mg ao U.

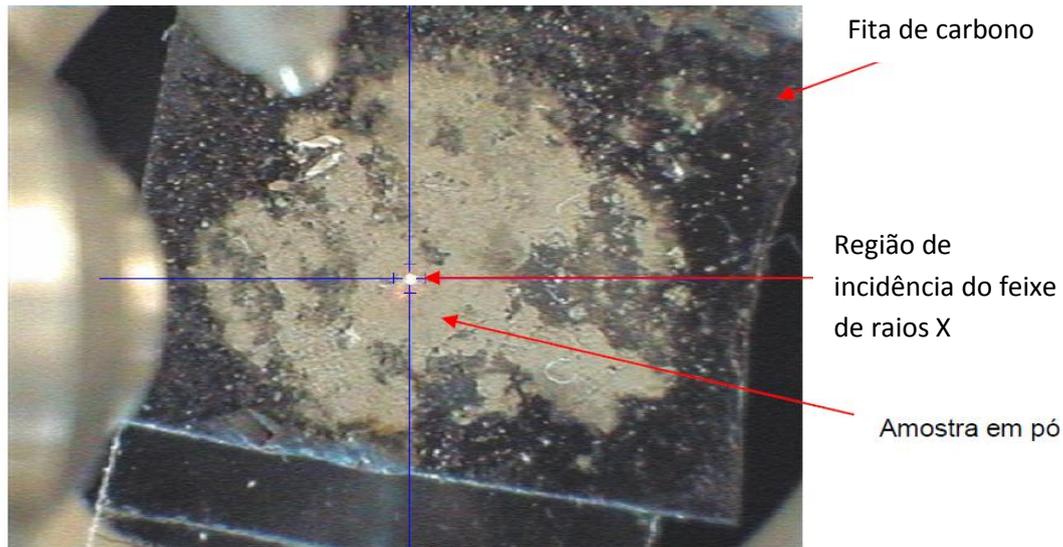


Figura 3.13 – Imagem obtida pela câmera do espectrômetro XRF da amostra do Isna sobre uma fita de carbono. O ponto onde foi realizada a medida é indicado.

Os parâmetros da medida XRF efetuada na amostra do Isna foram: diâmetro do feixe de raios X de 500 μm ; corrente de 100 μA ; tensão de 35 kV e tempo de aquisição de 300 s.

3.5.3 PIXE

PIXE (Particle Induced X-ray Emission – Emissão de raios X induzida por partículas) é uma técnica quantitativa de análise elementar. A amostra a ser estudada é bombardeada por um feixe de partículas carregadas que induz a emissão de raios X (bremsstrahlung e característicos) pelos átomos que compõem a amostra (figura 3.14). A emissão de raios X característicos é a que interessa para fins analíticos e se assemelha bastante à técnica de fluorescência de raios X.

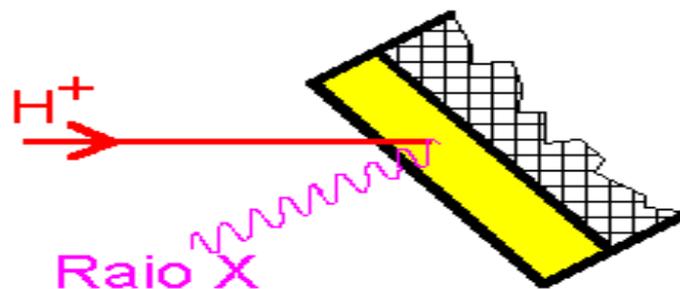


Figura 3.14 – Esquema de um feixe de prótons atingindo a amostra. Raios X são emitidos devido a transições entre orbitais atômicos.

Os dois principais componentes da técnica PIXE são: um feixe de partículas carregadas e um detector de raios X. Bombardeia-se a amostra de interesse utilizando um feixe de íons leves (H ou He), com energia típica entre 1 e 2 MeV. A colisão dos íons do feixe com elétrons dos átomos da amostra promove elétrons em seus orbitais atômicos. Havendo elementos pesados, cujos átomos têm muitos elétrons, vacâncias podem ocorrer nas camadas mais internas (L, K ou M); na sequência, elétrons de camadas mais externas “transicionam” espontaneamente para as mais internas e, no processo, o átomo emite radiação eletromagnética na faixa correspondente a dos raios X. Como os raios X emitidos são característicos de cada átomo, a identificação da espécie atômica é feita a partir da medida da energia da radiação emitida.

A técnica PIXE permite quantificar a composição elementar da amostra através da detecção da quantidade de raios X emitidos. O número de raios X (N_i) emitidos pelo elemento químico i depende da seção de choque de produção de raios X (σ_i), para um o feixe de energia E , do número de prótons por unidade de área ($P(x,y)$) que atinge o alvo e da densidade atômica elementar ($\rho(x,y,z)$) contida no volume dV . Assim,

$$N_i = \sigma_i \int P(x,y) \cdot \rho \cdot dV \quad (3.16)$$

O número de prótons por unidade de área pode ser escrito, em função da geometria do arranjo e da carga total, Q , depositada como sendo:

$$P(x,y) = \frac{Q}{q \cdot e \cdot S} \quad (3.17)$$

onde q é o estado de carga dos íons incidente, e é a carga elementar e S é a área da seção transversal do feixe de partículas que incide no alvo.

No entanto, a quantidade de raios X detectados representa apenas uma parte dos raios X emitidos pelo alvo. O número de raios X detectados depende da fração do ângulo sólido do detector ($\Omega/4\pi$), da eficiência do detector ϵ_i e da atenuação (T) dos raios X devida a absorção pelo alvo:

$$N_i = \frac{\Omega}{4\pi} \cdot \epsilon_i \cdot \sigma_i \cdot T \cdot \rho \cdot \frac{Q}{q \cdot e} \quad (3.18)$$

Pode-se definir o rendimento efetivo de raios X do elemento i como:

$$r_i = \frac{\Omega}{4\pi} \cdot \epsilon_i \cdot \sigma_i \cdot T \cdot \frac{1}{q \cdot e} \quad (3.19)$$

Assim, a equação 3.18 pode ser reescrita da forma:

$$N_i = r_i \cdot \rho \cdot Q \quad (3.20)$$

O rendimento efetivo depende apenas dos parâmetros do arranjo experimental e de grandezas físicas fundamentais e pode ser determinado por meio de calibração com amostras conhecidas.

No caso de alvos espessos a relação entre a quantidade de raios X detectados e a concentração do elemento i na amostra é:

$$N_i = R_i \cdot Q \cdot C_i \quad (3.21)$$

Onde R_i e C_i são, respectivamente, o rendimento efetivo e a concentração do elemento químico.

O fator de correção F_i para o cálculo do rendimento de produção de raios X é definido como:

$$F_i = \frac{R_i}{r_i} \quad (3.22)$$

A análise de amostras espessas foi padronizada por Aburaya que também desenvolveu o software, denominado CLARA, para cálculos fator de correção (Aburaya, 2005).

Metodologia e preparo de amostras

A metodologia empregada utiliza uma padronização para análise de amostras espessas, que consiste na diluição da amostra desconhecida (a ser analisada) em uma matriz (substrato) conhecida, quimicamente pura e com baixo número atômico (para que seus elementos sejam invisíveis para a técnica). O fator de correção para alvos espessos é então calculado através do software CLARA. Mais detalhes sobre a metodologia citada podem ser encontrados em Aburaya, (2005).

Como matriz utilizou-se o ácido bórico (H_3BO_3), que possui elementos leves não detectáveis pela técnica. Inicialmente, confeccionou-se uma pastilha de H_3BO_3 pura para ser utilizada como branco. Após isso, mediram-se, em uma balança de precisão, as quantidades de meteorito e de H_3BO_3 que seriam utilizadas. As pastilhas foram confeccionadas com uma razão em massa de 90% de H_3BO_3 para 10% de amostra de meteorito. Os dois foram então misturados homogeneamente em almofariz de ágata (utensílio utilizado para mistura de amostras). Feito isso, a mistura foi levada ao empastilhador e, em seguida, à prensa onde foi submetida a uma pressão de aproximadamente 1 tonelada-força/cm² por 30 segundos. O procedimento foi repetido para os outros dois meteoritos. Após isso, as pastilhas foram fixadas em uma régua para assim poderem ser inseridas no porta amostras da linha. Foi também feita uma pastilha de amostra certificada de sedimentos do rio Buffalo (Arkansas, USA), que é utilizada como amostra padrão. Todas as pastilhas foram confeccionadas observando-se rigorosamente os mesmos cuidados. Assim, a quantificação dos resultados pode ser verificada.

3.5.3.1 Arranjo experimental

As medidas PIXE utilizadas nesse trabalho foram realizadas no Laboratório de Materiais e Feixes Iônicos (LAMFI) do Instituto de Física da Universidade de São Paulo (web.if.usp.br/gfaa). O feixe de prótons, com estado de carga 1⁺ e energia de 2,4 MeV, é produzido pelo acelerador eletrostático Pelletron-Tandem

com tensão nominal de 1,7 MeV fabricado pela NEC (National Electrostatic Corporation – EUA).

No arranjo experimental do LAMFI, dois detectores de Si(Li) são posicionados nas regiões anterior e posterior da amostra a ser irradiada. O detector de Si(Li) é constituído por um pequeno cilindro de cristal de Si, dopado com Li, refrigerado com nitrogênio líquido e montado, em vácuo, atrás de uma janela de Be (Tabacniks, 2005). O que caracteriza esses detectores são os filtros utilizados. Para as medidas deste trabalho, duas lâminas de berílio de 44 μm foram colocadas no detector posicionado anteriormente à amostra, (situado a $\theta = 135^\circ$ com relação a direção incidente). Essa escolha de filtros o caracteriza como detector de baixa energia; um filtro constituído por uma lamina de mylar, com 290 μm , e por outra de berílio de 5 μm foi colocado no detector disposto posteriormente a amostra caracterizando-o com detector de alta. Tais filtros são utilizados com as seguintes funções: i) melhorar a relação de contagem pico-fundo e ii) atenuar raios X de baixa energia a fim de melhorar o tempo de processamento da eletrônica (diminuindo o chamado de tempo morto). Levando em conta que os detectores não apresentam eficiência suficientemente boa para analisar materiais com elementos de $Z < 10$, o atual arranjo experimental da dupla detectores-absorvedores preparado e disponibilizado no LAMFI objetiva a detecção/quantificação de elementos com $Z > 10$, alcançando, em alguns casos de análises específicas, limites de quantificação da ordem de ppm. Uma foto da linha PIXE do LAMFI é apresentada na figura 3.15

Foi realizada uma segunda medida das amostras utilizando filtro de Mylar 290 μm no detector de baixa a fim de atenuar os raios X característicos de alguns elementos e ressaltar os de elementos mais pesados.

Em medidas PIXE de alvos finos, um copo de Faraday é disposto posteriormente a amostra com a função principal de medir a corrente que incide sobre a mesma, a fim de se obter valores precisos da carga total que foi irradiada (da ordem de 1% de precisão, ou melhor). Entretanto, como os alvos deste trabalho eram espessos (isto é, possuíam espessuras da ordem de cm, que não permite que o feixe de prótons o atravessasse), o uso do copo de Faraday foi importante para a conferência da corrente do feixe no intervalo de posicionamento entre uma amostra e outra. Isto mostrou que a corrente no alvo se manteve

constante durante todo o conjunto de análises. Fator importante para que se possa estimar a carga total depositada, uma vez que $Q = it$, onde Q é a carga total, i é a corrente e t o tempo.

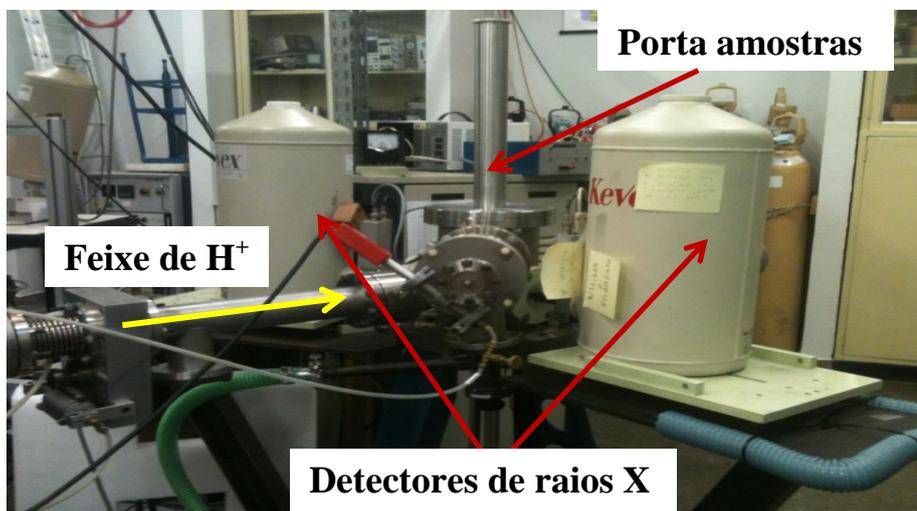


Figura 3.15 – Foto da câmara de análise e dos recipientes que contêm os detectores de raios X da linha PIXE do LAMFI.

Um porta-amostras em forma de régua desliza ao longo de um eixo que contém o centro da câmara de análise (fig. 3.16). O ângulo de incidência utilizado, em relação à direção normal da amostra, foi de 45° . Para inferir ao programa de posicionamento automático uma calibração no posicionamento das amostras, uma amostra íon-luminescente previamente preparada com sulfeto de zinco foi utilizada para esta finalidade. A pressão de trabalho permaneceu constante e igual a $1,8 \times 10^{-6}$ Torr.

Como o substrato é isolante, o feixe pode carregá-lo eletricamente aumentando o ruído de fundo. A fim de atenuar esse efeito, um filamento de tungstênio é ligado próximo ao alvo. A irradiação de cada amostra é feita durante 10 minutos e os dados adquiridos são enviados para o banco de dados online do LAMFI e podem ser acessados remotamente pela internet (<ftp://hidrogenio.if.usp.br/espectros>). O posicionamento e troca de amostras é feito automaticamente via PC. No intervalo entre duas medidas o feixe é direcionado em uma posição da régua onde não há amostras, incidindo diretamente no copo de

Faraday. Dessa forma, mede-se a corrente do feixe monitorando se a mesma permanece aproximadamente constante.

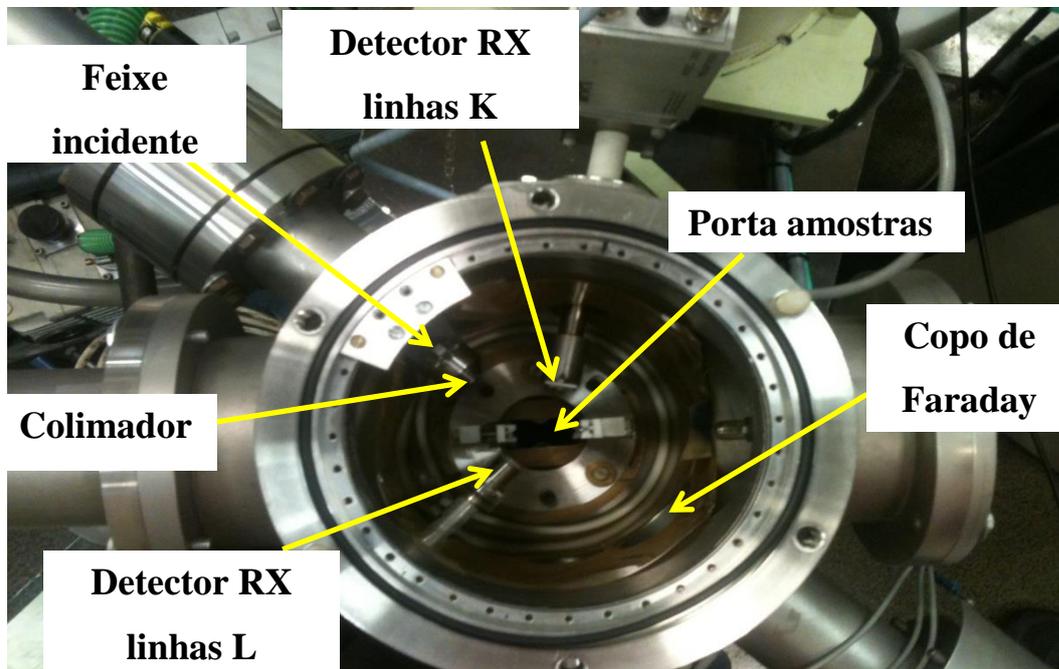


Figura 3.16 - Vista interna do porta amostras da linha PIXE do LAMFI

A medida obtida pela técnica PIXE é um gráfico da contagem dos raios X emitidos em função da energia do fóton. A calibração feita com amostras conhecidas permite a identificação qualitativa dos elementos presentes na amostra. Utilizando-se o programa WinQxas um ajuste é feito e os valores da área integrada dos picos dos raios X emitidos, medidas para cada elemento identificado, é determinada. Esses valores juntamente com os parâmetros experimentais são utilizados para realizar a quantificação a partir do programa CLARA.

3.5.4 Difração de raios X

Os raios X ao incidirem sobre um determinado material podem ser espalhados sem perda de energia (espalhamento elástico). Nesse tipo de interação, o fóton muda apenas a sua trajetória após a colisão, mantendo a mesma fase e a mesma energia do fóton incidente.

O fenômeno da difração de raios X ocorre quando os átomos que compõem o material analisado estão arranjados de forma ordenada, como em uma estrutura cristalina, e se a distância interatômica for da mesma ordem de grandeza do comprimento de onda da radiação incidente.

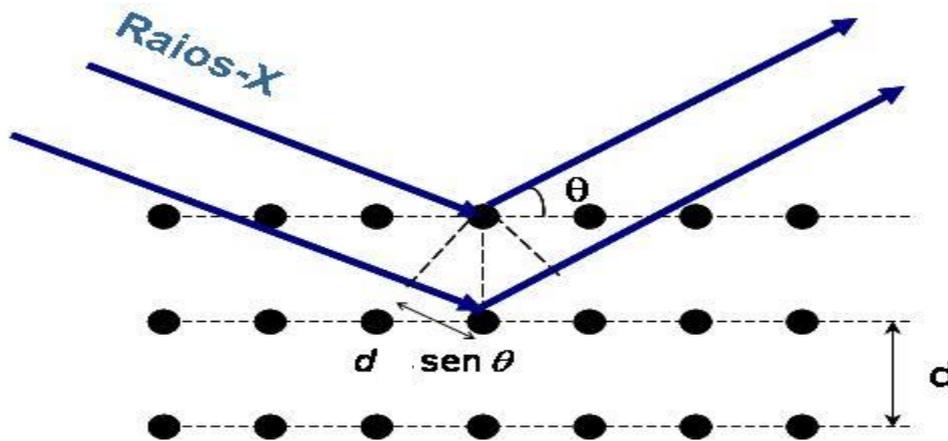


Figura 3.17 - Raios X incidindo sobre os planos de uma estrutura cristalina. A interferência entre caminhos ópticos diferentes é que gera a difração de raios X.

As condições para que ocorra difração de raios X dependem: i) da diferença de caminhos ópticos percorridos pelos raios X; ii) do comprimento de onda dos raios X incidentes e iii) da distância entre os planos da estrutura cristalina (figura 3.17). Essas condições são dadas pela regra de Bragg:

$$n \lambda = 2 d \sin \theta \quad (3.23)$$

onde n é um número inteiro, λ é o comprimento de onda da radiação incidente, d é a distância interplanar da estrutura cristalina e θ é o ângulo formado entre o plano interatômico e a radiação espalhada.

A intensidade da radiação difratada também depende da quantidade de elétrons no átomo. Como os átomos estão distribuídos de forma que vários planos de estrutura cristalina possuam densidades de átomos e elétrons diferentes, a intensidade da radiação é distinta para cada plano cristalino. Os planos de difração e suas respectivas distâncias interplanares, bem como as densidades atômicas ao

longo de cada plano cristalino, são características específicas e únicas de cada substância cristalina, podendo ser usadas na identificação da mesma (Kahn, 2001).

3.5.4.1 Difratorômetro de raios X

Um difratômetro é constituído basicamente por um goniômetro, um tubo de raios X, um porta amostras onde incide a radiação e um detector cujo eixo contém a amostra e gira no plano de incidência. Os raios X gerados no tubo são característicos do anodo e, geralmente, apresentam as linhas K_{α} e K_{β} desse elemento. Para simplificar a análise, apenas fótons referentes à linha K_{α} são selecionados. Assim, utiliza-se um filtro para atenuar a linha K_{β} . A radiação com energia dada pela linha K_{α} , menos energética que às da linha K_{β} , incide sobre a amostra e sofre difração causada pelos fatores mencionados na seção anterior. A intensidade da radiação espalhada é então medida para diferentes ângulos de espalhamento.

Os difratômetros mais comuns apresentam geometria Bragg-Brentano. Nessa geometria o goniômetro e o suporte da amostra são acoplados de forma que quando o eixo da fonte gira de um ângulo Θ , simultaneamente o eixo do detector que coleta os dados da difração desloca-se de 2Θ (figura 3.18).

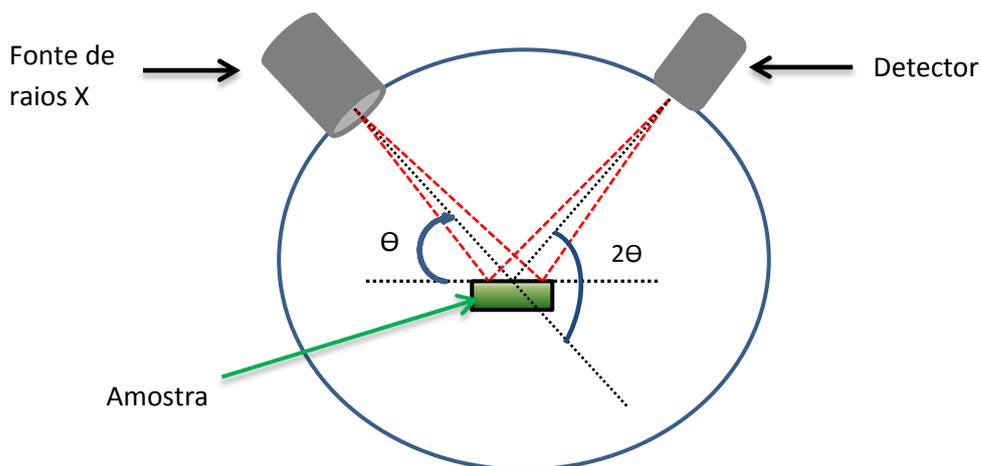


Figura 3.18 – Esquema de funcionamento de um difratômetro com geometria Bragg-Brentano. Adaptado de Barbosa (2006).

Os valores obtidos em um difratômetro, quando apresentados em gráfico das intensidades da radiação difratada em função do ângulo 2Θ , recebe o nome de

difratograma (figura 3.19). Cada pico de um difratograma representa a intensidade da radiação difratada por um conjunto de planos cristalinos que possuem a mesma distância interplanar. O padrão difratométrico de um material cristalino pode ser entendido como um conjunto de picos individuais cujos parâmetros (altura, posição, largura, forma e área) são dependentes do tipo de átomos e de sua posição no agrupamento atômico repetitivo que forma um cristal. Dessa forma, o difratograma funciona como uma impressão digital que permite a identificação das fases cristalinas da amostra.

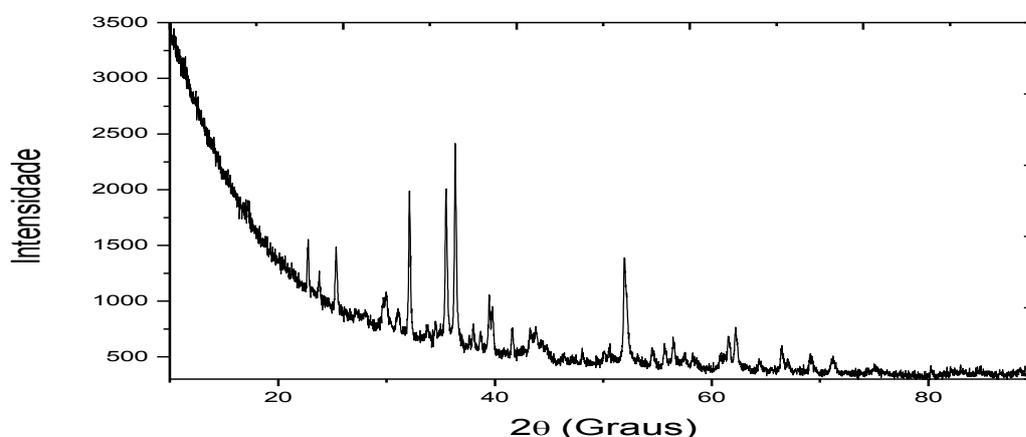


Figura 3.19 – Difratograma obtido a partir de medidas do meteorito Isna. Os picos são as linhas K_{α} do cobre espalhadas coerentemente por diversos planos cristalográficos da amostra.

3.5.4.2 Arranjo experimental

Os dados apresentados nesta dissertação foram obtidos no Laboratório de Difração de Raios X do Departamento de Engenharia Química e de Materiais da PUC-Rio. O difratometro utilizado é do modelo D8 Discovery (figura 3.20), fabricado pela Bruker. Seu sistema é composto por um tubo de raios X com anodo de cobre ($\lambda = 1,5518 \text{ \AA}$), um filtro de níquel⁹ e um detector Lynxeye.

Uma medida preliminar é feita para identificar os picos de maior destaque. Essa identificação é importante para que o programa de aquisição Diffrac.Eva v3 possa calcular o tempo de aquisição necessário. A intensidade da radiação difratada foi obtida para ângulos de espalhamento entre 10° e 90° , com passo de

⁹ - Utiliza-se um filtro de níquel porque ele é transparente para as linhas K_{α} , mas absorve as linhas K_{β} do cobre.

varredura de $0,02^\circ$, e tempo de aquisição de 2,5 s por passo. As medidas foram realizadas a temperatura ambiente.

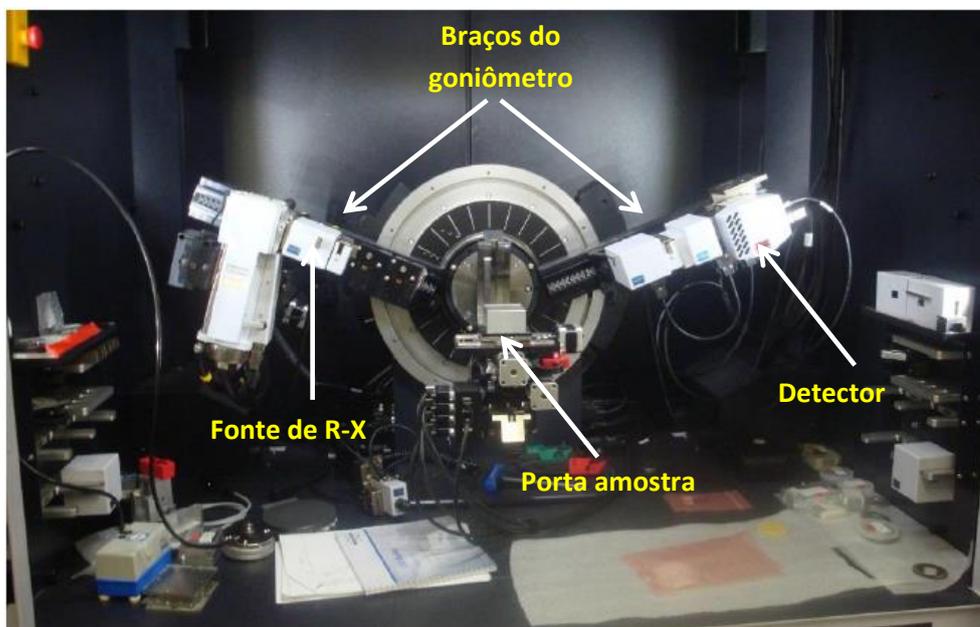


Figura 3.20 - Foto do difratômetro D8 Discovery utilizado

Um difratograma típico é mostrado na figura 3.19. O próprio programa de aquisição analisa o difratograma e realiza a identificação das fases cristalinas presentes na amostra. E em seguida é feito o refinamento pelo programa TOPAS, utilizando o método de Rietveld. Esse método consiste em ajustar no difratograma obtido diversos difratogramas padrão permitindo relacionar a estrutura cristalina estudada com estruturas conhecidas (Churampi, 2014). Na etapa de refinamento, o programa TOPAS é ainda capaz de inferir quantitativamente a composição mineralógica da amostra.

3.6 Experimento de processamento térmico do meteorito Isna

O processamento térmico consistiu em aquecer resistivamente (efeito Joule) a amostra do Isna em pó colocada em uma barquinha de molibdênio em uma câmara com a pressão de $\sim 6,0 \times 10^{-6}$ torr. As fotos da barquinha, do interior da câmara de vácuo e da barquinha aquecida durante o processamento térmico são mostradas na figura 3.21. Não foi medida a temperatura da barquinha aquecida pela passagem de corrente alternada de aproximadamente 40 A; como ela ficou

incandescente além do rubro pode-se estimar que tenha alcançado a temperatura de 700 a 900 °C. Nestas condições, os constituintes silicáticos do meteorito não se fundem por serem refratários, porém outros constituintes mais voláteis e moderadamente voláteis se fundem e até evaporam. A proposta do experimento foi fracionar o meteorito original em duas fases: (a) a mais refratária e (b) a menos refratária. A fase mais refratária ficou como resíduo na barquinha ao fim do aquecimento e a fase menos refratária foi sublimada e condensada na forma de filme fino sobre substratos distantes de ~10 cm da barquinha. Como pode ser visto na foto, acima da barquinha com a amostra do Isna foram colocados substratos para sustentar os filmes condensados. Foram utilizados como substratos: disco de aço, discos prensados de KBr e pedaços de *wafer* de silício. Ambas as fases (a) e (b) foram analisadas pelas técnicas ^{252}Cf -PDMS, FTIR e Raman. Os resultados das análises são apresentados, comparados com os da amostra não processada e comentados no Capítulo 4. O sistema utilizado dispõe de uma balança de quartzo para medir a espessura dos filmes depositados nos substratos. Esta medida é baseada na mudança da frequência de oscilação do cristal de quartzo em função da massa depositada sobre ele; a mudança da frequência depende da temperatura e da densidade do material depositado, por isso, o quartzo é resfriado com circulação de água por uma serpentina para manter a temperatura relativamente constante. A densidade do material depositado é previamente ajustada no medidor; foi utilizado o valor de 3,5 g/cm³ como valor médio de minerais. Os filmes foram depositados em todos os substratos durante o mesmo experimento de aquecimento com duração de 7,5 minutos; a espessura medida com o método descrito foi de 16 nm. Os diferentes substratos foram utilizados para que os filmes pudessem ser analisados pelas técnicas citadas.

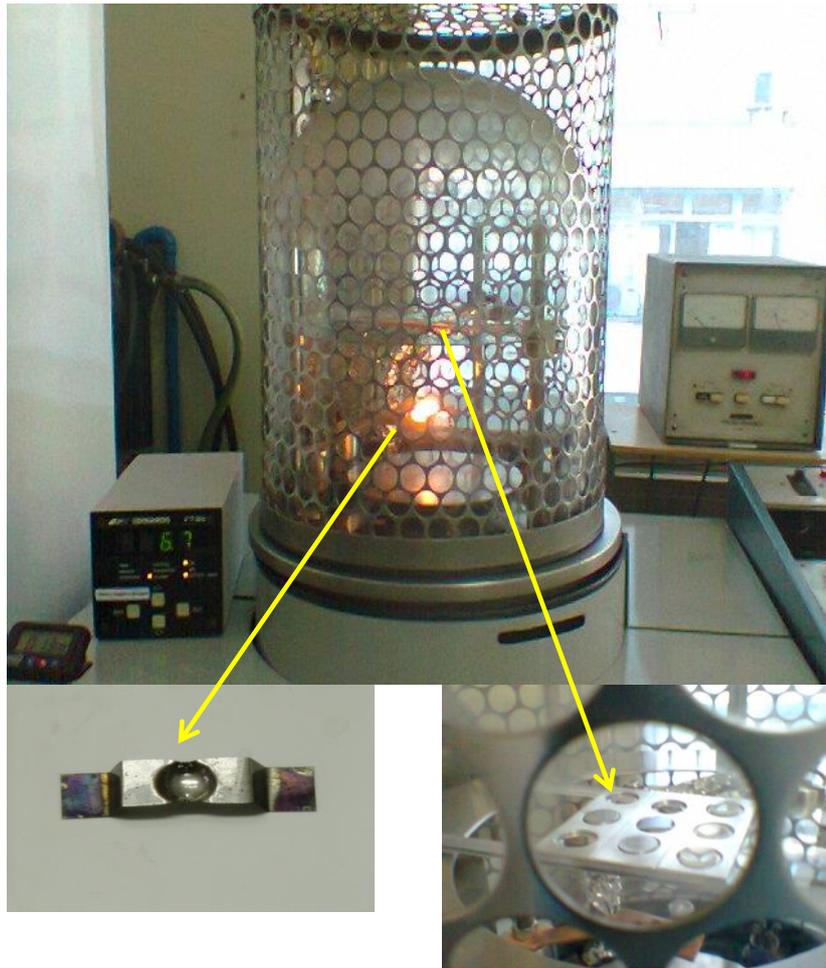


Figura 3.21 - Foto da câmara de deposição no momento do experimento de processamento térmico do meteorito Isna. Em destaque a barquinha e os substrato.

4 Resultados Comentados

Neste capítulo são apresentados e comentados os resultados obtidos pelas técnicas ^{252}Cf -PDMS, FTIR, Raman, XRF, XRD e PIXE na análise das amostras dos meteoritos Isna, Allende e Zagami.

4.1 PDMS

A técnica ^{252}Cf -PDMS-TOF foi aplicada para a análise dos três meteoritos com obtenção de espectros de massa de íons positivos e negativos. As amostras na forma de pó foram fixadas em pedaços de fita de carbono de dupla face adesiva utilizados como substratos.

A comparação entre os espectros das três amostras e os da fita de carbono é feito e suas similaridades e diferenças são comentadas.

Os resultados mostram que a região de massa acima de 100 u apresentam dados mais confiáveis, uma vez que os picos de contaminantes são menos intensos.

4.1.1 Interpretação dos espectros de massa de íons negativos

Na figura 4.1 são apresentados os espectros de massa de íons negativos, em escala semi-logarítmica, dos três meteoritos. Os espectros foram normalizados para fins de comparação. A faixa de massas exibida vai de zero a 1000 u. Considera-se que todos os íons detectados têm carga unitária, isto é, $-1e$. A existência de íons multicarregados negativos estáveis, ou com vida média suficientemente longa para permitir sua análise por TOF, é improvável senão impossível.

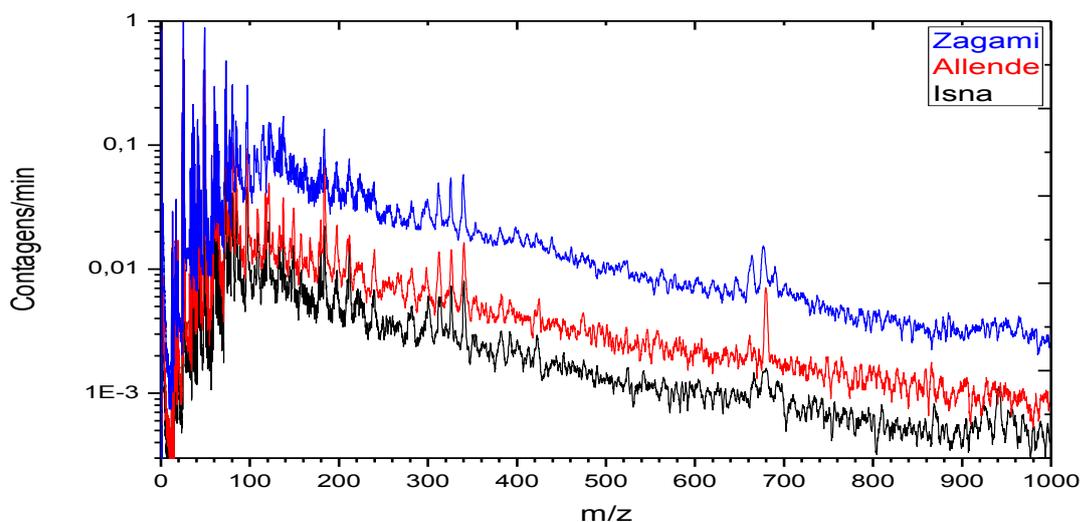


Figura 4.1 - Espectros de massa de íons negativos dos três meteoritos até 1000 u e em escala semi-logarítmica.

No aspecto geral, os três espectros são muito semelhantes, diferenciando-se praticamente em variações modestas das intensidades relativas dos picos.

A primeira informação retirada de uma análise preliminar é que na região de massas baixas, até 100 u, é difícil diferenciar os espectros. Por esse motivo, os espectros são exibidos nas próximas figuras em faixas de massas que permitam uma melhor observação tanto das semelhanças quanto das diferenças entre eles. Os espectros parciais dos três meteoritos, bem como o da fita de carbono, são apresentados em escala linear na faixa entre 0 e 70 u (figura 4.2).

Mesmo diante da grande quantidade de picos (correspondentes às massas das espécies iônicas) algumas observações já podem ser feitas a partir da figura 4.1. Uma delas, é que cinco picos se destacam na região em torno de 320 u, visíveis nos três espectros, mas com intensidades diferentes.

Outra região interessante está compreendida na faixa entre 630 e 720 u, onde os meteoritos Isna e Zagami apresentam um conjunto de três picos pronunciados em relação a sua vizinhança, enquanto o Allende apresenta apenas um.

Em geral, os espectros PDMS de íons negativos apresentam as séries de agregados (*clusters*) C_n^- e C_nH^- bem definidas, pelo menos para n variando de 1 a 10. É possível observar agregados com n maiores para: i) medidas muito longas, ii) dependendo da disponibilidade de átomos de carbono e de hidrogênio na amostra e iii) em função do grau de contaminação da câmara de análise por vapor de óleo de bomba de vácuo. A distribuição de intensidades dos picos atribuídos à essas séries tem um padrão regular: se n é par, área (C_n^-) < área (C_nH^-) e se n é ímpar área (C_n^-) > área (C_nH^-). O agregado de pico mais intenso é o C_2H^- , de massa 25 u: esse pico é tão característico que é normalmente utilizado para calibração de massa dos espectros junto com o pico correspondente ao H^- de massa 1 u; a partir dele, as intensidades decrescem a medida que n aumenta (Fantuzzi et al. 2013). Portanto, desconsiderados os agregados de carbono listados na tabela 4.1 (os em negrito são os mais abundantes), a figura 4.2 fornece poucas informações úteis. Porém, como PDMS é técnica de análise de superfície, esta figura indica que o preparo da amostra foi satisfatório pelo fato dos picos referentes as massas 41 e 59 só aparecerem intensos no espectro da fita de carbono, ou seja, as amostras revestiram bem os substratos evitando interferência da cola da fita na análise.

Tabela 4.1- Massas atribuídas a agregados de carbono.

N	Massas (u)		n	Massas (u)	
	C_n^-	C_nH^-		C_n^-	C_nH^-
1	12	13	6	72	73
2	24	25	7	84	85
3	36	37	8	96	97
4	48	49	9	108	109
5	60	61	10	120	121

Estes picos que sempre aparecem em espectros de íons negativos podem ser gerados por fragmentos de moléculas orgânicas e/ou ser produzidos por contaminantes do sistema. Vale destacar o pico 35 u que aparece apenas nos meteoritos.

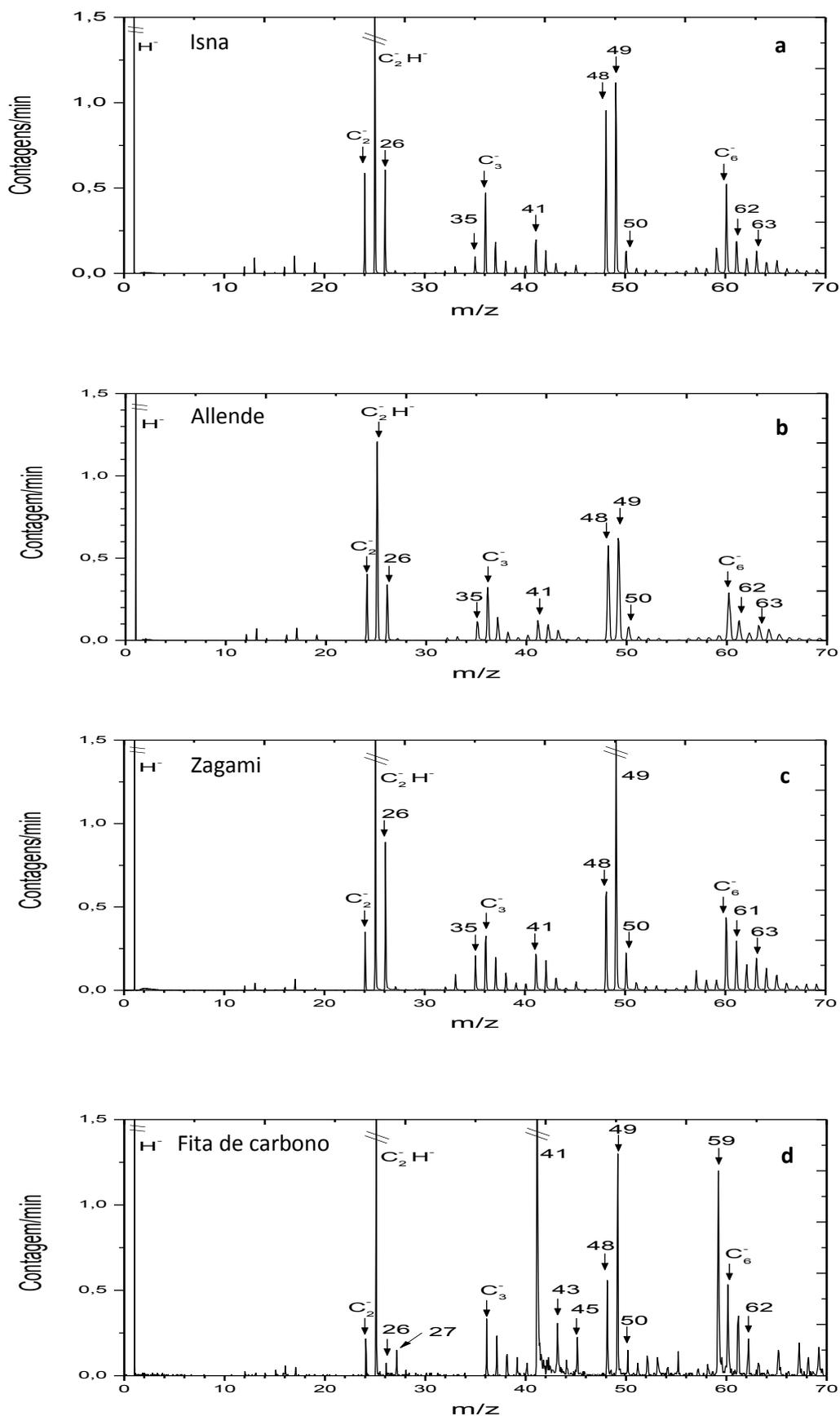


Figura 4.2 – Espectros de massa de íons negativos na faixa de 0 a 70 u. a) Isna; b) Allende; c) Zagami; d) fita de carbono.

A dominância dos picos de contaminantes nos espectros diminui a medida que as massas aumentam.

A figura 4.3 apresenta os espectros na faixa 70 a 150 u. Nota-se que muitas espécies iônicas ainda são comuns nos espectros dos meteoritos e da fita de carbono. No entanto, já é possível observar que, para o Zagami, a intensidade dos picos é maior. A presença de picos que não aparecem na fita de carbono indica que pertencem à composição dos meteoritos: os picos referentes as massas 80 e 137 u aparecem nos espectros dos três meteoritos, mas não aparecem no da fita de carbono.

A figura 4.4 compara os espectros parciais na faixa compreendida entre 150 e 230 u. De novo, o Zagami exibe uma quantidade maior de picos bem definidos. O pico mais pronunciado nessa faixa é o de 184 u, muito intenso e presente nos três meteoritos. Esse pico está ausente no espectro da fita.

Os picos correspondentes às massas 177, 179 e 212 u estão presentes apenas nos espectros dos meteoritos. O espectro do Zagami contém ainda os picos dos íons com 151, 195, 211, 213, 215 e 221 u que, ou não estão presentes, ou são muito pequenos para serem observados nos outros espectros.

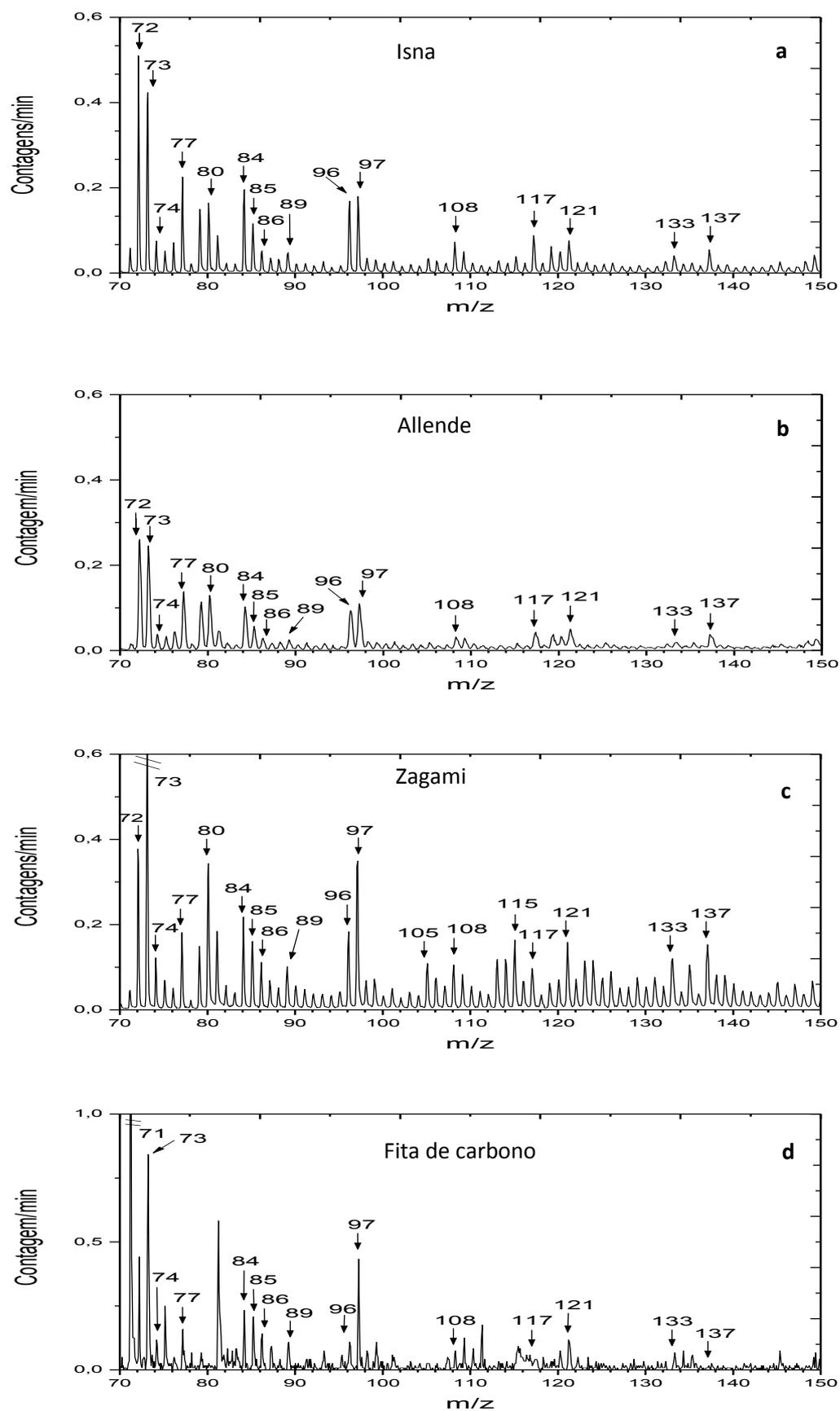


Figura 4.3 – Espectros de massa de íons negativos na faixa de 70 a 150 u. a) Isna; b) Allende; c) Zagami; d) fita de carbono.

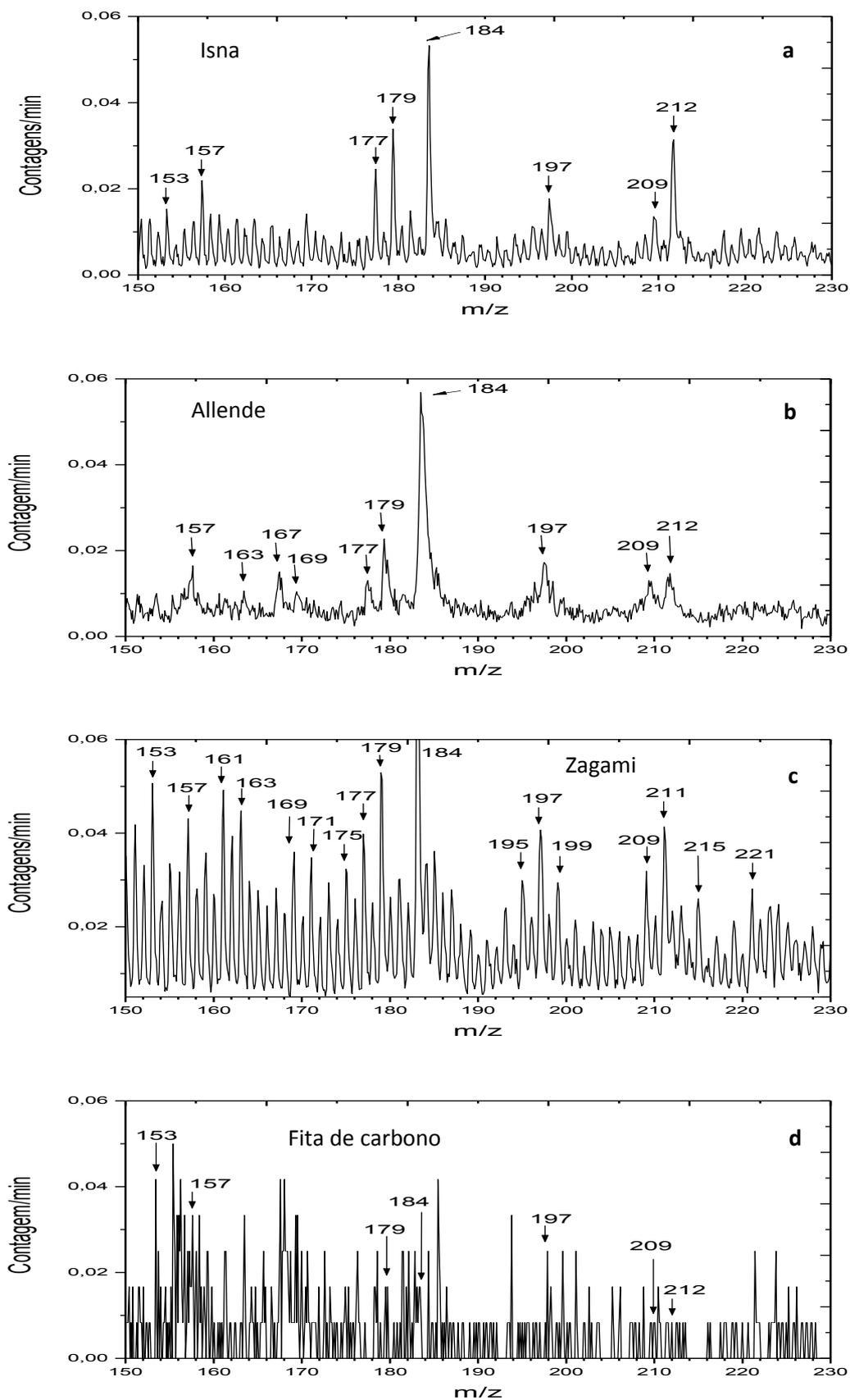
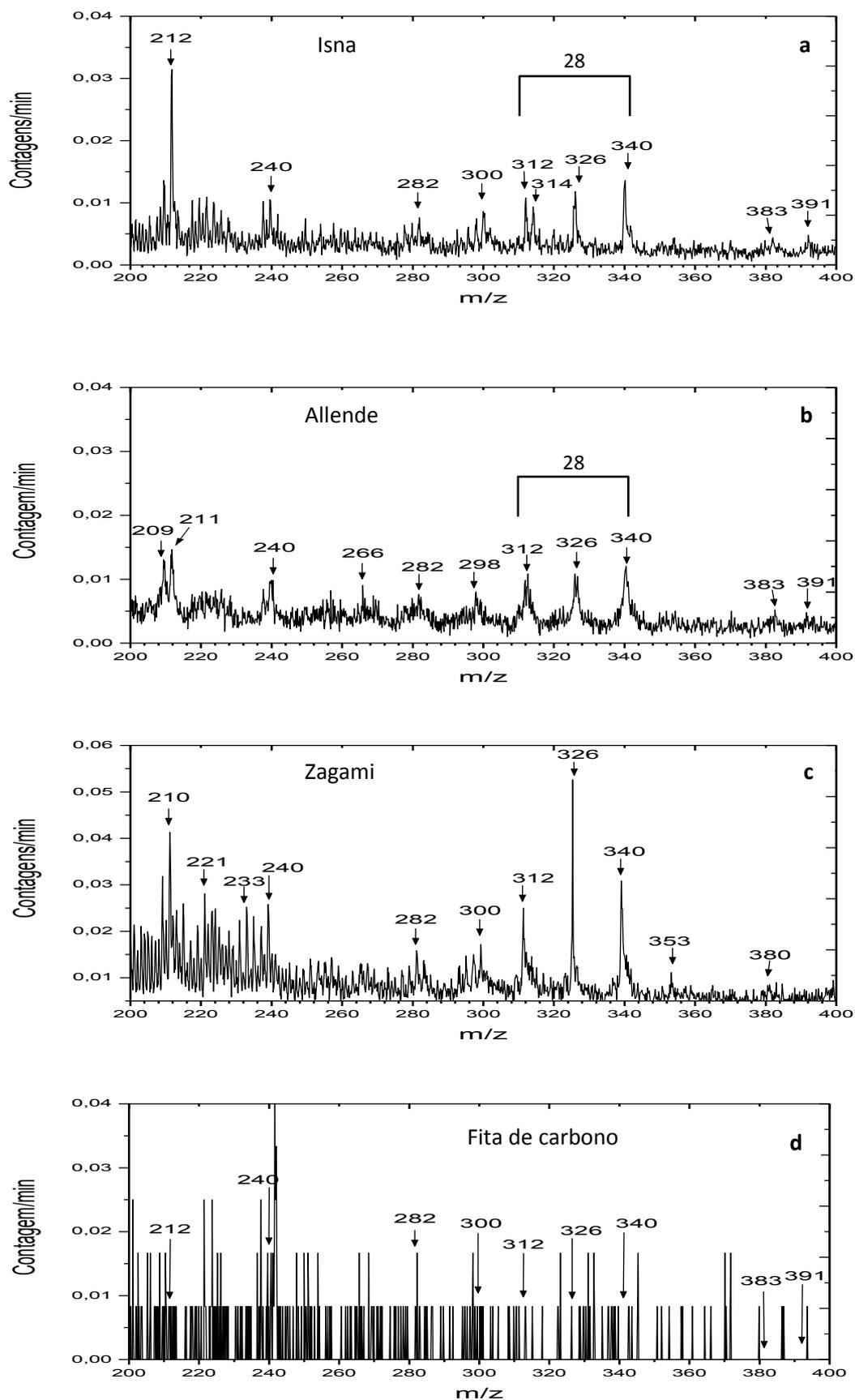


Figura 4.4 – Espectros de massa de íons negativos na faixa de 150 a 230 u. a) Isna; b) Allende; c) Zagami; d) fita de carbono.

A faixa dos espectros de íons negativos de 200 a 400 u (figura 4.5) é mais interessante, pois em torno de 320 u há três picos (312, 326 e 340 u) que estão presentes nos espectros de todas as amostras. Observa-se que a diferença entre as massas 312 e 340 u é 28 u (massa do Si); outros pares de massa nesses espectro sugerem também a diferença de 28 u embora a resolução em massa não seja boa.

Em resumo, os espectros das três amostras são muito parecidos. Entre Isna e Allende, como seria de se esperar, as diferenças são muito pequenas. Já o Zagami apresenta picos intensos em 210, 221 e 354 u que são menos intensos nos espectros de Isna e Allende. Estes, por sua vez, possuem um pequeno pico relativo à massa 391 u não presente no espectro do Zagami.

De todos os picos indicados nos espectros dos três meteoritos, figura 4.5, apenas os de 240 e 282 u estão presentes, com abundância considerável, no espectro da fita de carbono. Os demais picos são de íons das amostras. Infelizmente nenhuma identificação foi possível nessa faixa, pois picos de massa muito alta podem ser resultados de muitas combinações de elementos.



PUC-Rio - Certificação Digital N° 1313010/CA

Figura 4.5 – Espectros de massa de íons negativos na faixa de 200 a 400 u. a) Isna; b) Allende; c) Zagami e d) fita de carbono.

4.1.2 Interpretação dos espectros de massa de íons positivos

Na figura 4.6 são apresentados os espectros de massa de íons positivos, em escala semi-logarítmica dos três meteoritos.

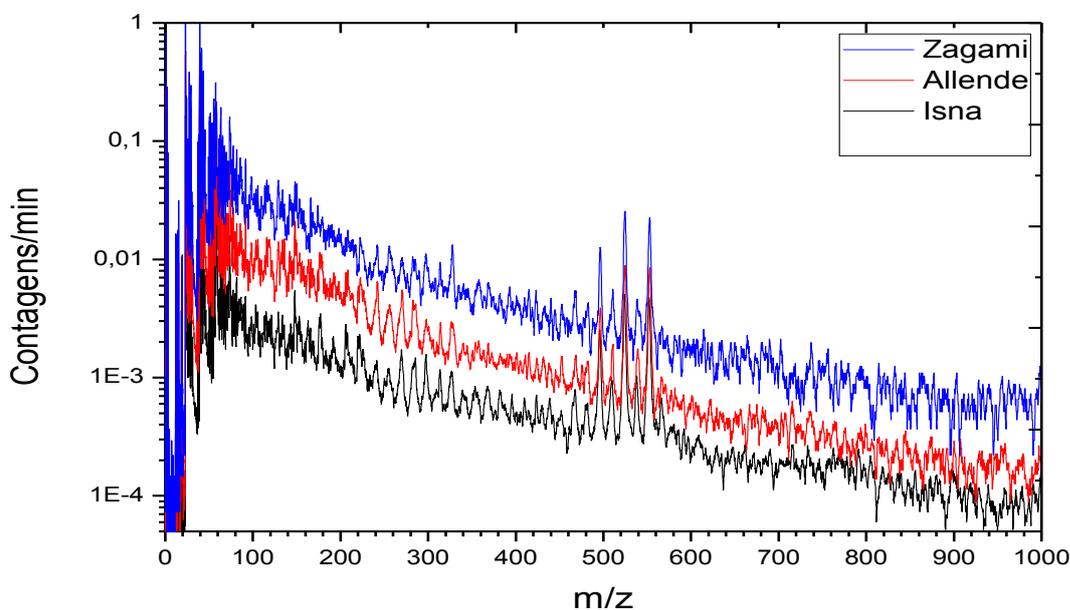


Figura 4.6 - Espectros de massa de íons positivos dos três meteoritos em escala semi-logarítmica.

Alguns picos se destacam na região entre 500 e 600 u. A seguir, são apresentados os espectros parciais para melhor comparação entre eles. A figura 4.7 mostra os espectros de massa de íons positivos dos três meteoritos e da fita de carbono na faixa de 0 a 70 u. Como no caso dos espectros de íons negativos, a diferença entre os espectros na região de massa baixa também é pequena. Entretanto, algumas diferenças são notáveis. Pela intensidade do pico relativo à massa 23 u, pode-se concluir que há sódio nos três meteoritos, enquanto que na fita de carbono ele não é observado. Observa-se também a presença dos isótopos do elemento potássio, $^{39}\text{K}^+$ e $^{41}\text{K}^+$. E, apesar das massas 39 e 41 u estarem também indicadas no espectro da fita de carbono, elas não são atribuídas ao potássio e sim aos íons C_3H_3^+ e C_3H_5^+ . Esta afirmação é respaldada no fato de que os isótopos 39 e 41 do potássio apresentam abundâncias de 93% e 7% em amostras terrestres, respectivamente, e no espectro da fita o pico correspondente à massa 41 é mais intenso do que o pico correspondente à massa 39.

A informação mais significativa nessa faixa de massas é a alta contagem do íon $^{24}\text{Mg}^+$ nos espectros do Isna e do Allende, sendo sua abundância maior no Allende do que no Isna. Essa constatação está de acordo com a classificação de ambos (Isna como CO e Allende como CV) que leva em consideração, entre outros aspectos, a proporção de magnésio em relação à quantidade de silício (Mg/Si), que para o Allende é maior (Hutchison, 2004). Além disso, observa-se a presença dos íons 25 e 26 u, que são devidos aos isótopos ^{25}Mg e ^{26}Mg (e, em menor parte, aos íons C_2H^+ e C_2H_2^+). A tabela 4.2 mostra as abundâncias isotópicas dos elementos magnésio e potássio na Terra (Lide, 1995). A abundância do ^{26}Mg é ligeiramente maior que a do ^{25}Mg , como a relação das áreas em questão nos espectros.

No espectro do Zagami a presença dos três isótopos do magnésio é quase imperceptível comparada a que se observa nos espectros dos outros dois meteoritos. O espectro da fita de carbono não exhibe os picos referentes aos isótopos do magnésio.

Os demais picos presentes nos espectros das amostras estão também presentes no espectro da fita de carbono. Logo não é possível afirmar se correspondem a espécies iônicas desorvidas da superfície das amostras ou se são resultados de contaminação.

Tabela 4.2 - Abundâncias dos isótopos do magnésio e do potássio na Terra (Lide, 1995)

Z	12			19		
	^{24}Mg	^{25}Mg	^{26}Mg	^{39}K	^{40}K	^{41}K
%	78,99	10,00	11,01	93,26	0,01	6,73

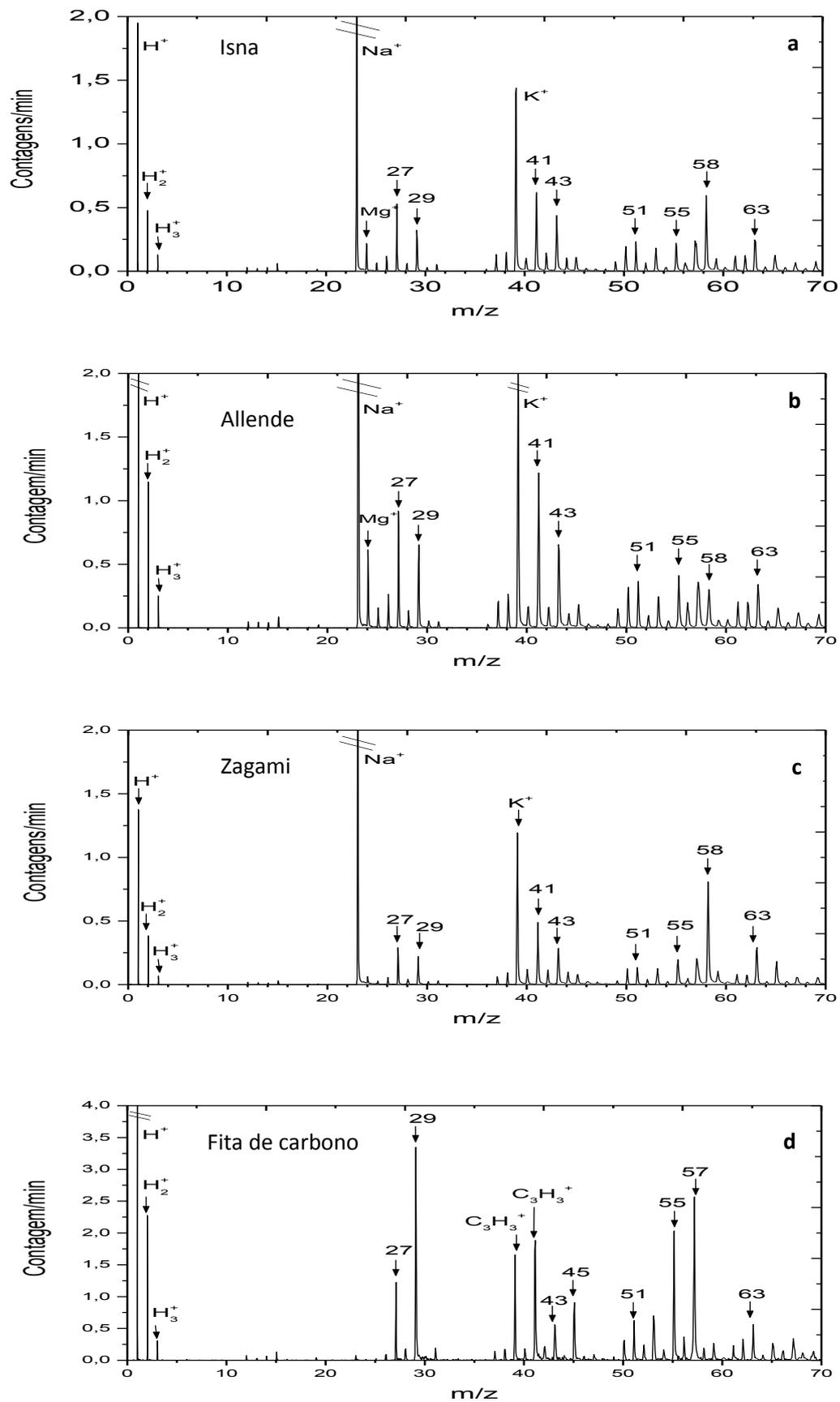


Figura 4.7 – Espectros de massa de íons positivos na faixa de 0 a 70 u. a) Isna; b) Allende; c) Zagami e d) fita de carbono. Notar a ausência de Na⁺ e Mg⁺ no espectro da fita.

Na faixa do espectro de massa de íons positivos de 70 a 150 u (figura 4.8), observa-se que pouca informação de destaque pode ser obtida. Os picos relativos às massas 118, 121 e 141 u são notáveis apenas nos espectros dos meteoritos.

Nenhum dos demais picos apresentados se destaca em algum dos espectros em particular.

A figura 4.9 mostra os espectros de massa de íons positivos na faixa de 150 a 230 u. Novamente é possível observar que a similaridade entre os picos presentes nos espectros das amostras e da fita de carbono vai diminuindo conforme as massas vão aumentando. Algumas observações estão destacadas na tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Comparação das intensidades de alguns picos na faixa de massa exibida na figura 4.9

Massa (u)	Isna	Allende	Zagami	fita de carbono
151	médio	médio	Forte	Médio
155	forte	forte	Médio	Fraco
162	médio	fraco	Médio	Fraco
165	forte	forte	Médio	Fraco
183	fraco	fraco	Fraco	Fraco
219	não ocorre	não ocorre	Ocorre	Fraco

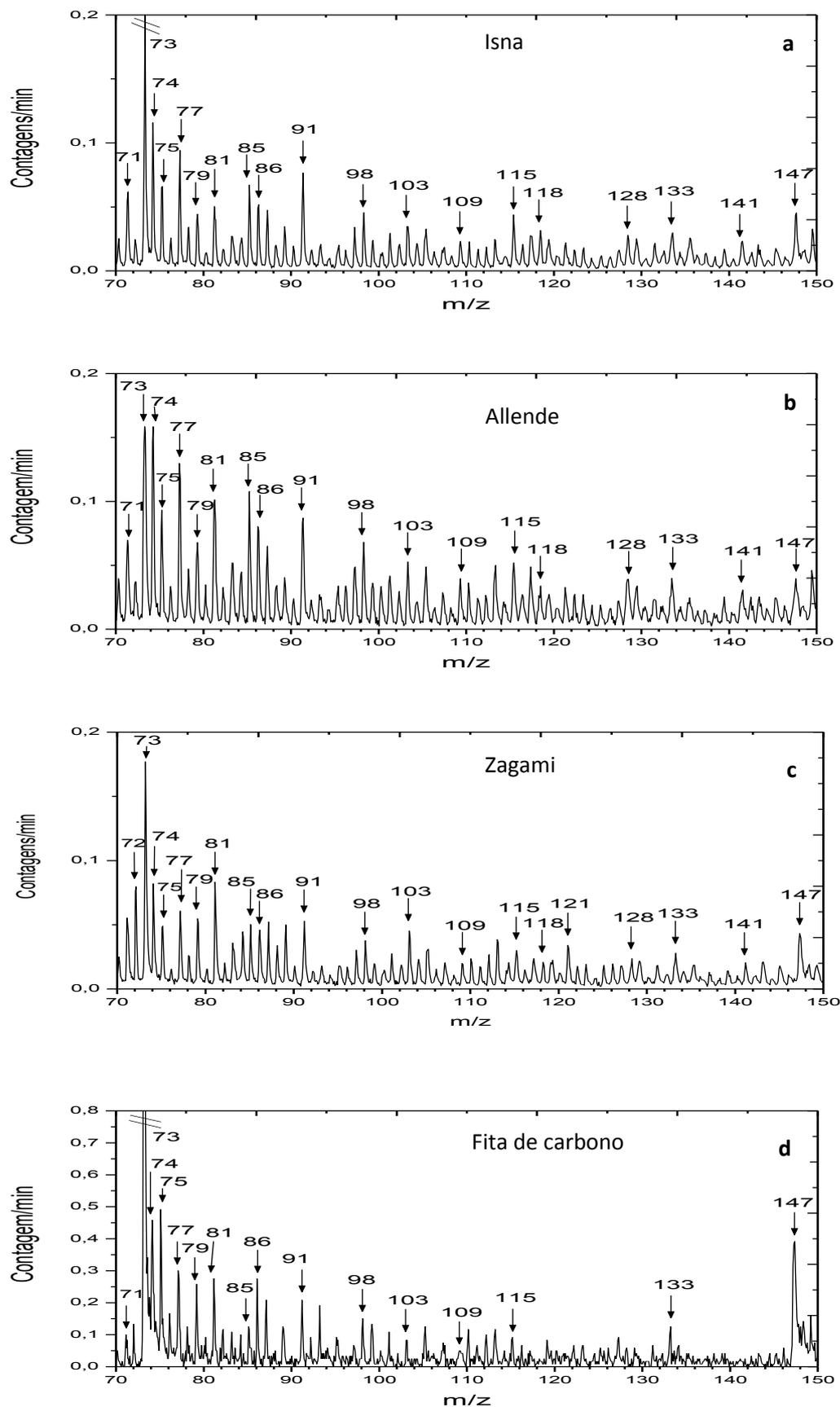


Figura 4.8 – Espectros de massa de íons positivos na faixa de 70 a 150 u. a) Isna; b) Allende; c) Zagami e d) fita de carbono.

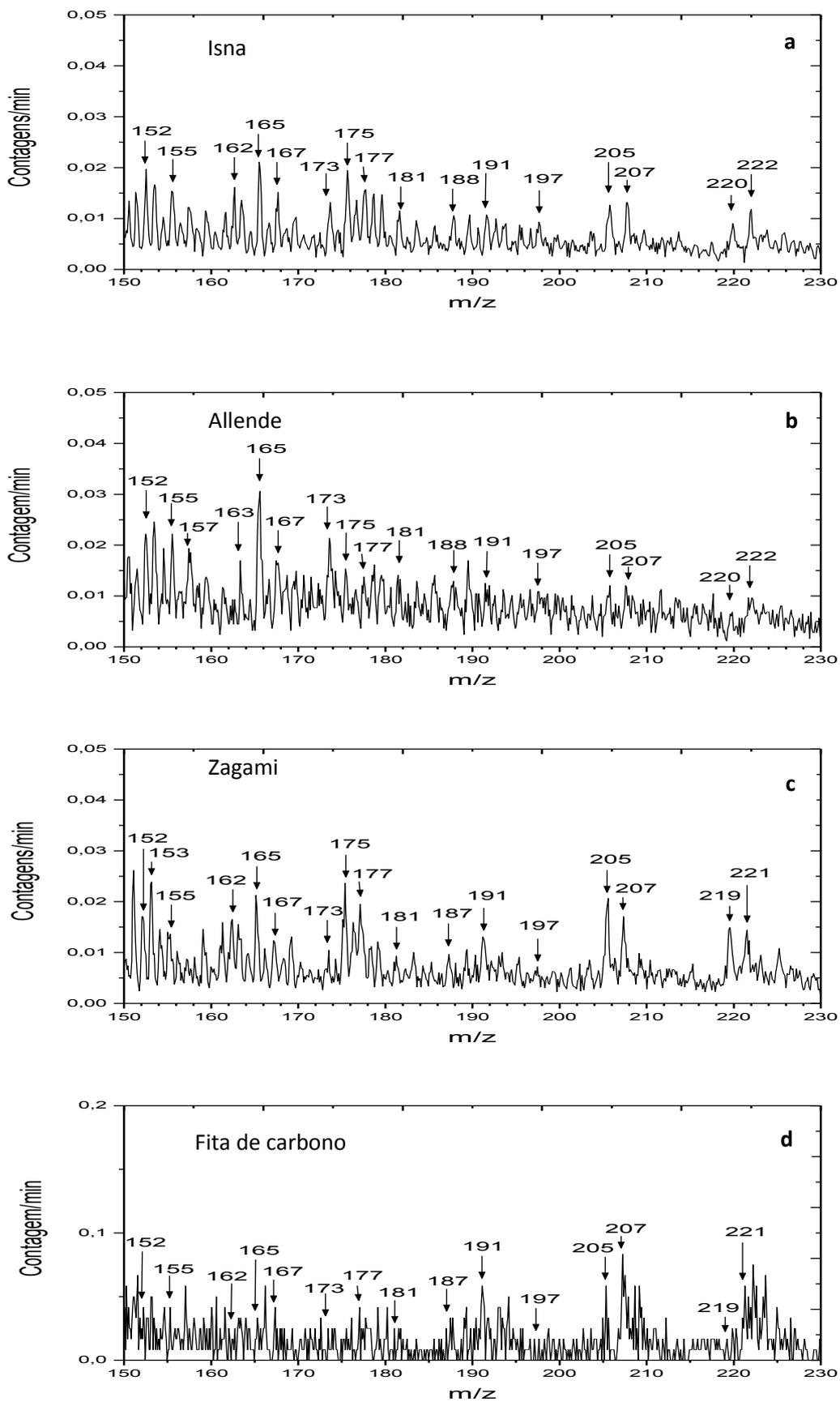


Figura 4.9 – Espectros de massa de íons positivos na faixa de 150 a 230 u. a)Isna; b)Allende; c) Zagami e d) fita de carbono.

A figura 4.10 mostra a faixa de 230 a 350 u. Os picos referentes às massas 256, 270, 282, 297, 313, 327, 340 e 344 u encontram-se presentes apenas nos espectros dos meteoritos. O pico 270 u diferencia-se por apresentar maior intensidade nos espectros do Isna e do Zagami em comparação com o Allende. Já o pico referente a 297 u tem maior intensidade no Zagami.

Nos espectros do Isna e do Zagami o pico da massa 326 u é mais intenso que o pico 327 u. No entanto, essa relação se inverte no caso do espectro do Allende, onde a massa 327 u apresenta contagem maior que a massa 326 u.

A figura 4.11 mostra faixa de 300 a 600 u, a região mais interessante dos espectros de massa de íons positivos das amostras. Nenhum dos picos mais intensos aparece no espectro da fita de carbono. Sua origem poderia ser devida à contaminação introduzida pelo manuseio ou pelo processo de corte dos meteoritos. No entanto contaminações desse tipo dificilmente produzem picos com tão alta intensidade. Assim, é mais provável que esses íons representem constituintes dos meteoritos, sendo, possivelmente, fragmento de algum mineral. Deve ser notado que os três espectros exibem os mesmos picos na região entre 460 e 570 u. Sendo a diferença entre os picos 496, 524 e 552 u de 28 u. E a diferença entre os picos 510 e 538 u, também de 28 u.

Os picos referentes as massas 314, 327, 467, 496, 510, 524, 538 e 552 u estão ligados a composição dos meteoritos. O pico 565 u é perceptível apenas no espectro do Zagami.

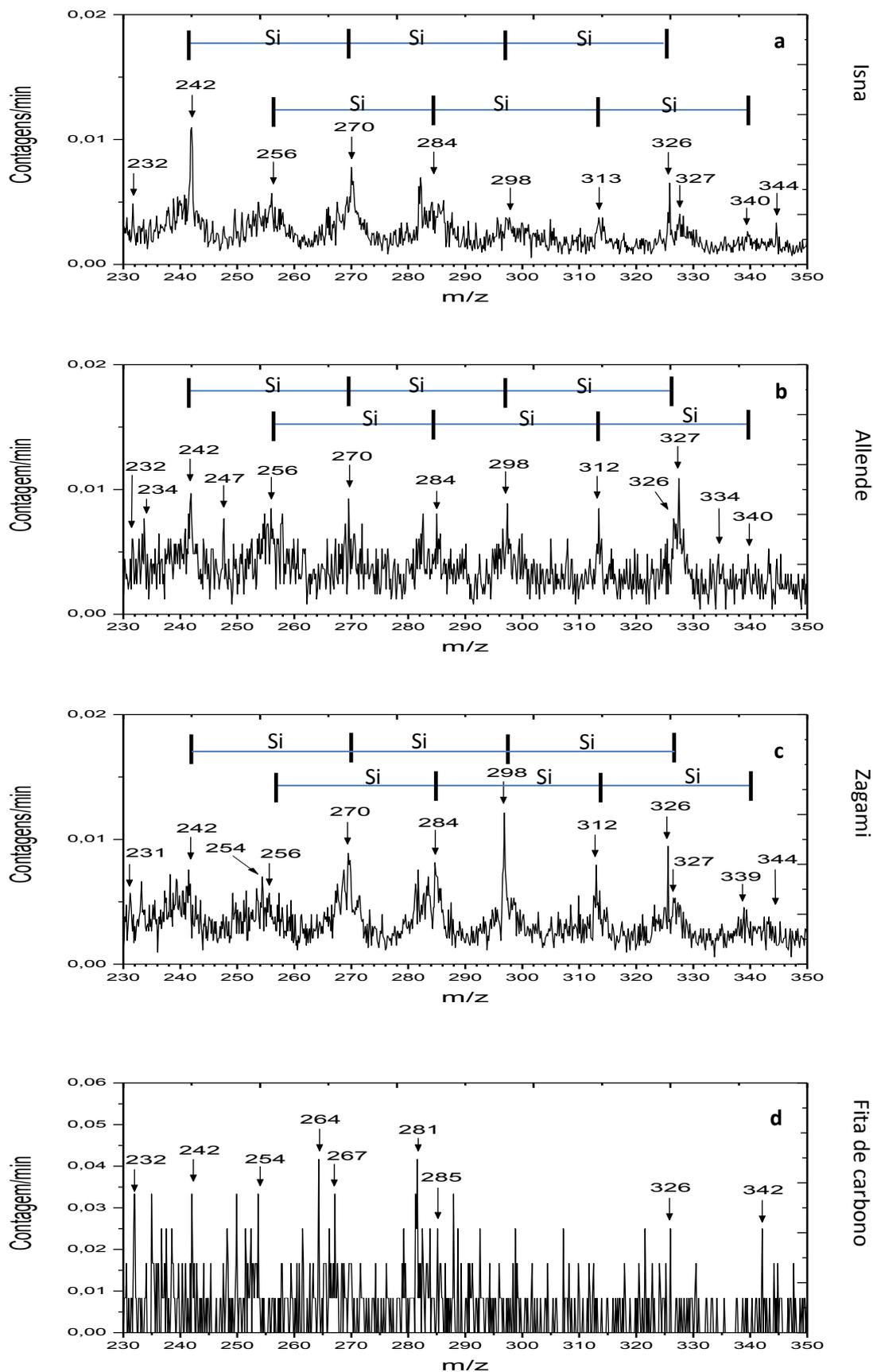


Figura 4.10 – Espectros de massa de íons positivos na faixa de 230 a 350 u. a) Isna; b) Allende; c) Zagami e d) fita de carbono.

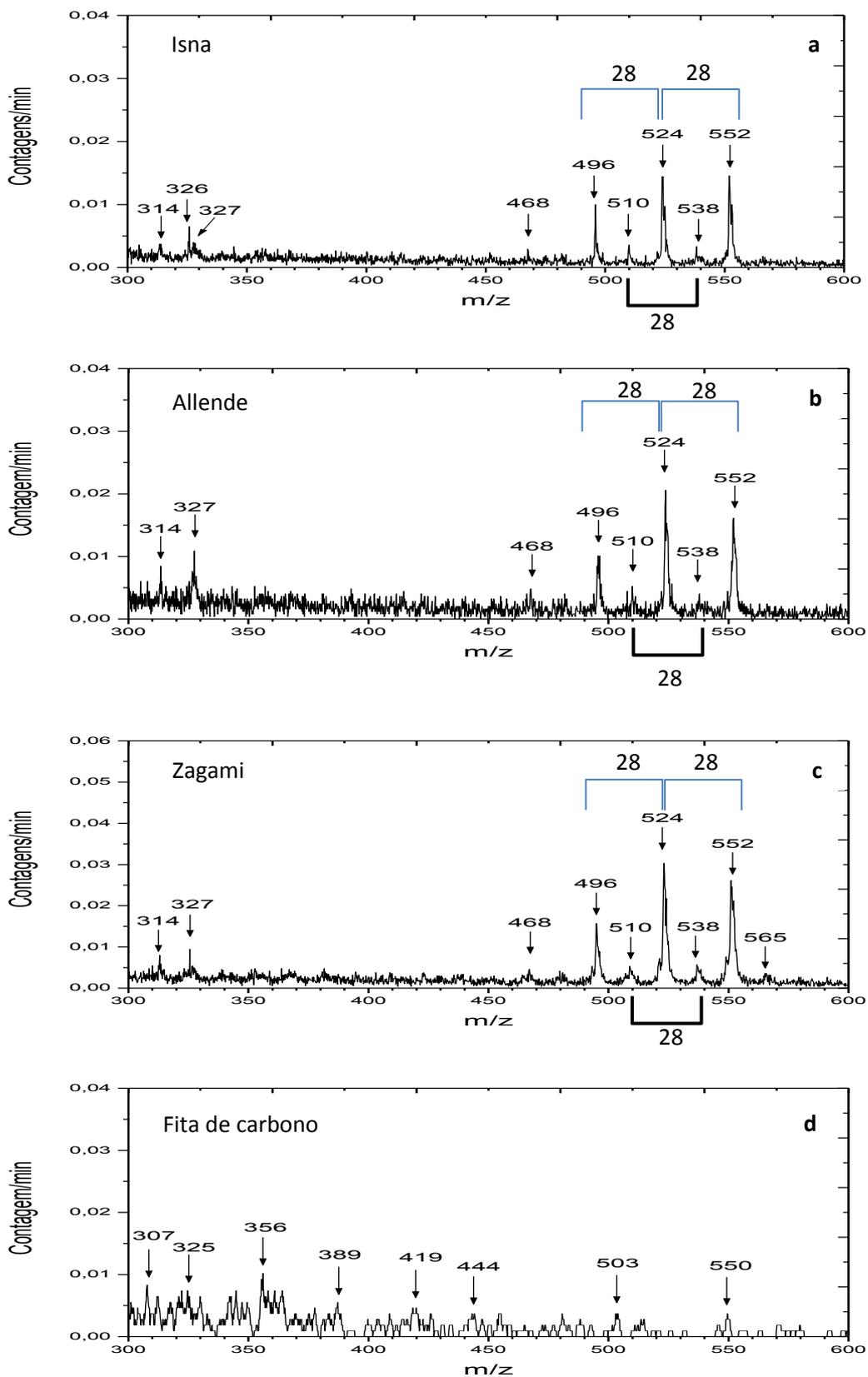


Figura 4.11 – Espectros de massa de íons positivos na faixa de 300 a 600 u. a) Isna; b) Allende; c) Zagami e d) fita de carbono.

4.1.3 Comparação entre regiões de massas altas

Nesta seção é feita uma análise mais detalhada sobre as abundâncias das massas altas já citadas anteriormente. Em geral, não é possível fazer a identificação da espécie iônica responsável por esses picos; no entanto, a comparação direta entre espectros evidencia similaridades e diferenças entre as amostras. Ao comparar os espectros dos meteoritos com o da fita de carbono pode-se concluir se tais picos pertencem aos meteoritos ou se são simplesmente resultado de contaminação.

4.1.3.1 Espectros de massa de íons negativos

A figura 4.12 mostra o zoom da região de 310 a 350 u. Nessa faixa, os picos comuns aos três meteoritos são os de massa 312, 314, 316, 326, e 342 u, podendo-se observar diferenças de um espectro para outro. Os picos 312 e 314 u destacam-se mais no espectro do Isna tendo intensidade inferior nos dos outros dois meteoritos. Já a massa 326 u apresenta forte intensidade no Isna e no Zagami, enquanto que no Allende ela é comparável a massa 327 u. Observa-se ainda que o pico 340 u destaca-se nos espectros dos três meteoritos.

Nenhum dos picos destacados nos espectros dos meteoritos está presente no espectro da fita de carbono, indicando que os íons a eles associados foram dessorvidos da superfície das amostras.

Na figura 4.13 estão expostos espectros de íons negativos de massas bem altas. Nos três espectros, observam-se muitos picos em comum. O destaque nessa faixa é a massa 680 u com pico intenso no Allende e menor nos demais. No espectro do Zagami há os picos 661 e 664 u com intensidades maiores do que no Isna e no Allende. Há ainda o conjunto de picos entre 674 e 678 u que nos outros dois espectros apresentam abundâncias menores.

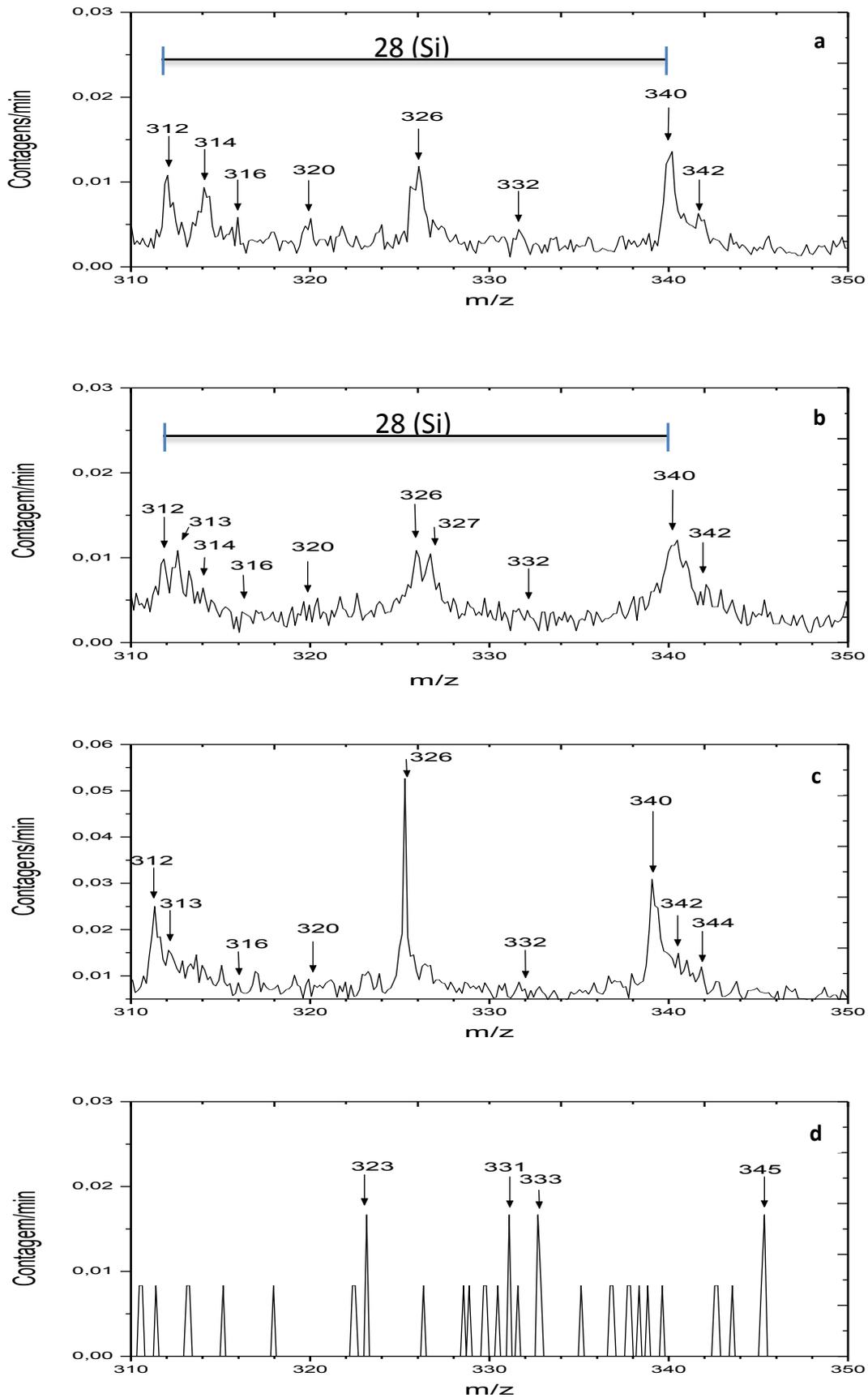


Figura 4.12 – Espectros de massa de íons negativos, comparação entre massas altas. a) Isna; b) Allende; c) Zagami e d) fita de carbono.

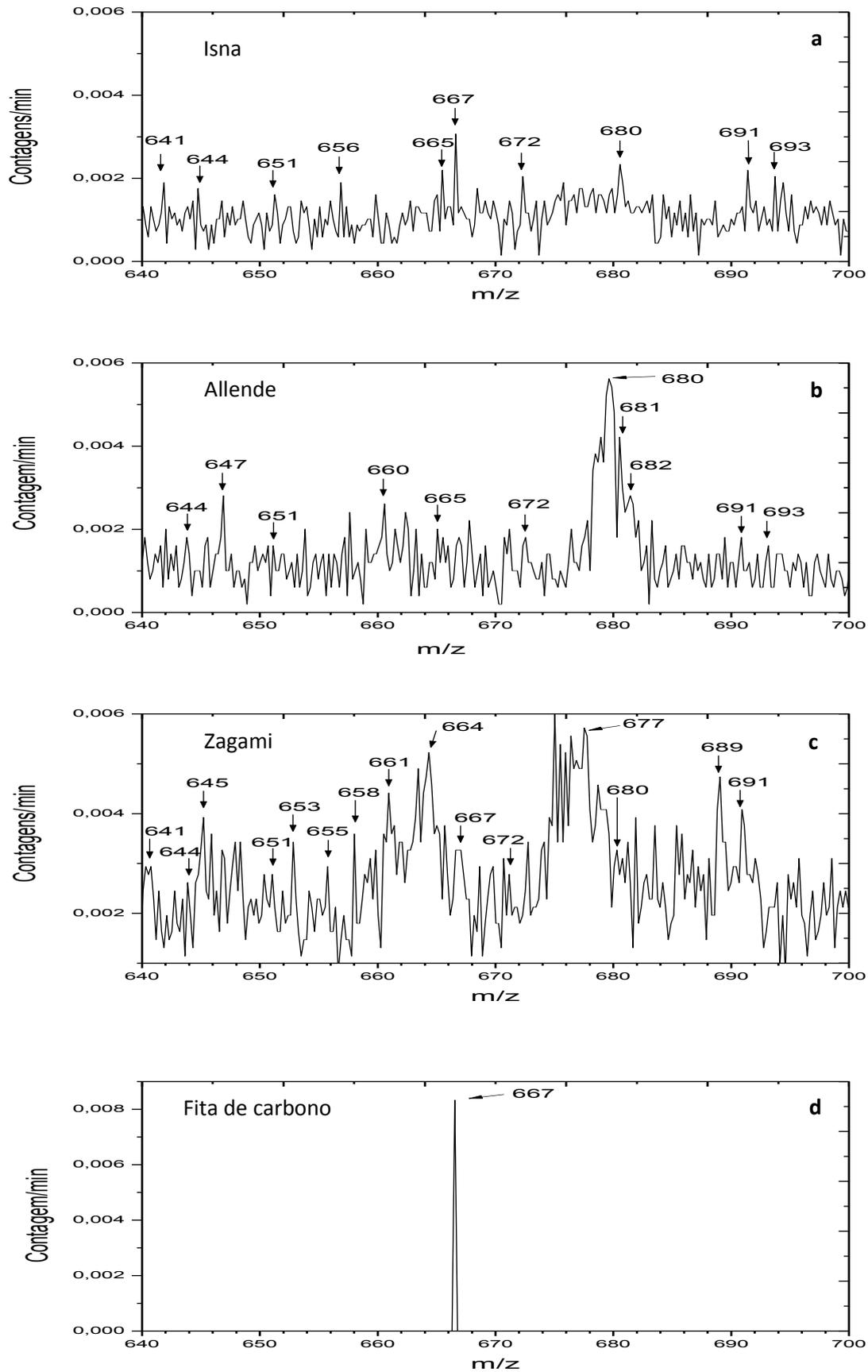


Figura 4.13 – Espectros de massa de íons negativos, comparação entre massas altas. a) Isna; b) Allende; c) Zagami e d) fita de carbono.

4.1.3.2 Espectros de massa de íons positivos

O pico referente a massa 496 u é visto isolado no espectro do Isna. Já no caso dos espectros do Allende e do Zagami este mesmo pico vem acompanhado pelo correspondente a 495 u.

A massa 510 u está presente, com abundância comparável nos espectros dos três meteoritos.

Dos espectros de Allende e Zagami observam-se as massas 524 e 525 u, sendo a 524 u mais abundante nos dois casos. No Isna também se observa esses dois picos, no entanto com intensidade inferior.

O pico correspondente a massa 552 u ocorre nos espectros dos três meteoritos, estando acompanhado do de 553 u no Isna e no Zagami.

O espectro de íons da fita de carbono (figura 4.15 d) somente apresenta as massas 504 e 550 u. Nenhuma das duas encontra-se presente nos espectros de meteoritos.

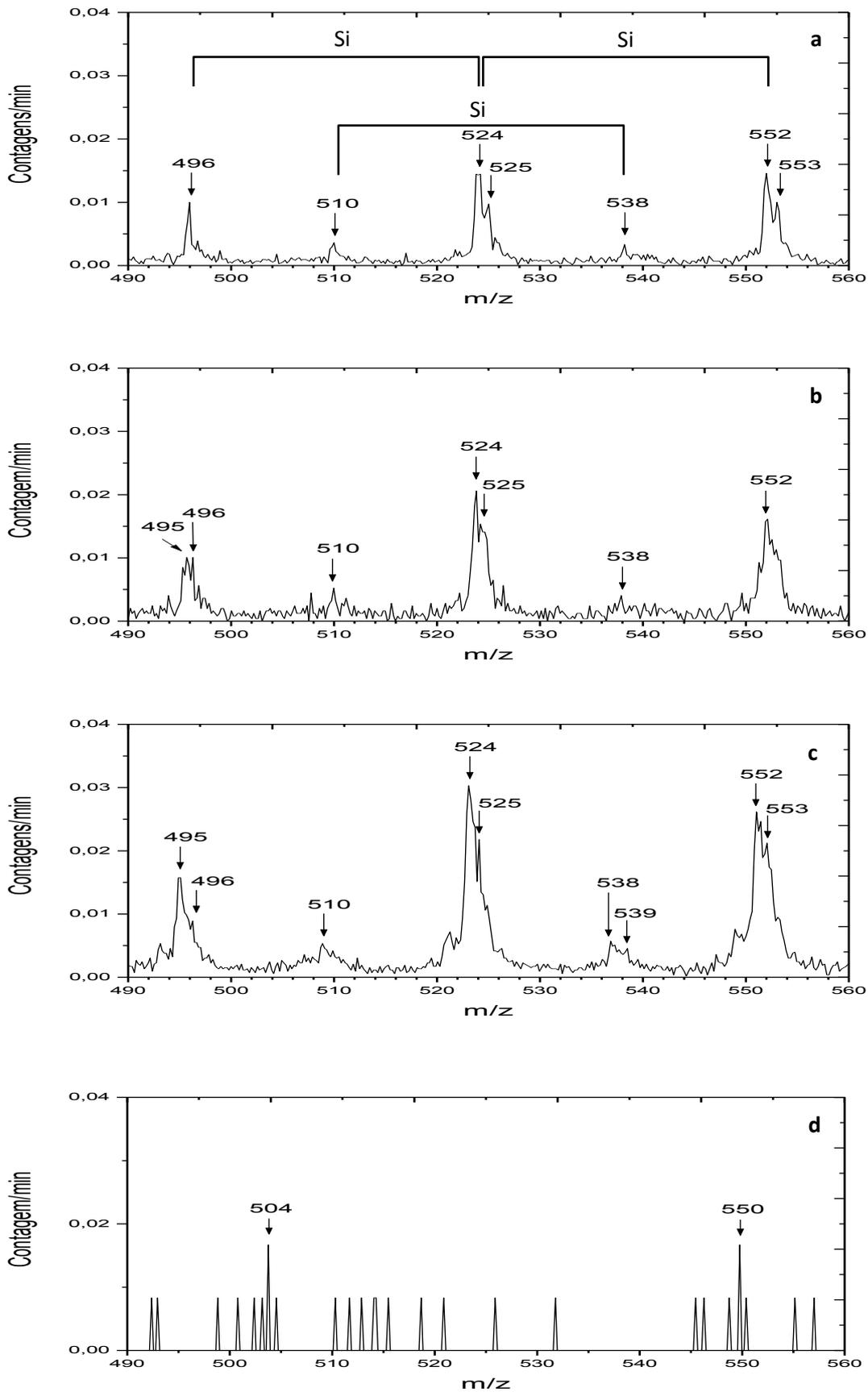


Figura 4.14 – Espectros de massa de íons positivos, comparação entre massas altas. a) Isna; b) Allende; c) Zagami e d) fita de carbono.

Para melhor comparar os espectros de massa de íons positivos e negativos dos três meteoritos, eles são exibidos diferentemente na figura 4.15. As massas nos espectros de íons negativos foram deslocadas de 184 u em relação as dos respectivos espectros de íons positivos. A evidente periodicidade de 28 u e de 184 u nos espectros de massa de íons positivos e negativos dos três meteoritos é explicada pelas diversas possibilidades de formação de agregados de silício puro e de silício associado a oxigênio (Si_n e Si_nO_m). Tais agregados podem ser neutros, positivos ou negativos; a estabilidade de cada espécie é dada pela estrutura mais favorável para acomodar a distribuição eletrônica. Em espectrometria de massa, além da abundância dos íons emitidos, a intensidade de seus picos depende também da probabilidade de ionização deles e da sua estabilidade. Nos espectros PDMS dos meteoritos, a massa 184 u se destaca nos espectros de íons negativos, as duas possibilidades mais prováveis para ela são as espécies químicas Si_6O^- e Si_2O_8^- que, de acordo com cálculos de estabilidade (Yu-Hong et al. 2009 e 2014), são particularmente estáveis. Deve-se enfatizar o cuidado na interpretação desses espectros quanto ao número enorme de picos porque novas espécies iônicas podem ser produzidas no instante do impacto do projétil. Isto é, uma espécie química frágil, presente na amostra, pode ser destruída no evento e dar origem a outra, não pré-existente, mas mais estável. Portanto, um critério para extrair informações úteis sobre as amostras é buscar as diferenças entre os padrões dos espectros de massas das amostras. Para a análise das amostras em questão, cabe ressaltar que os espectros PDMS de íons positivos e negativos dos minerais anortita, jadeita e nefeline (apêndice B), obtidos no mesmo espectrômetro do Laboratório Van de Graaff e nas mesmas condições de preparo de amostra e tensões de extração, não exibiram a multiplicidade de picos com as diferenças de 28 u e de 184 u observada nos espectros dos três meteoritos (figuras B.3 e B.4) (Langlinay, 2014).

O pico 184 u pode ser atribuído ao íons Si_2O_6^- . Um zoom em torno dessa região mostra também os picos 185 e 186 u que pode ser atribuídos ao mesmo íons com os isótopos do silício, 29 e 30, respectivamente.

PUC-Rio - Certificação Digital N° 1313010/CA

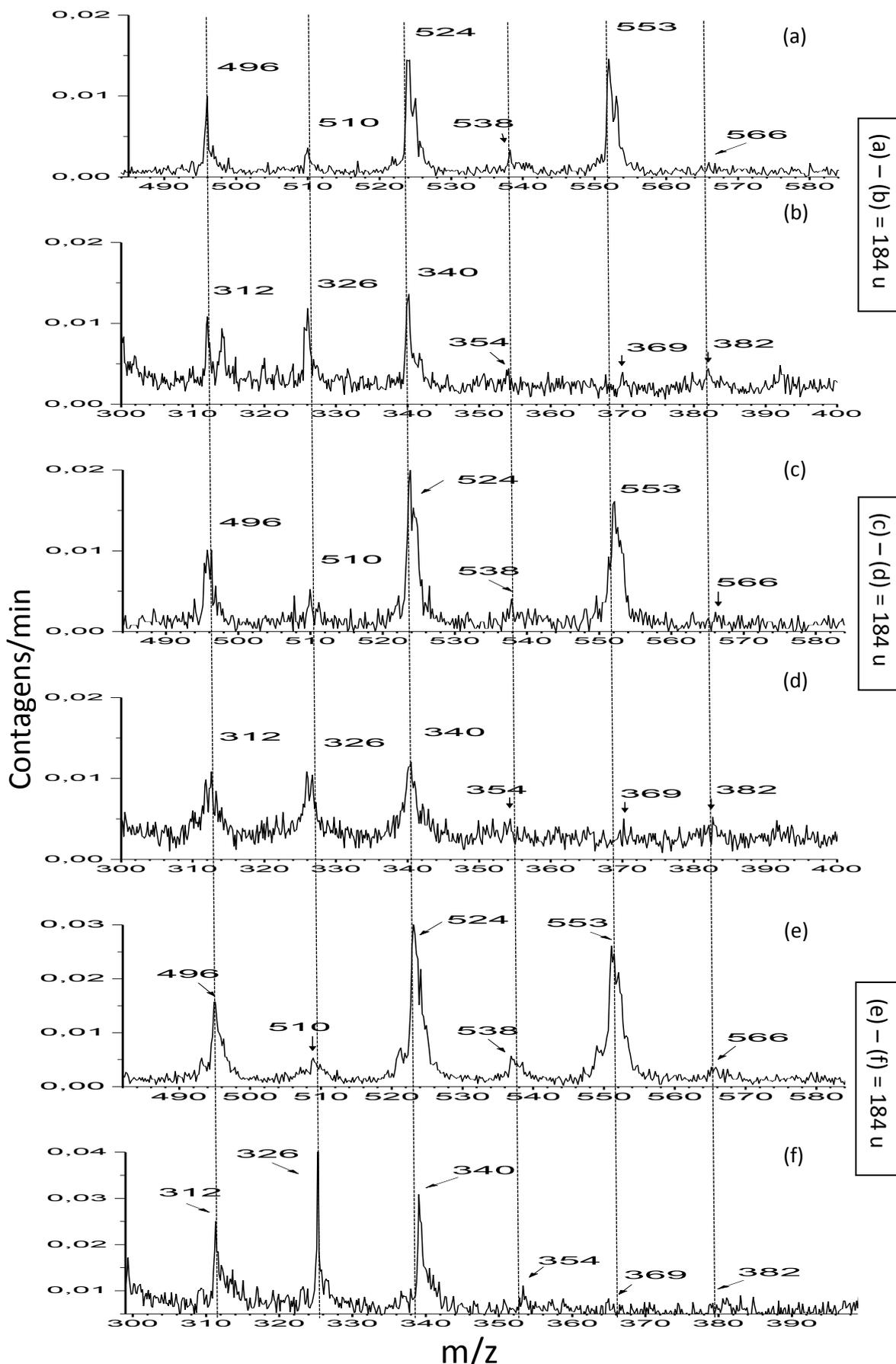


Figura 4.15 - Isna: (a) positivo (b) negativo; Allende: (c) positivo (d) negativo; Zagami: (e) positivo (f) negativo.

4.2 Espectroscopia Infravermelha – FTIR

Os espectros de infravermelho (IR) dos três meteoritos estudados foram adquiridos na faixa de número de onda conhecida como região de infravermelho médio (MIR) (de 4000 a 400 cm^{-1}). Essa região é bastante utilizada na análise de compostos orgânicos. Sua aplicabilidade para o estudo de minerais é menos comum, mas, mesmo assim, é possível obter informações importantes a respeito da composição da amostra através da comparação com espectros de compostos já conhecidos, usando critérios de forma da banda entre 1200 e 700 cm^{-1} .

A figura 4.16 mostra a comparação entre posição e forma das bandas presentes nos espectros IR dos três meteoritos (a) com as bandas em espectros IR da literatura para minerais (b), evidenciando as diferenças das formas das bandas de vibrações Si-O. Em particular, o espectro do Isna é muito semelhante ao da olivina.

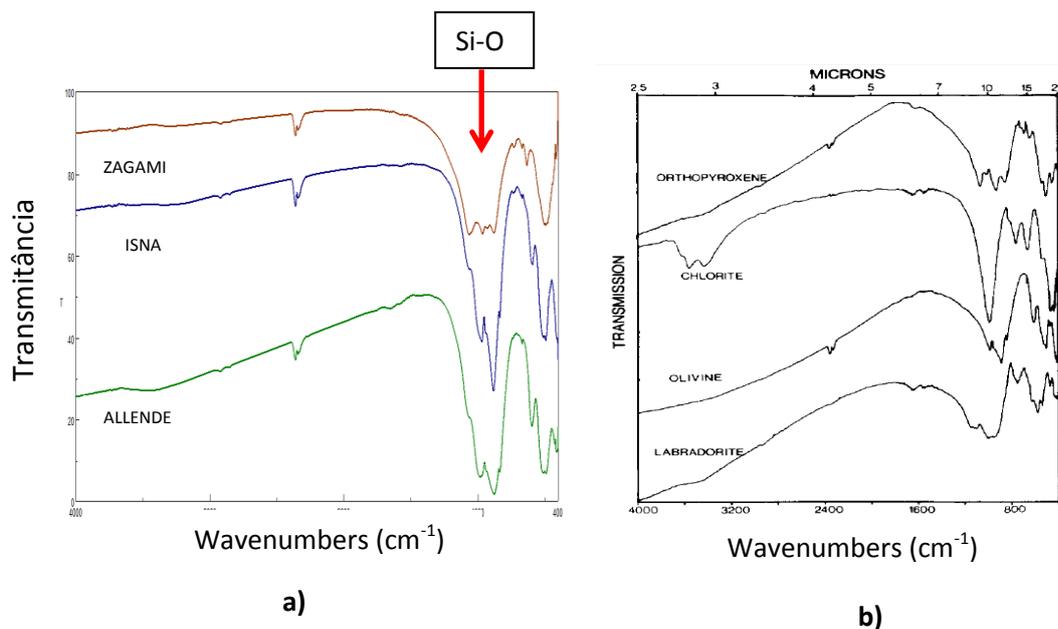


Figura 4.16 – Espectros IR de transmissão: a) dos três meteoritos, Zagami, Isna e Allende; b) de quatro amostras de minerais, de cima para baixo: piroxênio, clorita, olivina e labradorita (Sandford, 2010).

4.2.1 Meteorito Isna

A característica mais evidente do espectro IR do meteorito Isna (figura 4.17) é a presença de uma banda na região entre 1200 e 700 cm^{-1} atribuída às vibrações

de estiramento da ligação Si-O. Ainda na região citada observa-se três fortes picos de absorção em 969, 883 e 835 cm^{-1} , atribuídos à presença do mineral olivina uma vez que picos semelhantes em 1030, 910 e 850 cm^{-1} (Barua et. al. 2003) são observados no espectro da olivina. De fato, os côndrulos do Isna são constituídos basicamente por olivina (Sandford, 1984) e (Kwiecinska, 2010).

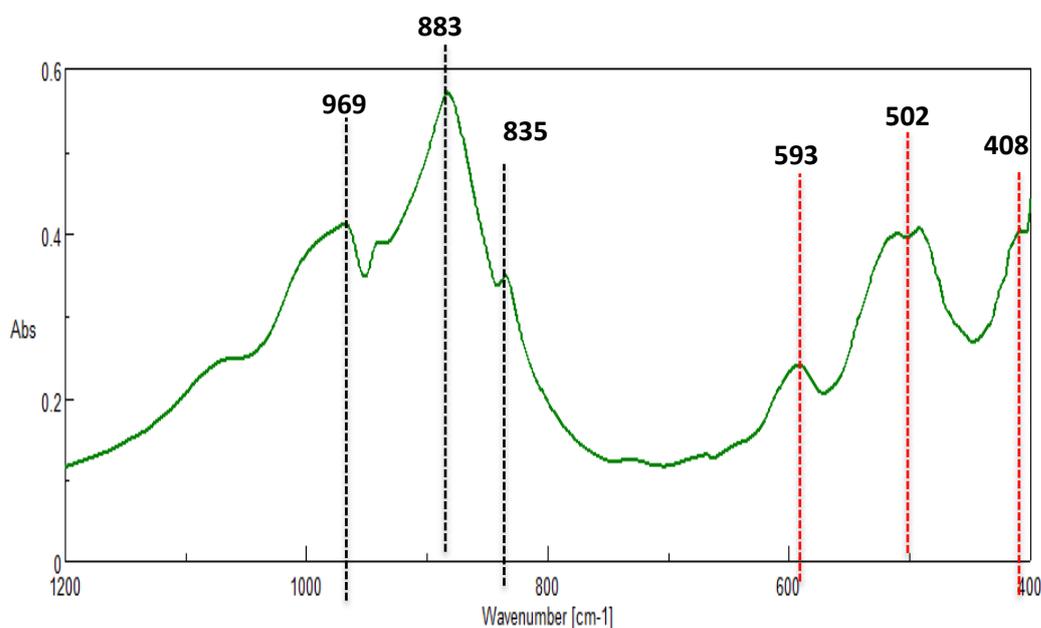


Figura 4.17 – Espectro IR de absorbância do meteorito Isna. As linhas verticais indicam picos gerados pela presença de olivina.

Além dos picos já citados, em outra região com forte absorbância entre 700 e 400 cm^{-1} , observa-se as bandas 593, 502 e 408 cm^{-1} atribuídas a vibrações de deflexão da ligação Si-O-Si da olivina.

4.2.2 Meteorito Allende

O Allende é um dos meteoritos mais estudados. Como sua classificação é muito próxima da classificação do Isna, espera-se que ambos os espectros sejam semelhantes (figura 4.18).

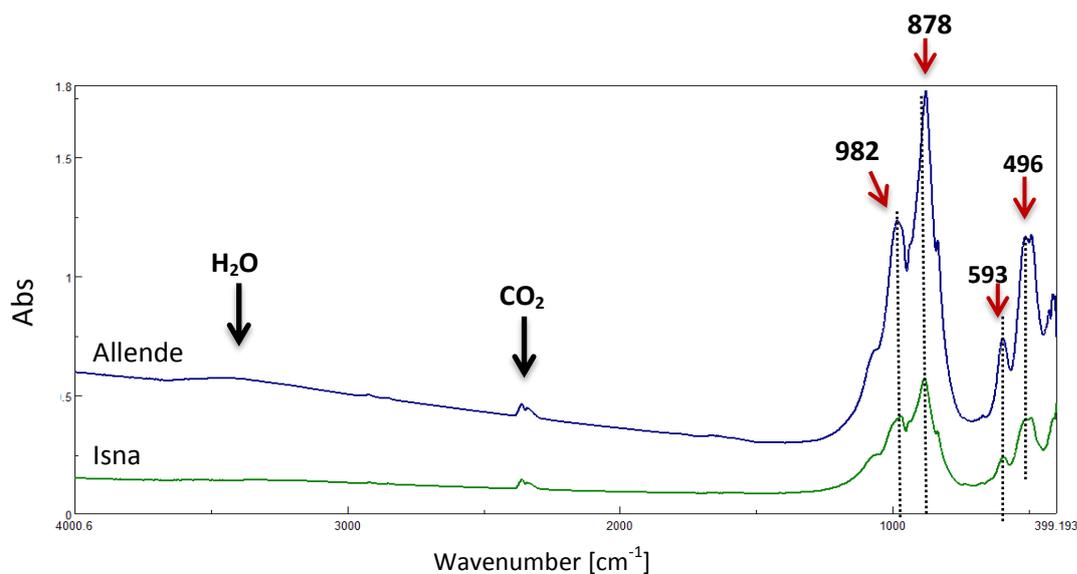


Figura 4.18 - Comparação entre os espectros IR do Isna e do Allende. Poucas diferenças são observadas entre os dois

As características mais evidentes do espectro de absorção do Allende são muito semelhantes às do espectro do Isna, o que torna muito difícil diferenciar os dois meteoritos somente com base nesse resultado (figura 4.19). De fato, os grupos CO e CV são química e fisicamente relacionados (Sandford, 1984).

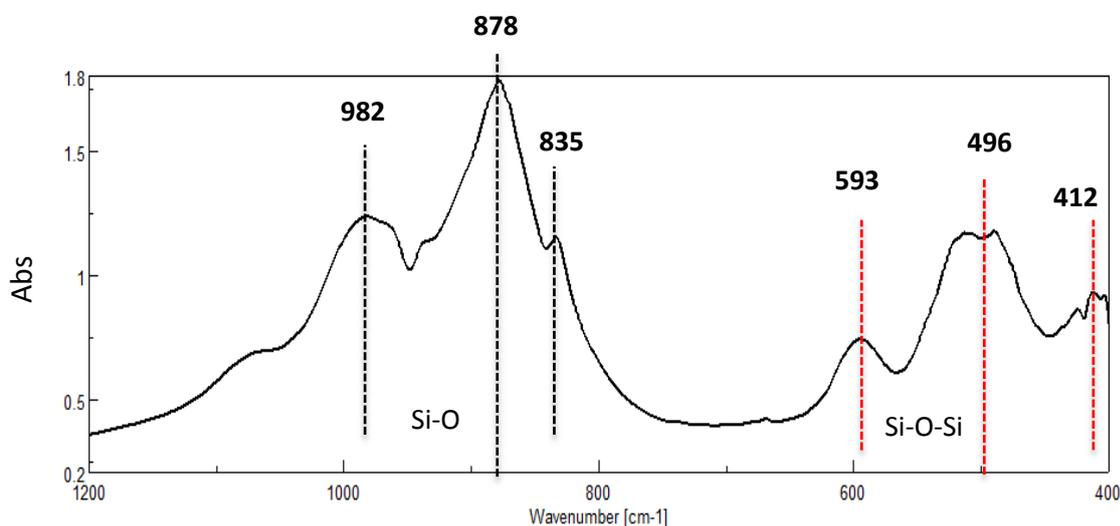


Figura 4.19 - Espectro IR de absorção do Allende. As linhas verticais indicam a posição dos picos devido à vibração de estiramento da ligação Si-O (três primeiros, à esquerda) e os picos devido a vibrações de flexão das ligações Si-O-Si (três últimos, à direita)

A diferença principal entre os espectros IR-médio do Allende e do Isna é que a forte banda de absorção entre 1200 e 700 cm^{-1} é ligeiramente mais larga no

do Allende, provavelmente devido a influências provenientes de moléculas vizinhas. Além disso, a banda larga em torno de 3400 cm^{-1} é mais pronunciada; isso se deve ao fato de o Allende conter mais água do que o Isna (Hutchison, 2004). A posição de cada pico é a mesma observada no espectro do Isna indicando que o meteorito Allende também apresenta grande quantidade de olivina em sua composição.

4.2.3 Meteorito Zagami

O espectro IR-médio de absorção do meteorito Zagami é apresentado na figura 4.20. A banda devido ao conteúdo silicático se destaca. Note as semelhanças e diferenças com os espectros do Isna e Allende apresentados na figura 4.18.

A figura 4.21 mostra uma comparação entre os espectros de absorção óptica do meteorito Zagami e do mineral jadeita, obtidos com o mesmo espectrômetro FTIR. As duas primeiras barras pontilhadas à esquerda indicam as posições dos picos devido à vibrações assimétricas de estiramento da ligação Si-O (1065 e 960 cm^{-1}). A barra pontilhada mais fina mostra o pico devido a vibrações de estiramento das ligações Al-O (630 cm^{-1}), e a última barra à direita indica o pico provenientes de vibrações de deflexão da ligação Si-O-Si (490 cm^{-1}). Os espectros apresentam similaridades que indicam a presença de jadeita na composição do Zagami.

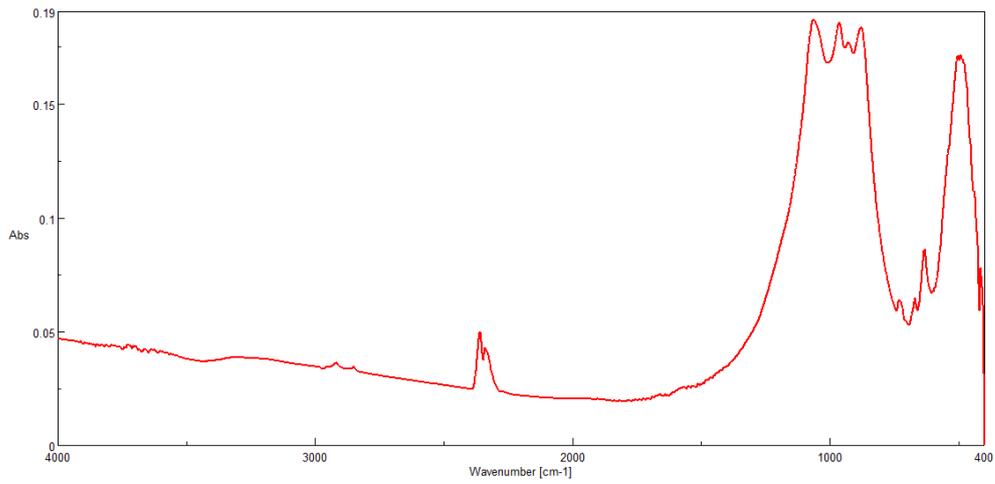


Figura 4.20 - Espectro IR de transmissão do meteorito Zagami.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1313010/CA

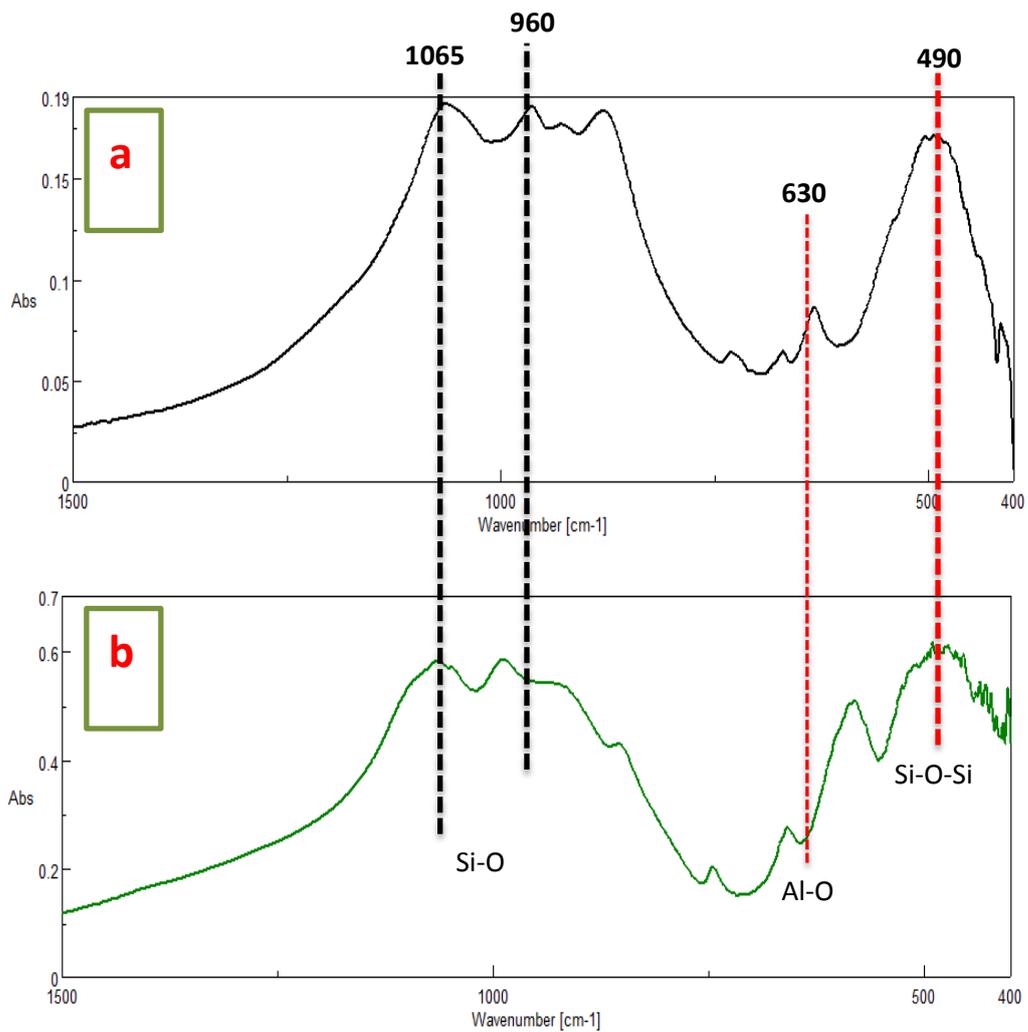


Figura 4.21 - Comparação entre espectros IR de absorvância: (a) do meteorito Zagami e (b) do mineral jadeita (Langlinay, 2014).

4.3 Espectroscopia Raman

Os espectros de Raman das três amostras de meteoritos foram obtidos com tempos de aquisição de 90 s. A potência do laser foi mantida em 150 μW e o comprimento de onda foi de 514 nm (cor verde). A primeira etapa da interpretação dos espectros Raman é semelhante à feita para os do FTIR, consistindo em compará-los com espectros de minerais, identificando os picos que podem ser devido ao mesmo tipo de vibração. A segunda etapa consiste na análise das bandas D e G. Ela informa sobre a estrutura cristalográfica interna do meteorito, podendo ainda fazer a caracterização e determinação do grau de evolução estrutural e grafitação do material carbonáceo (Quirico et al. 2006).

4.3.1 Análise comparativa

4.3.1.1 Meteoritos Isna e Allende

Os espectros Raman dos meteoritos Isna e Allende são muito semelhantes. Em ambos, na faixa de 400 a 3500 cm^{-1} , uma dezena de picos é observada. As bandas D (desordem) e G (grafite) que ocorrem em 1360 e 1600 cm^{-1} , respectivamente, indicam a presença de material orgânico na composição da amostra.

Uma das informações relevantes obtidas através da espectroscopia Raman é sobre a estrutura cristalina da amostra, fornecida pela análise das bandas D e G. A ênfase será na comparação entre espectros de minerais puros com os dos meteoritos.

Na figura 4.22 é possível observar os picos 952, 845, 815 e 591 cm^{-1} que estão relacionados à presença dominante de olivina na amostra. O nitrogênio mostrado é proveniente da atmosfera, não pertencendo a amostra; a banda 2328 cm^{-1} é atribuída ao estiramento da ligação $\text{N}\equiv\text{N}$ dessa molécula. A figura 4.23 mostra os picos correspondentes no espectro Raman de olivina pura.

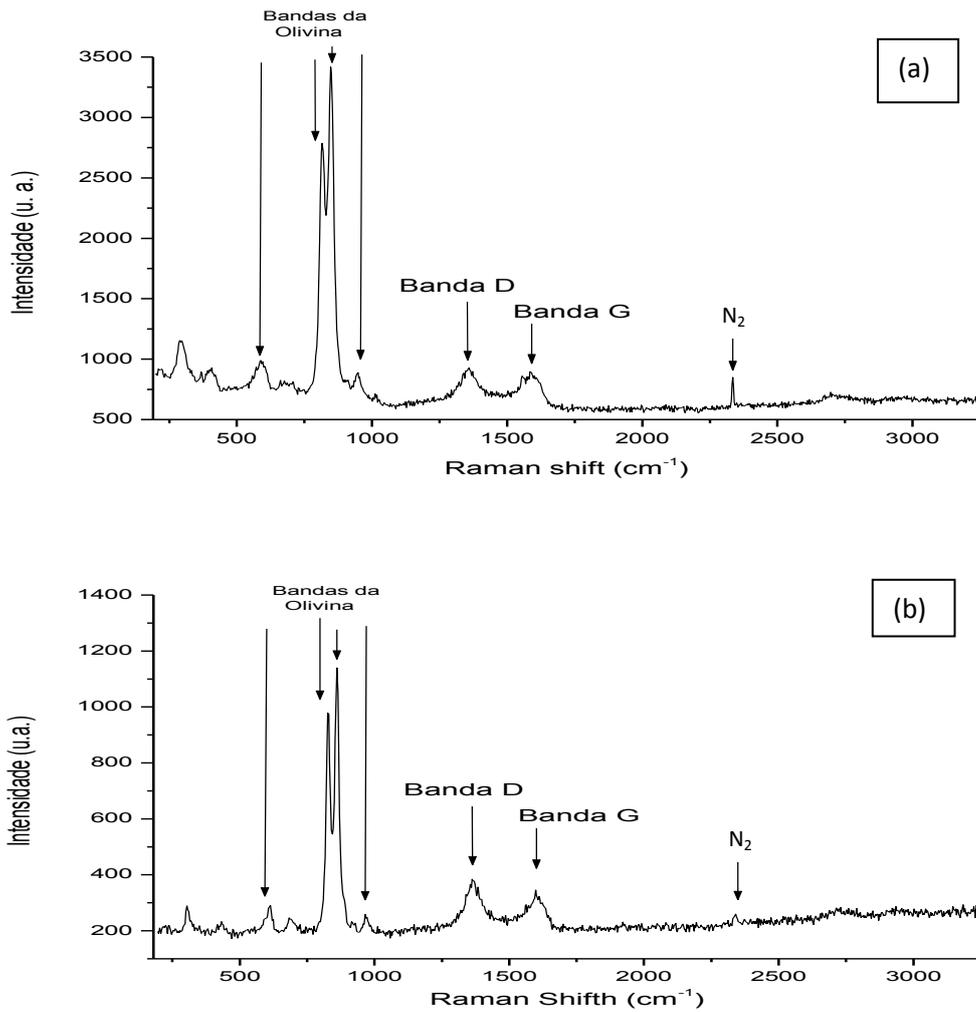


Figura 4.22 - Espectros Raman dos meteoritos Isna (a) e Allende (b).

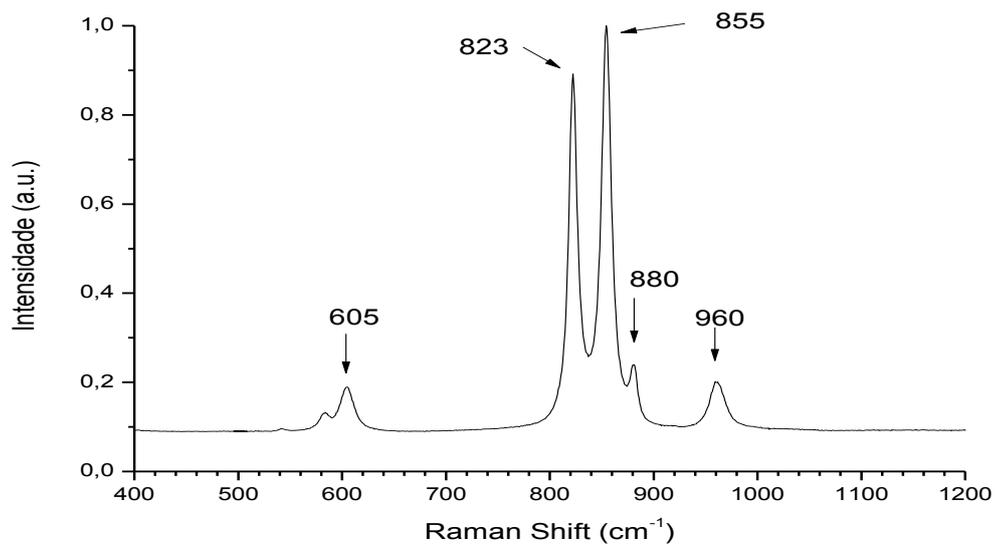


Figura 4.23 - Espectro Raman do mineral olivina puro. Fonte: <http://www.ens-lyon.fr/LST/Raman/index.php>

4.3.1.2 Meteorito Zagami

O Zagami tem origem marciana e, em função da sua composição química e estrutura, é classificado como não condrito. Logo, é de se esperar que seu espectro Raman seja diferente dos espectros de Isna e Allende que são condritos carbonáceos. A discrepância mais evidente é a ausência das bandas D e G em seu espectro (figura. 4.24).

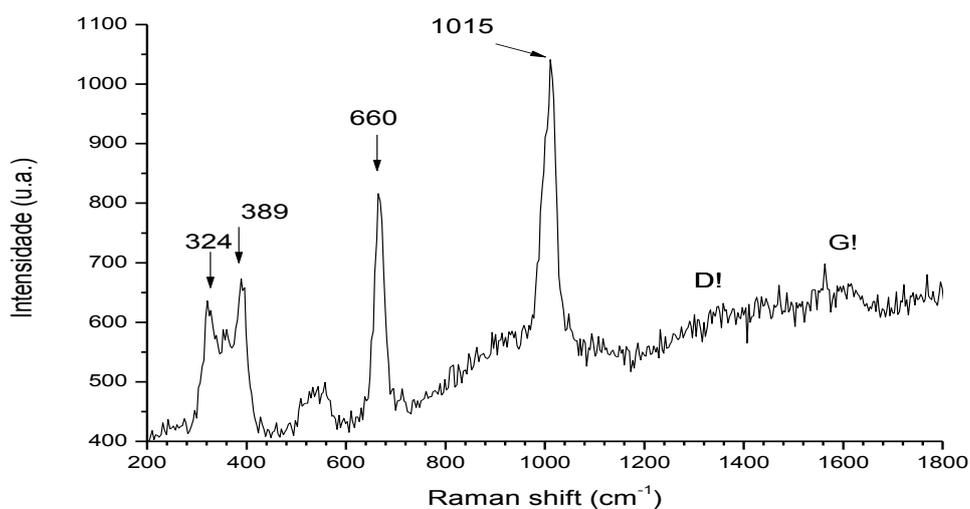


Figura 4.24 - Espectro Raman do Zagami.

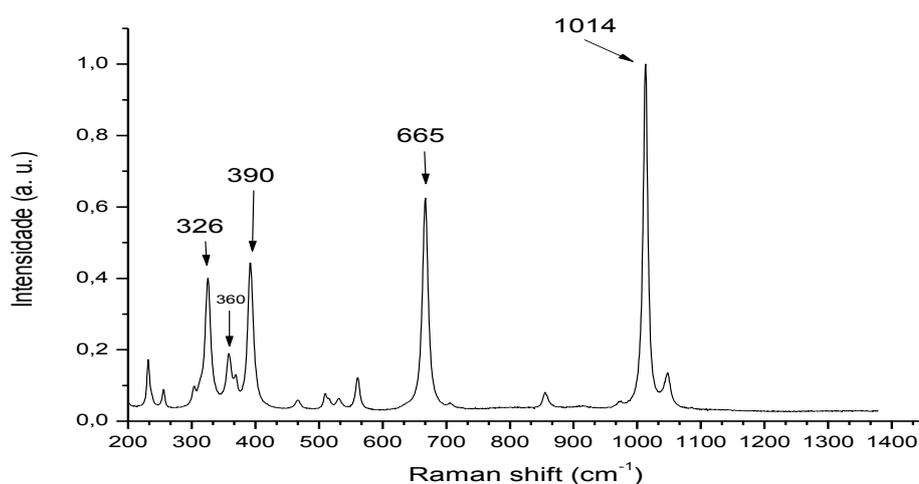


Figura 4.25 - Espectro Raman do mineral diopsídio. Fonte: <http://www.ens-lyon.fr/LST/Raman/spectrum.php?nom=diopside>.

A ausência das bandas é explicada pelo fato de o Zagami não apresentar carbono em sua composição (Meyer, 2012).

Ao comparar os espectros Raman do Zagami com o espectro do mineral diopsídio [CaMgSiO_6] (figura 4.26), é fácil perceber a influência desse mineral na forma e perfil do espectro do Zagami indicando grande quantidade de diopsídio na composição da amostra.

4.3.2 Análise das bandas D e G

O grau de maturidade térmica da matéria orgânica (MO) contida na matriz de meteoritos condriticos espelha o grau de aquecimento experimentado pelo material e, por esse motivo, pode ser usado na determinação do grau de metamorfismo térmico dos meteoritos (Quirico et al, 2005). A forma pela qual o grau de maturidade da MO pode ser avaliado é através da determinação de seu grau de ordem estrutural. Os espectros Raman dos meteoritos Allende e Isna apresentam duas bandas na região do espectro entre 1200 e 1800 cm^{-1} , que são relacionadas à presença de material carbonoso (matéria orgânica). Essas bandas são denominadas D (defeito) e G (grafite). A intensidade da primeira banda reflete a desorganização do sistema cristalino, em particular a desordem induzida por defeitos no material: a banda não está presente no espectro de uma amostra de grafite perfeitamente ordenado. Já a segunda é atribuída a modos vibracionais de planos aromáticos¹⁰ e está presente em toda matéria orgânica independentemente do grau de ordem estrutural. Alguns parâmetros espectrais são muito sensíveis à evolução no grau de ordem estrutural de matéria orgânica e portanto, podem ser usados na determinação do seu grau de maturidade (Quirico et al, 2003). O espectro do Zagami não apresenta as bandas D e G, não sendo possível realizar a mesma análise para esse meteorito.

A figura 4.26 mostra as bandas D e G do espectro do meteorito Isna. Em ambas foi feito o ajuste com o perfil de uma função lorentziana. Os parâmetros

¹⁰ - Compostos aromáticos são aqueles que apresentam um ou mais anéis planos de átomos, unidos por dois tipos de ligações covalentes. Estes compostos podem ser formados apenas por átomos de carbono (grafeno e grafite), por hidrocarbonetos (benzeno) ou podem incluir outros átomos como oxigênio e nitrogênio.

Raman obtidos a partir desse ajuste são apresentados na tabela 4.3. O mesmo procedimento foi seguido para o espectro Raman do Allende.

Para os dois espectros é possível notar que a banda D é maior que a banda G. No entanto, no espectro do Allende (figura 4.27) a intensidade da banda D (I_D) é muito maior que a intensidade da banda G (I_G), enquanto que no espectro do Isna as intensidades das duas bandas são comparáveis.

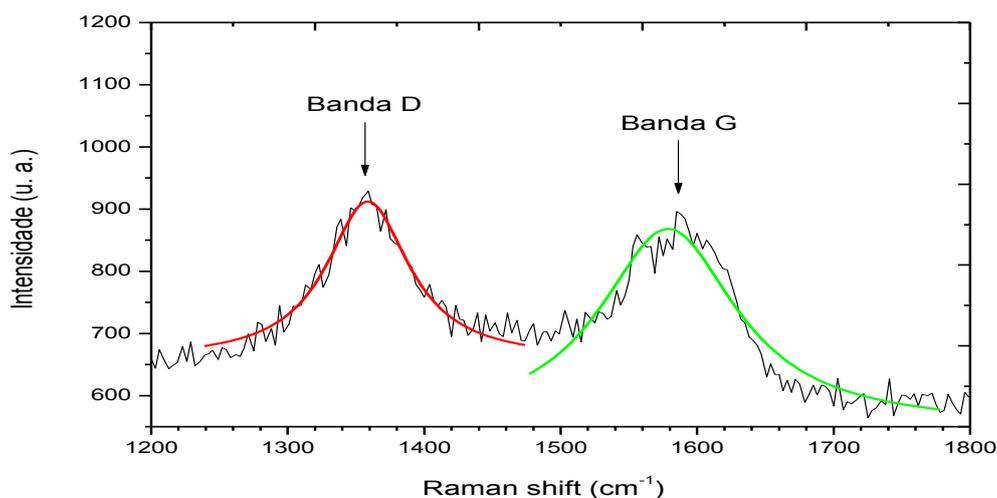


Figura 4.26 – Ajuste com uma lorentziana das bandas D e G do espectro Raman do meteorito Isna.

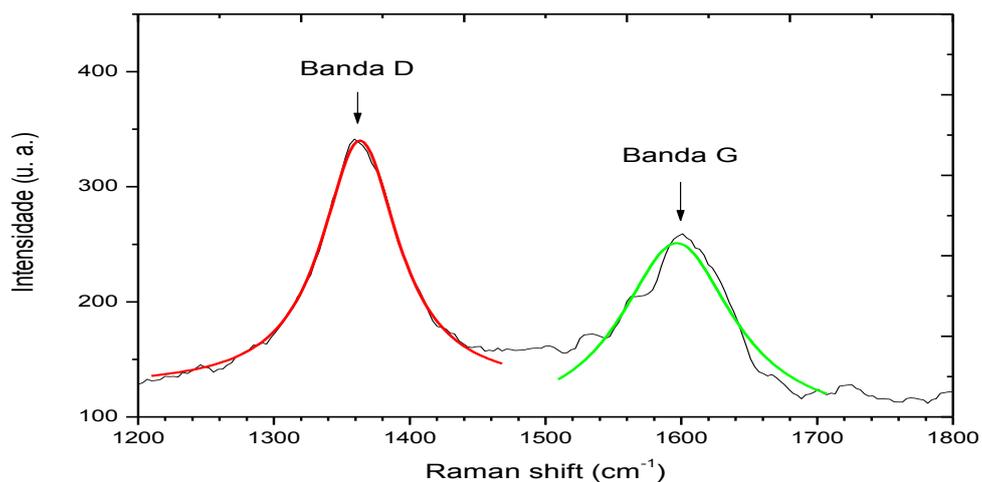


Figura 4.27 - Ajuste com uma lorentziana das bandas D e G do espectro Raman do meteorito Allende.

A expressão usada no ajuste da lorentziana é mostrada abaixo. Os parâmetros dessa equação são apresentados na tabela 4.4 e correspondem respectivamente à área integrada de cada banda, A, ao valor da largura a meia altura, W, e ao valor da posição do centro do pico, X_c.

$$y = y_0 + \frac{2A}{\pi} \frac{W}{4(X - X_c)^2 + W^2} \quad (4.1)$$

Para cada banda os parâmetros recebem um índice: D para a banda D e G para a banda G.

Tabela 4.4 - Parâmetros Raman obtidos a partir dos espectros de Isna e Allende.

Isna				Allende			
Banda D		Banda G		Banda D		Banda G	
X _D	1359	X _G	1579	X _D	1363	X _G	1597
FWHM-D	74	FWHM-G	122	FWHM-D	69	FWHM-G	101
A _D	29598	A _G	61041	A _D	23202	A _G	25207
I _D	912	I _G	862	I _D	340	I _G	251
		I _D /I _G	1,1			I _D /I _G	1,4

Quirico et al. (2003 e 2005) mostraram que existe relação entre o grau de metamorfismo térmico da MO contida em meteoritos e os parâmetros FWHM-D¹¹, I_D e I_G. A partir do estudo de amostras padrão de carvão constataram que FWHM-D diminui com o aumento do grau de metamorfismo térmico da MO. A razão I_D/I_G é uma medida do grau de desordem estrutural do material orgânico contido na amostra. Essa razão tende a aumentar com o aumento do grau de metamorfismo (Bonal et al, 2006). Baseado nessas informações nota-se que o Allende apresenta um grau de maturidade maior que o Isna (Tabela 4.4) tendo sido, provavelmente, exposto a maiores temperaturas.

¹¹ - Do inglês, FWHM é *Full Width at Half Maximum*, que significa largura completa a meia altura.

4.4 Espectroscopia de Fluorescência de Raios X

A técnica de fluorescência de raios X (XRF) foi utilizada a fim de se obter, de forma rápida, informações sobre a composição elementar do meteorito Isna.

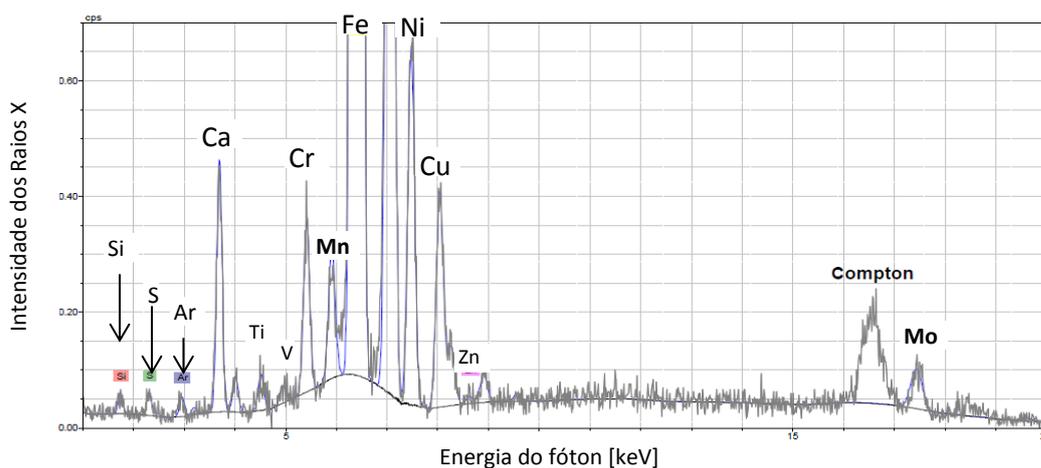


Figura 4.28 - Espectro XRF do Isna mostrando sua composição elementar do Si ao Zn.

Na figura 4.28 é mostrado o espectro de fluorescência de raios X do meteorito Isna. Nele observam-se picos referentes aos elementos detectados pela técnica em um ponto da amostra. São eles: o silício (Si), enxofre (S), cálcio (Ca), titânio (Ti), vanádio (V), cromo (Cr), manganês (Mn), ferro (Fe), níquel (Ni), cobre (Cu) e zinco (Zn).

Para confirmar que os elementos presentes no espectro são de fato constituintes da amostra, foi feita uma medida em um ponto do substrato (fita de carbono) onde não havia meteorito. O resultado é mostrado na figura 4.29, onde se observam somente os picos correspondentes ao molibdênio (Mo), de que é feito o catodo do tubo de raios X, o argônio (Ar) presente na atmosfera, pois a medida não foi feita em vácuo, e um pico referente ao efeito Compton resultante da interação (colisão elástica binária) de fótons com elétrons dos átomos da amostra ou do anodo de Mo.

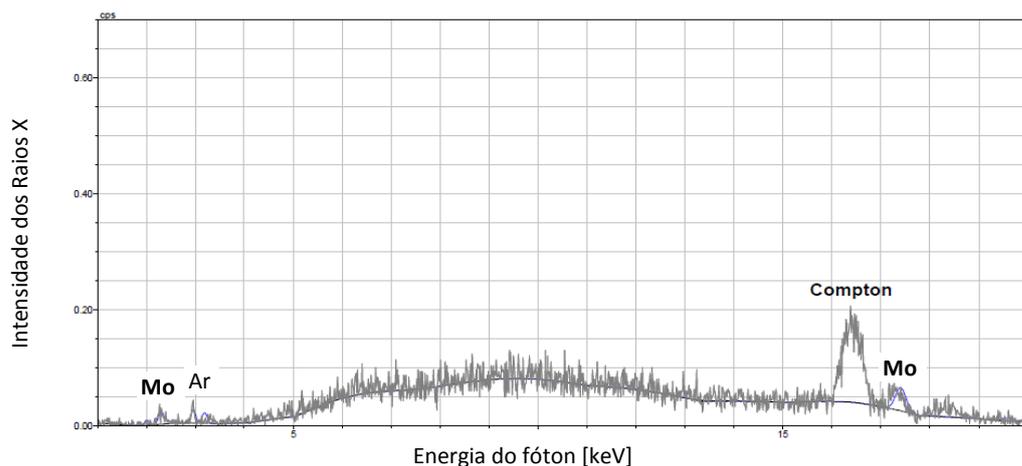


Figura 4.29 - Espectro XRF da fita de carbono. A linha corresponde à linha de fundo.

A figura 4.30 mostra a superposição dos espectros XRF medidos em um ponto do meteorito e em um ponto da fita. Esse procedimento confirma que os elementos observados são pertencentes à amostra.

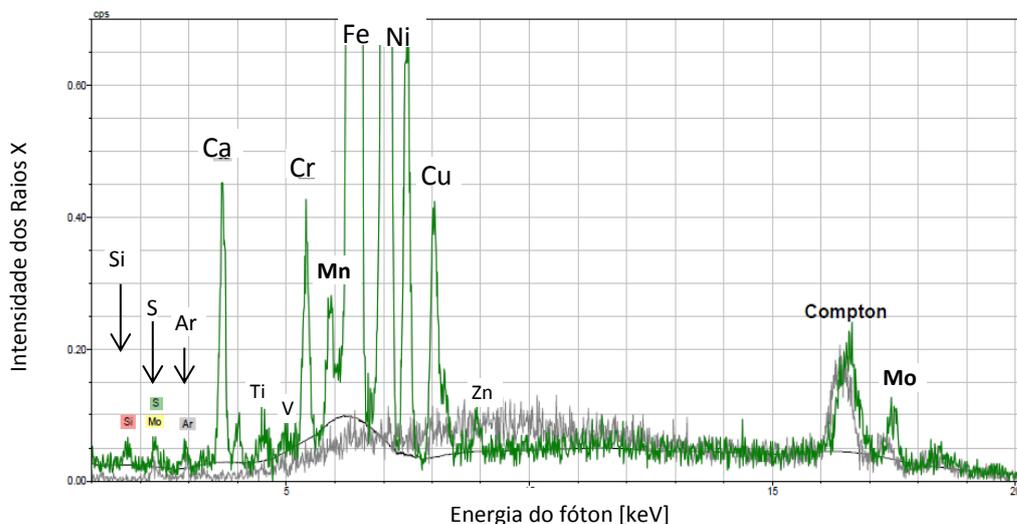


Figura 4.30 - Espectro XRF do Isna superposto ao da fita de carbono (substrato). A linha verde (mais clara) representa o espectro do meteorito e a cinza o da fita.

Não foram realizadas medidas XRF para as demais amostras estudadas nesse trabalho. No entanto, foram obtidas medidas PIXE para os três meteoritos, cujos resultados são comparáveis aos obtidos por XRF, uma vez que em ambas as técnicas o que se mede é a fluorescência dos raios X. Graças aos resultados de

PIXE, também serão apresentados resultados sobre composição elementar para os outros dois meteoritos (Allende e Zagami), bem como a comparação dos resultados obtidos por XRF e PIXE para uma mesma amostra (Isna).

4.5 PIXE

A técnica PIXE fornece a composição elementar das amostras analisadas. A figura 4.31 mostra os espectros de raios X obtidos a partir da técnica PIXE para as três amostras. Embora, por uma questão de semântica, a produção de raios X induzida por feixes de íons não seja chamada de fluorescência, os resultados obtidos são similares aos da técnica XRF. As presentes medidas foram obtidas com a utilização de um absorvedor de Be. Novamente a semelhança entre Isna e Allende se destaca. A única diferença apresentada é que Allende contém P enquanto que o Isna não possui.

Os elementos observados nos espectros das três amostras são: Mg, Al, Si, S, Cl, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe e Cu. Além disso, observa-se que os espectros de Isna e Allende apresentam Ni e o do Zagami não. Por outro lado, observa-se V no espectro do Zagami enquanto que nos espectros dos outros dois meteoritos esse elemento não é observado. Observa-se que o pico V_{α} coincide com o pico Ti_{β} , mas a comparação entre os espectros do Isna e Allende mostra que a contribuição do Ti_{β} é relativamente pequena. Portanto, parece realmente haver vanádio na composição do Zagami.

As medidas utilizando absorvedor de Mylar no detector de baixa (espectro não mostrado) indicaram ainda a presença de Zn nas amostras dos meteoritos Isna e Allende. Esse elemento não é observado no espectro do Zagami.

Contagens (u. a.)

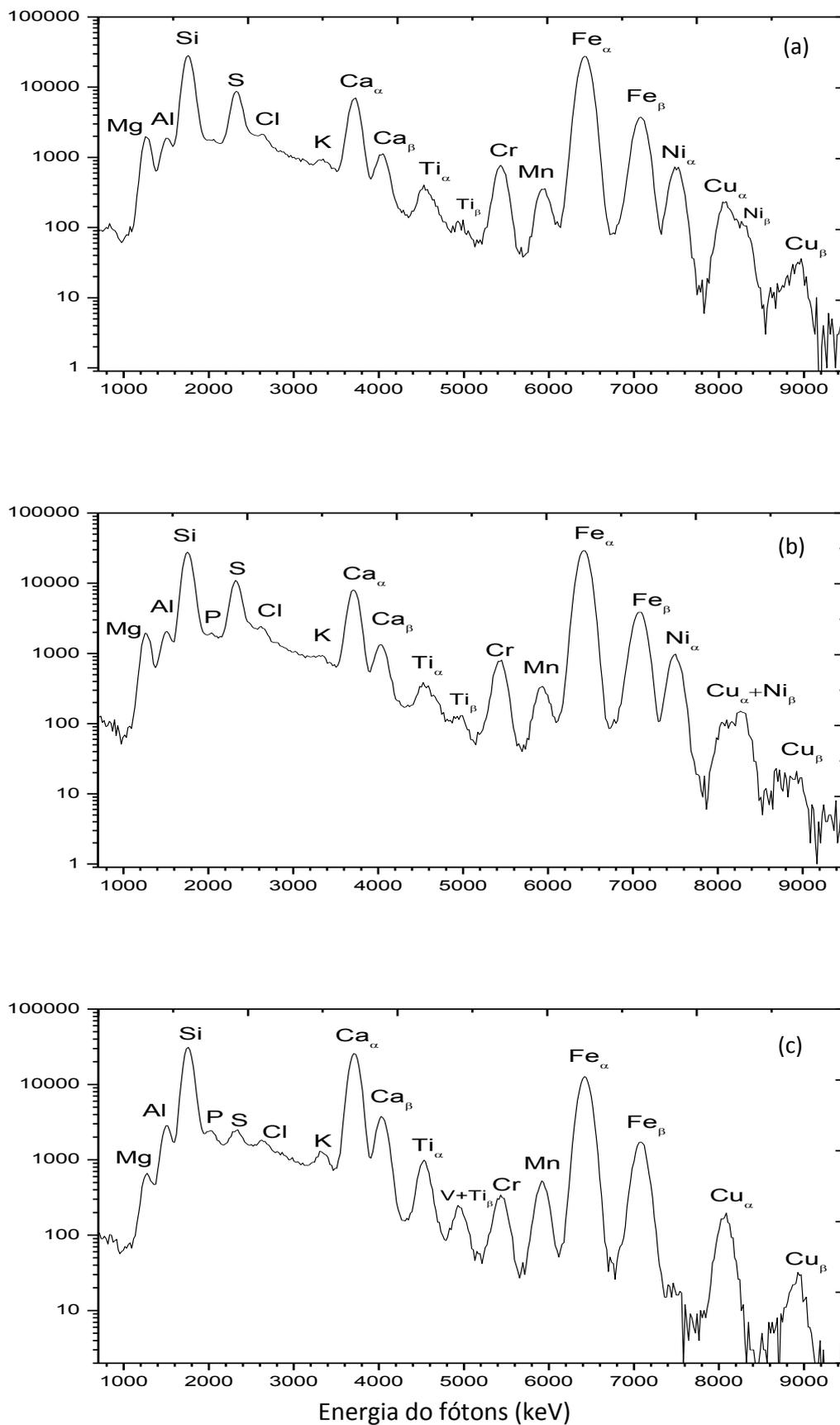


Figura 4.31 - Espectros de raios X obtidos pela técnica PIXE. (a) Isna; (b) Allende e (c) Zagami

4.6 Difração de Raios X

A técnica de difração de raios X (XRD) foi empregada visando a determinação da composição mineralógica majoritária dos meteoritos Isna e Allende. Nesta seção serão apresentados os resultados dessas medidas. A difração de raios X não foi empregada na análise do Zagami, devido a escassez da amostra.

4.6.1 Isna

O resultado da análise por difração de raios X do Isna é apresentado na figura 4.32. Nela observa-se, o difratograma obtido (preto) e o refinamento feito utilizando-se o método de Rietveld (vermelho). A curva inferior (azul) representa a diferença entre o difratograma obtido pela medida e o ajuste.

A análise quantitativa indica que a composição mineralógica majoritária do Isna é de forsterita (Mg_2SiO_4), correspondente a 96,7% de fase cristalina do meteorito. Os resultados mostram também a presença de troilita (FeS), porém em quantidade muito inferior, apenas 3,3%. Elementos como Al, Ca ou Ni (visto pela técnica PIXE) não são observados por XRD, pois essa técnica somente detecta as fases cristalinas majoritárias não significando que as amostras não possuam outros minerais. Cristais de minerais menos abundantes podem estar “escondidos” na estrutura dos mais abundantes e por isso não são vistos. De fato, a técnica XRD não é capaz de detectar minerais em quantidade menores que 1%. Os valores dos indicadores estatísticos mostram que o resultado do refinamento feito é satisfatório. O valor obtido para o GOF¹² foi de 1,51; para um ajuste perfeito o GOF seria igual a 1. Na prática, valores menores que 5 refletem um refinamento otimizado (Salvador, 2005).

¹² - *goodness of fit* significa qualidade do ajuste.

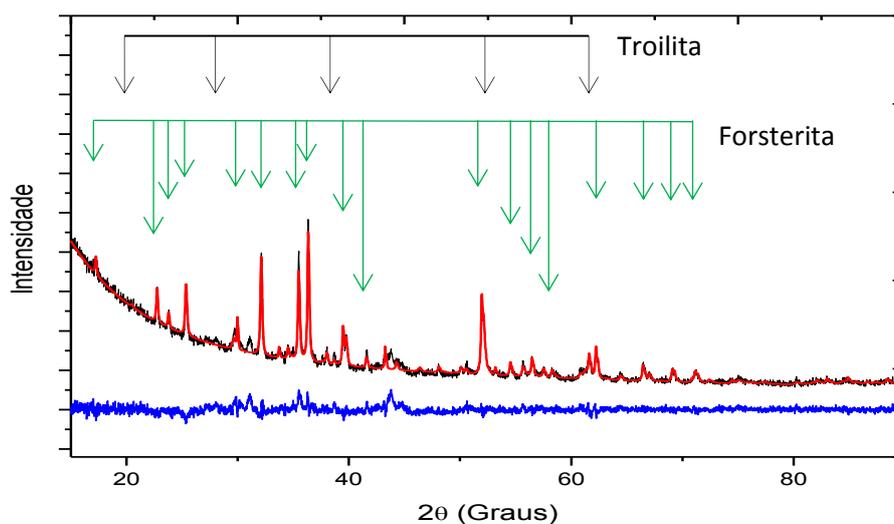


Figura 4.32 - Difratograma do Isna ajustado pelo método de refinamento do Rietveld. A curva inferior (azul) indica a diferença entre o difratograma e o ajuste. As fases presentes são identificadas pelas linhas verticais. As fases cristalinas do Isna são constituídas praticamente por estes dois minerais.

4.6.2 Allende

A figura 4.33 apresenta o difratograma obtido a partir da medida do Allende (preto), os ajustes obtidos pelo método de Rietveld (vermelho) e a diferença entre os dois (curva inferior em azul).

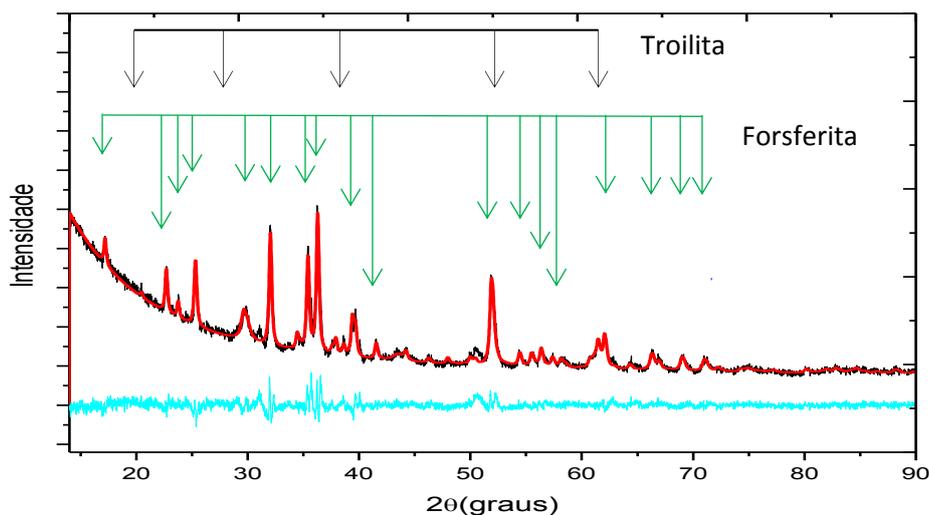


Figura 4.33 - Difratograma do Allende ajustado pelo método de refinamento do Rietveld. A curva inferior (azul) indica a diferença entre o difratograma e o ajuste. As fases presentes são identificadas pelas linhas verticais.

A análise quantitativa indica que a composição mineralógica majoritária do Allende é também de forsterita (Mg_2SiO_4), sendo que a quantidade apresentada é ligeiramente maior, 98%. Assim como no Isna, os resultados indicam também a presença de troilita (FeS), mas em quantidade bem inferior, apenas 2%. Os valores dos indicadores estatísticos mostram que o resultado do refinamento feito é satisfatório. O valor obtido para o GOF nesse caso foi de 1,54.

Mais uma vez é possível destacar a grande semelhança entre ambos os meteoritos. O refinamento indica a presença do mesmo mineral majoritário, e em porcentagem muito próxima um do outro. Além disso, os dois apresentam o mineral troilita em menor quantidade. A figura 4.34 mostra a comparação entre os dois meteoritos. Visualmente quase não se observa diferenças entre os espectros.

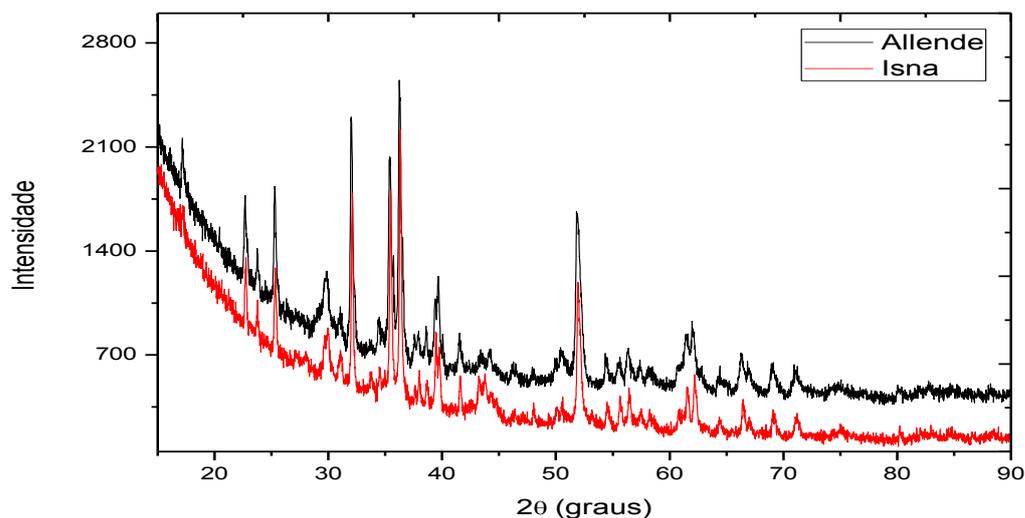


Figura 4.34 - Comparação entre os difratogramas de Isna e Allende: a semelhança é muito grande

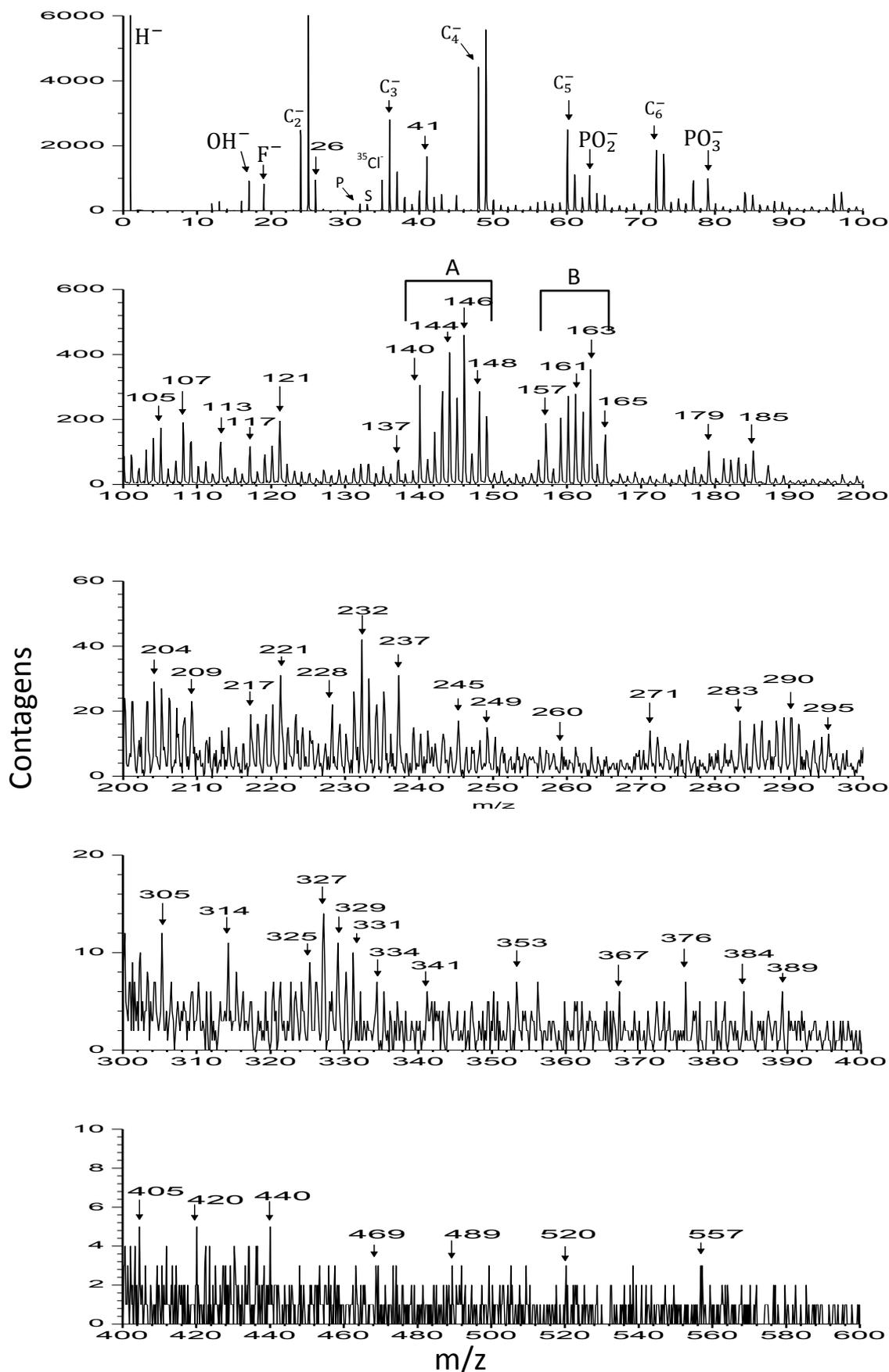
4.7 Processamento térmico do meteorito Isna

Os espectros de ^{252}Cf -PDMS, FTIR e Raman apresentados nesta seção foram obtidos pelas respectivas análises das duas porções obtidas no experimento de processamento térmico descrito na seção 3.6.

4.7.1 Resultados PDMS do filme evaporado sobre disco de metal

Espectro de massa de íons negativos

A figura 4.35 mostra diferentes faixas de um mesmo espectro de íons negativos do filme depositado formado durante o processamento térmico do Isna. Na faixa de 0 a 100 u observa-se a interferência da contaminação por gás residual da bomba mecânica. Apesar disso, pode-se notar as massas 17, 19, 31, 32 e (35 e 37) que correspondem aos íons OH^- , F^- , P^- , S^- e Cl^- , respectivamente. Destacam-se ainda as massas 63 e 79 que podem ser atribuídas, respectivamente, aos íons PO_2^- e PO_3^- . A faixa de 100 a 200 u apresenta dois pacotes de picos (A e B) bem definidos, com perfis de distribuição quase idênticos, entre 140 e 170 u que não são observados antes do processamento (figuras 4.3 e 4.4). Ambos os pacotes são compostos por 9 picos, sendo a diferença entre eles de 17 u, que corresponde ao íon OH^- . Ainda não foi possível identificar esses conjuntos de picos. O fato dos picos que formam o pacote serem bem definidos significa que as moléculas (ou agregados) correspondentes a cada pico são estáveis. Do contrário, se fragmentariam durante o percurso até o detector *stop* formando picos mais largos. A faixa seguinte (200 a 300 u) mostra uma variedade de picos, no entanto nenhuma discrepância muito evidente em comparação com o espectro de antes do processamento (figura 4.5) pode ser observada. A faixa de 300 a 400 u mostra grande diferença quando comparada à mesma faixa no espectro do Isna não processado. Os picos correspondentes às massas 312, 326 e 340 u observados antes do processamento (figura 4.5) são quase que imperceptíveis no filme depositado. Esse resultado não surpreende uma vez que tais picos foram atribuídos a estruturas moleculares formadas majoritariamente por agregados como $(\text{Si})_n$ ou Si_nO_m . Por fim, a faixa de 400 a 600 u mostra um número reduzido de picos em relação ao espectro de antes do processamento indicando que poucas moléculas com massa altas foram evaporadas.



PUC-Rio - Certificação Digital N° 1313010/CA

Figura 4.35 - Espectro de massa de íons negativos do filme depositado obtido no processamento térmico do Isna

Espectro de massa de íons positivos

Na figura 4.36 são exibidas as diferentes faixas de massa do espectro de íons positivos do filme depositado. Na faixa de 0 a 100 u predominam os picos muito intensos relacionados aos elementos muito voláteis (Na e K) e também os picos referentes às massas 63 e 65 que provavelmente foram produzidos pela presença dos íons dos dois isótopos de cobre. As massas 46, 62, 85 e 147, na faixa seguinte, podem ser atribuídas aos íons Na_2^+ , Na_2O^+ , $[\text{Na}_2\text{O}]\text{Na}^+$, $[\text{Na}_2\text{O}]_2^+$. Os isótopos do magnésio $^{24}\text{Mg}^+$, $^{25}\text{Mg}^+$ e $^{26}\text{Mg}^+$ não são observados, indicando que o elemento magnésio não foi transferido para o filme. Na faixa de 100 a 200 u se destaca o enorme pico relativo à massa 129 u. Essa massa não é observada no espectro do Isna antes do processamento térmico. Uma atribuição plausível é o agregado iônico $[\text{AlO}]_3^+$, que é um bom candidato por ser um pico único e o Al ser monoisotópico (os isótopos 17 e 18 do oxigênio são muito pouco abundantes). Na faixa de 200 a 300 u observa-se mais um conjunto de picos (pacote C) muito bem definidos entre 220 e 240 u.

As duas últimas faixas (que juntas vão de 300 a 600 u) mostram que os picos com periodicidade de 28 u apresentados nas figuras 4.10 e 4.11 não estão presentes, novamente indicando que nenhum material silicático foi evaporado, como se esperava.

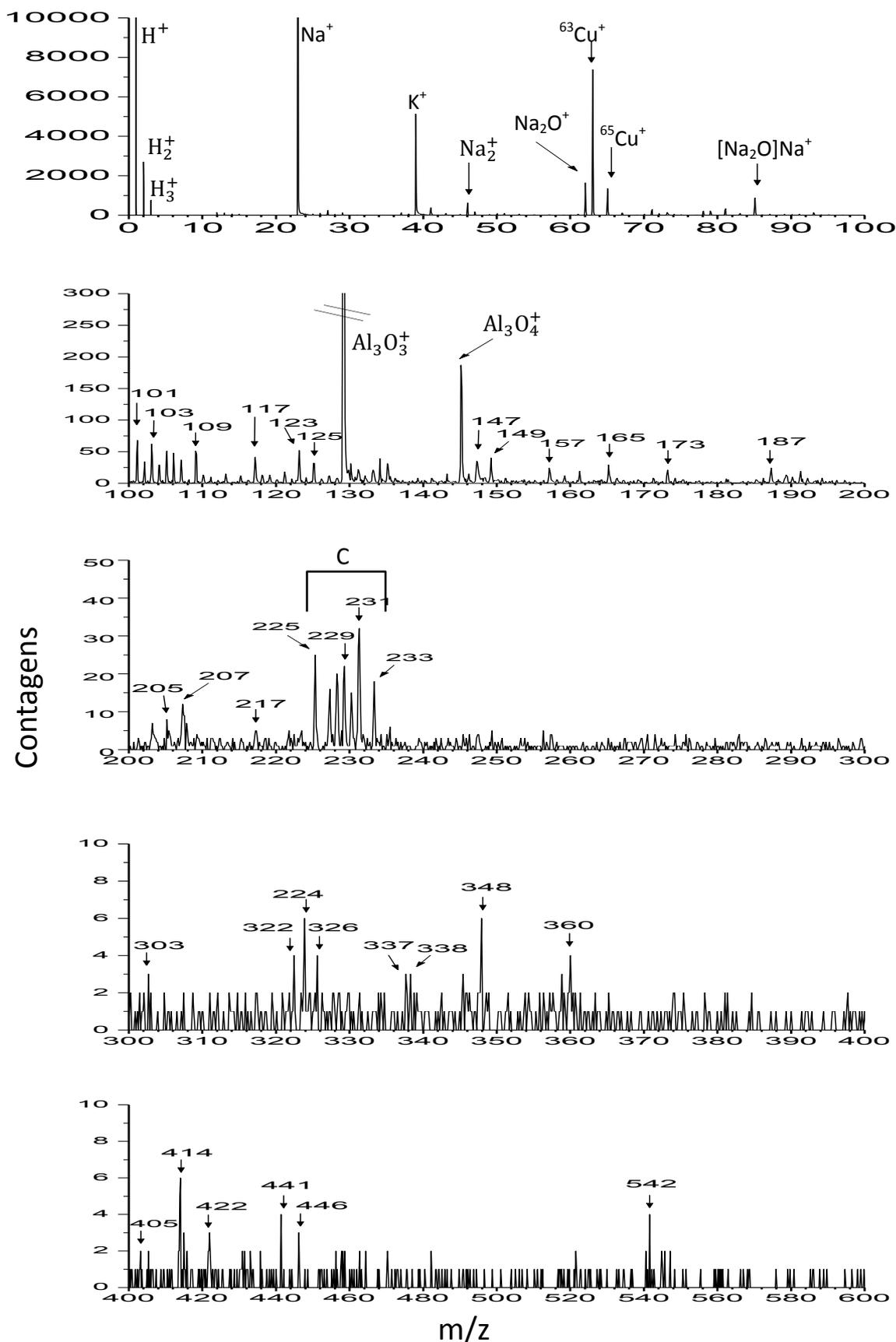


Figura 4.36 – Diferentes faixas de massa do mesmo espectro de íons positivos do filme depositado obtido no processamento térmico do Isna

4.7.2 Resultados PDMS do resíduo

Os espectros de íons positivos e negativos do resíduo do meteorito Isna após o processamento térmico apresentam menos picos em comparação aos espectros de antes do processamento, indicando que a temperatura experimentada causou alterações suficientes para dificultar a dessorção induzida de algumas espécies químicas pelos impactos dos fragmentos de fissão.

Espectro de massa de íons negativos

A figura 4.37 mostra diferentes faixas de massa do mesmo espectro de íons negativos do resíduo obtido no processamento térmico do Isna. Na faixa de 0 a 100 u praticamente só se observam os agregados de carbono. Ainda assim, destacam-se as massas 17 e 19 u. A massa 19 corresponde ao íon F^- , que não foi observado antes do processamento. Na faixa de 100 a 200 u é possível notar que a quantidade de picos é reduzida em comparação com os espectros de antes do processamento e do filme depositado. Destaca-se, principalmente a ausência da massa 184 u que no espectro de antes do processamento é muito intensa. Também não são observados os pacotes de picos vistos no espectro do filme depositado.

Espectro de massa de íons positivos

A figura 4.38 mostra diferentes faixas de massa do mesmo espectro de íons positivos do resíduo obtido no processamento térmico do Isna. Na faixa de 0 a 100 u observa-se a presença de Mg que não é visto no espectro do filme depositado. Isso indica que o composto no qual esse elemento se encontra (forsterita) é refratário. Observa-se ainda, em muito menor quantidade (quase uma ordem de grandeza menor), o Na^+ , os isótopos 39 e 41 do potássio e o ^{63}Cu . Na faixa de 100 a 200 u nenhuma observação especial é feita. As duas faixas seguinte, de 200 a 300 u e de 300 a 400 u mostram que a periodicidade causada pelos agregados de silício não é mais observada. Isso indica que a temperatura alcançada no experimento de processamento térmico foi suficiente para calcinar o material silicático tornando-o mais difícil de dessorver. Nenhum pico de destaque é observado nessas duas faixas.

PUC-Rio - Certificação Digital N° 1313010/CA

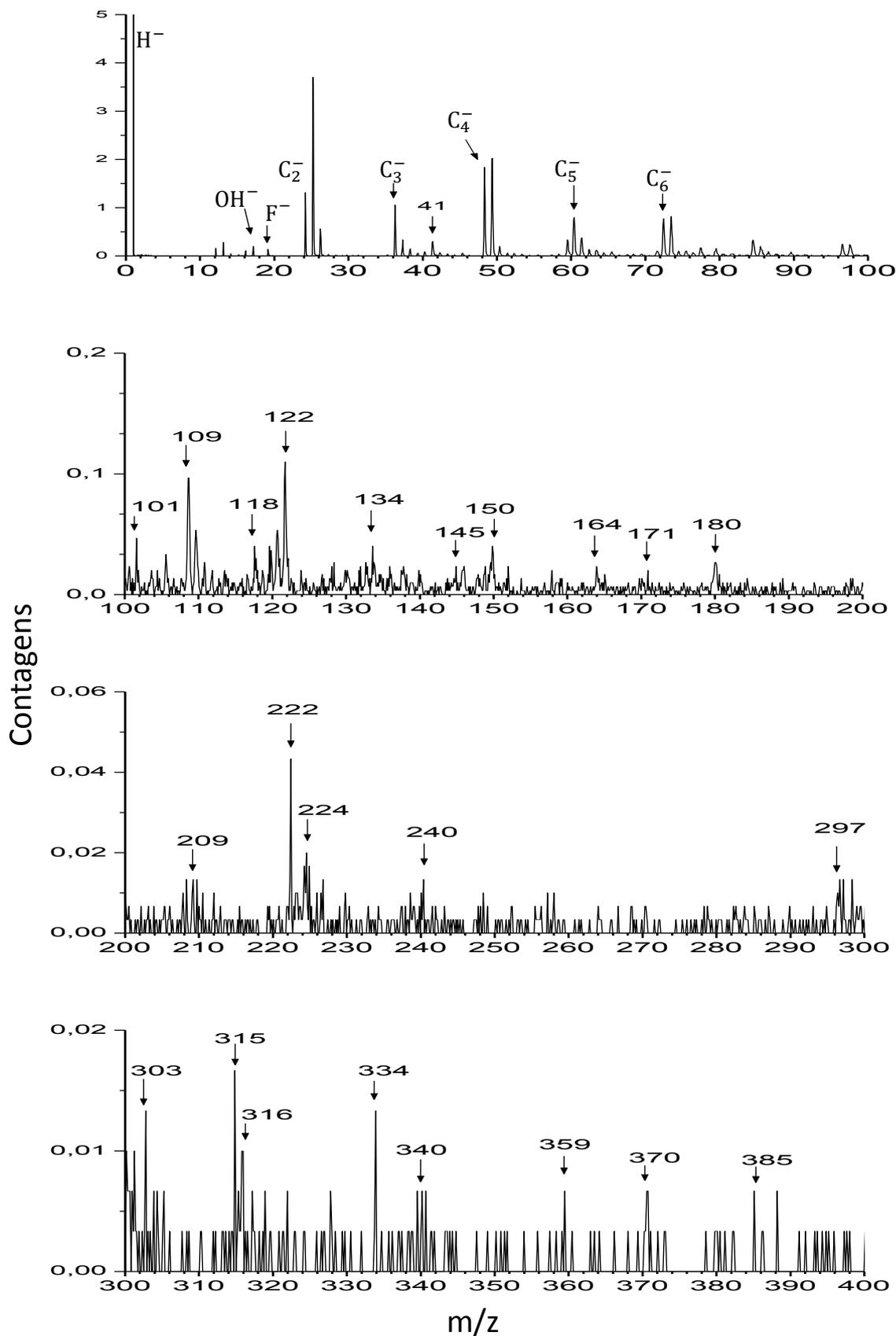


Figura 4.37 - Diferentes faixas de massa do mesmo espectro de íons negativos do resíduo obtido no processamento térmico do Isna

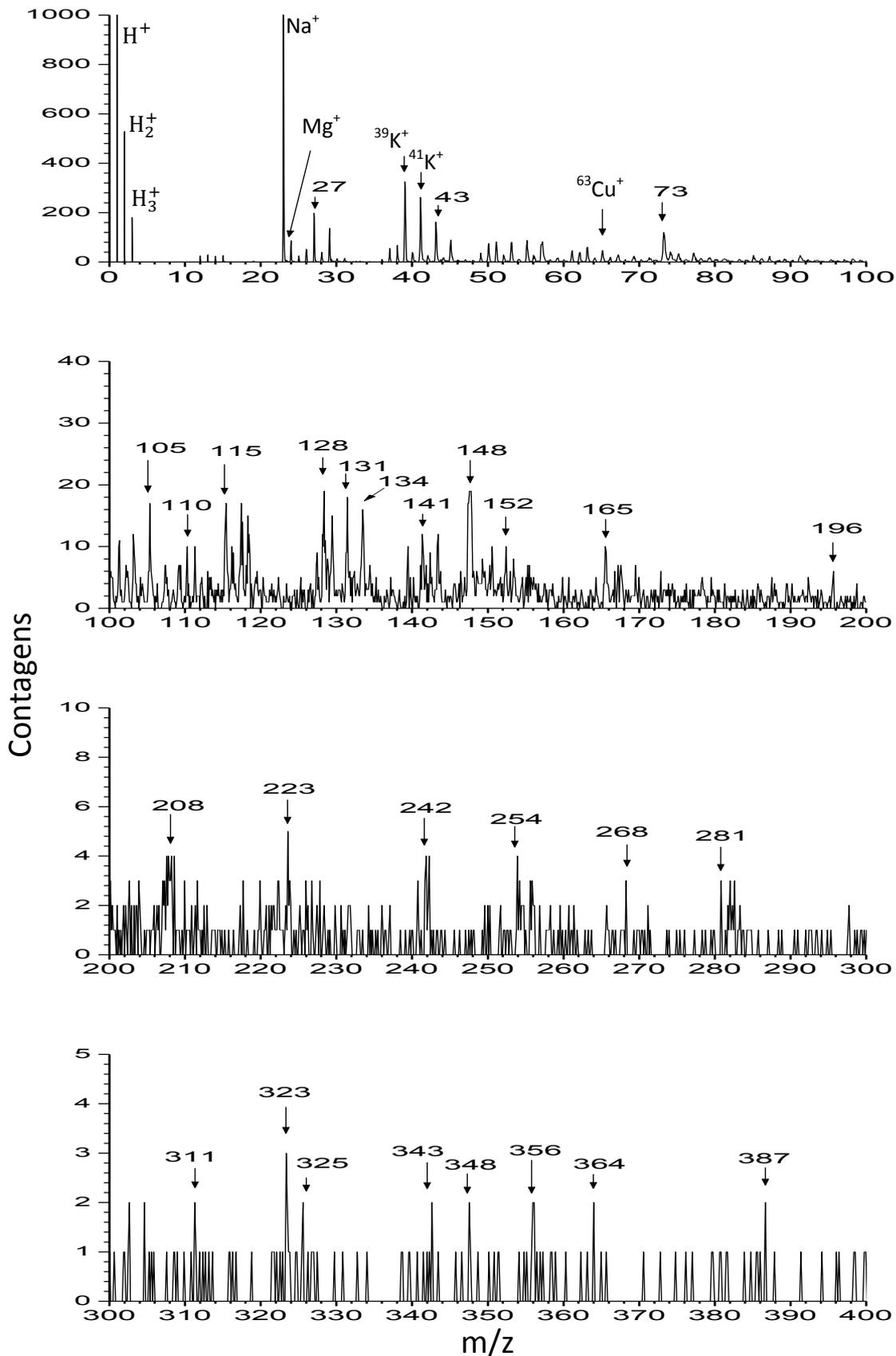


Figura 4.38 – Diversas faixas do espectro de massa de íons positivos do resíduo obtido após o processamento térmico do Isna

4.7.3 Resultados FTIR

Na figura 4.39 (a) é feita a comparação entre os espectros IR do meteorito Isna não processado, do resíduo e do material evaporado e depositado sobre o substrato de KBr durante o aquecimento. A primeira grande diferença observada é na região da banda atribuída à vibrações de estiramento da ligação Si-O (1200 a 700 cm^{-1}). Nota-se a ausência dessa banda no espectro do filme depositado. No espectro do resíduo a banda considerada apresenta intensidade relativa menor com respeito à encontrada no espectro de antes do tratamento térmico. Diferenças do mesmo tipo podem ser observadas na região de 750 a 400 cm^{-1} . A figura 4.39 (b) mostra a região expandida entre 2000 e 400 cm^{-1} do espectro da porção depositada. Observa-se que existem alguns picos que provavelmente não eram observados antes devido a intensidade da banda atribuída a ligação Si-O. Por fim, na região de 4000 a 3000 cm^{-1} nota-se que os espectros do resíduo e do filme depositado apresentam uma banda larga e de fraca intensidade em torno de 3400 cm^{-1} que não se observa no espectro de antes do processo térmico. Essa banda é atribuída a presença de água e provavelmente foi introduzida pelo KBr (substrato) que é higroscópico.

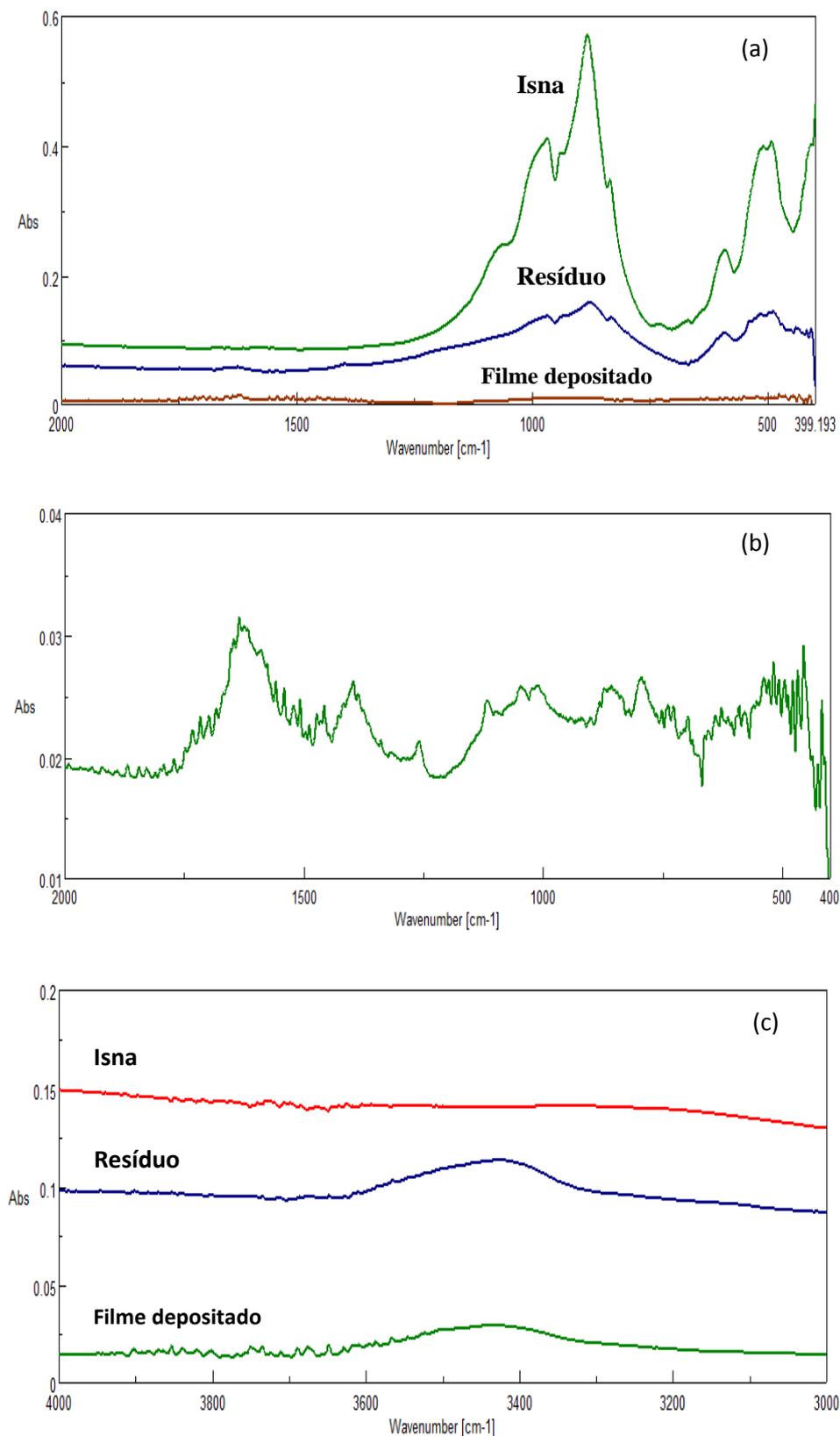


Figura 4.39 – (a) Comparação entre os espectros FTIR, de 1500 a 400 cm⁻¹, de: Isna não processado; resíduo e filme condensado após o processamento térmico; (b) Espectro FTIR, de 2000 a 400 cm⁻¹, do filme condensado do Isna; (c) Comparação entre os espectros FTIR, de 4000 a 3000 cm⁻¹, do: Isna não processado; resíduo e filme condensado.

4.7.4 Resultados Raman

Os resultados das medidas Raman do resíduo do Isna após o tratamento térmico são apresentados na figura 4.40. A comparação dos espectros antes (figura 4.25) e depois do processamento (figura 4.40 (a)) mostra que não houve alterações significativas nas bandas atribuídas a olivina. Esse resultado já era esperado devido ao fato de a temperatura alcançada durante o processo ser insuficiente para causar alteração na estrutura da olivina. Além disso, o resultado observado também concorda com as medidas de FTIR apresentadas na figura 4.22.

Diferenças mais significativas podem ser observadas na análise das bandas D e G. A razão I_D/I_G sofreu um leve aumento, passando de 1,10 (antes do processamento) para 1,14 (após o processamento), o que indica que o grau de desordem da MO presente na matriz do Isna aumentou (Quirico et al, 2003). O valor de $FWHM_D$ também variou em comparação ao medido antes do processamento aumentando de 74 cm^{-1} a 77 cm^{-1} , resultado que discorda do proposto por Quirico et al. (2003) que afirma o contrario: o valor de $FWHM_D$ deveria diminuir com o aumento de I_D/I_G .

No espectro do filme depositado (figura 4.41), as bandas atribuídas à olivina não estão presentes, concordando com os resultados de FTIR. Há também a presença de duas bandas em 850 e 975 cm^{-1} que não apareciam no espectro adquirido antes do processamento. Essas bandas podem ser atribuídas a algum material mais volátil. No entanto não foi possível identificá-las. A banda do Si apresentada é devida ao substrato, *wafer* de silício.

As intensidades relativas das bandas D e G se modificam com o aquecimento. Antes do processamento térmico, a banda D apresentava maior intensidade que a banda G, indicando alto grau de desordem do material carbonoso. Após o processamento essa relação se inverteu, sendo agora a intensidade da banda G maior do que o da banda D. Como consequência, a razão I_D/I_G diminuiu, passando de 1,1 para 0,93. O valor de $FWHM-D$ também foi alterado pelo processamento térmico. O valor desse parâmetro antes do processamento era de 74 cm^{-1} , e após o processamento passou a 108 cm^{-1} . Esses resultados indicam que a MO, que foi separada do resíduo pelo processamento

térmico, apresenta um grau de ordenação maior em sua estrutura. Segundo Quirico et al. (2003), quanto maior o grau de maturação térmica do material carbonáceo, maior é o grau de amorfização. Como o filme condensado é formado pela MO que ficou menos exposto ao tratamento térmico, é de se esperar que seu grau de maturidade seja menor.

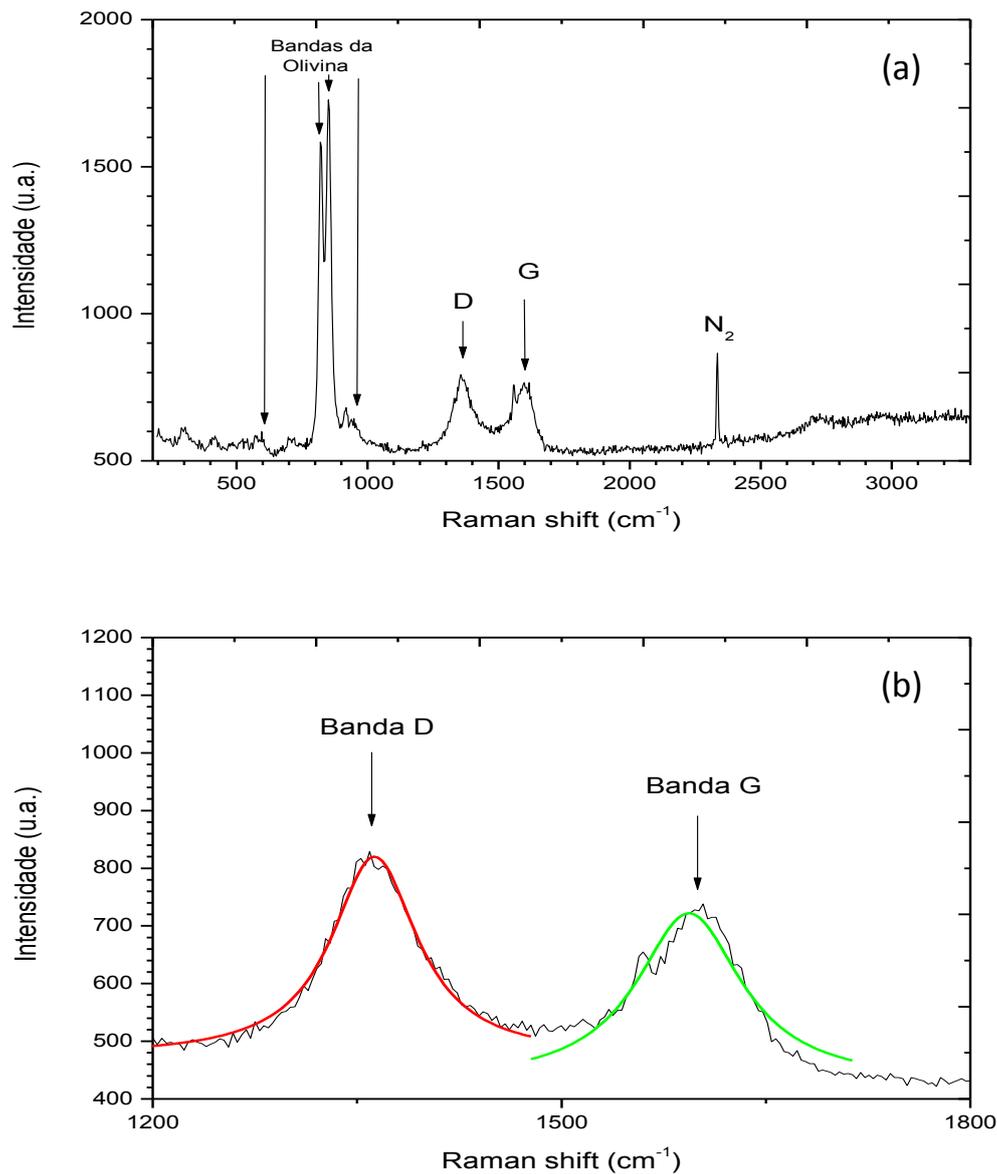


Figura 4.40 - Espectro Raman do resíduo de Isna. (a) Espectro total, (b) Ajuste das bandas D e G com lorentzianas

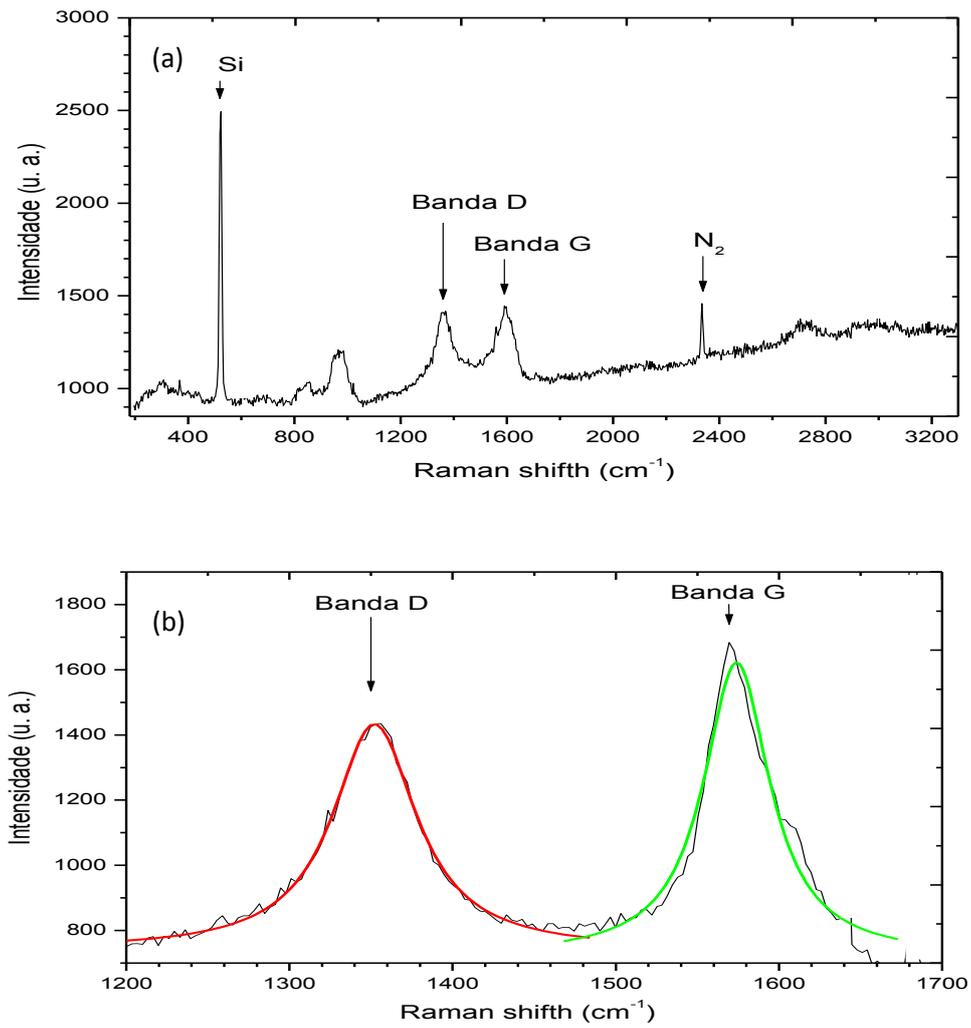


Figura 4.41 – (a) Espectro Raman do filme condensado sobre Si do meteorito Isna; (b) Ajuste das bandas D e G com lorentzianas

5 Discussão

Os meteoritos, em particular os condritos (Isna e Allende), têm composição química complexa, podem conter dezenas de minerais diferentes e algum conteúdo de carbono, além de metais em estado elementar. Os objetivos do trabalho foram: (a) analisar as três amostras dos meteoritos diretamente, ou seja, sem nenhum processo prévio de separação, para simplesmente comparar os resultados obtidos com as informações existentes na literatura; (b) verificar se as novas análises poderiam adicionar algumas informações às já conhecidas; (c) propor um protocolo de análise química instrumental aplicável a meteoritos novos ou pouco estudados e (d) testar a validade de processar termicamente os meteoritos, experimento descrito nas seções 3.6 e 4.7.

O experimento único de processamento térmico em vácuo do meteorito Isna teve como principal objetivo efetuar uma separação entre os constituintes mais refratários e os menos refratários e voláteis. De fato, como esperado, no espectro FTIR de absorção do filme depositado sobre KBr e no espectro Raman do filme depositado sobre *wafér* de Si, a banda devida a fase silicática (refratária) é praticamente eliminada. Também nos espectros de íons positivos e negativos de PDMS houve uma separação nítida.

O fato de aquecer o Isna aponta para um segundo objetivo, mais importante para a astrofísica: a maturidade térmica do meteorito.

5.1 Resumo das técnicas e discussão dos resultados obtidos

Nesta seção é apresentada um breve resumo de cada técnica bem como uma reflexão sobre os resultados obtidos, ressaltando as facilidades e dificuldades enfrentadas em cada uma.

5.1.1 ^{252}Cf -PDMS-TOF

A técnica fornece informações sobre a massa e abundância dos elementos e de compostos químicos ou aglomerados presentes na amostra. Vantagens: i) permite a análise de isótopos; ii) informa sobre a composição química da amostras; iii) não exige preparo de amostra e iv) necessita de pouco material para análise. Desvantagens: i) gera resultados semi-quantitativos para abundância das espécies químicas observadas; ii) não pode ser empregada para amostras eletricamente condutoras; iii) alguns fragmentos iônicos são formados no momento da análise gerando compostos iônicos não necessariamente presentes na amostra; iv) fornece espectros de difícil interpretação se não houver informações suplementares; v) as medidas podem ser longas (dias) dependendo da amostra e vi) por ser uma técnica de superfície de sólidos, existe o problema da fácil contaminação superficial da amostra.

As três amostras estudadas apresentam composição química e mineralógica bastante complexas. Por esse motivo, os espectros de massa de íons positivos e negativos (seção 4.1) apresentam uma quantidade enorme de picos, fato esse que torna a interpretação dos espectros e a atribuição das massas dos íons muito difíceis. Na região de massas baixas nos espectros de íons negativos, a interferência da contaminação por gás residual (óleo de bomba de vácuo) é predominante. No espectro de íons positivos, os efeitos da contaminação não são tão graves, sendo possível identificar alguns elementos com facilidade, como os isótopos do magnésio ^{24}Mg , ^{25}Mg e ^{26}Mg e do potássio ^{39}K e ^{41}K . Esse tipo de detecção não é possível para nenhuma das outras técnicas utilizadas nesse trabalho. Vale ainda destacar a detecção do íon Na^+ , não observado nas demais técnicas. Na região de massas altas o problema passa a ser o grande número de possibilidades de identificação de cada pico.

A técnica pode ser aperfeiçoada pois existem maneiras de contornar os problemas de contaminação, seja por meio de melhorias no sistema de vácuo, seja incorporando ao espectrômetro um dispositivo de aquecimento de amostras durante a aquisição dos espectros. Nesse caso, o problema passaria a ser o substrato escolhido, pois dependendo da temperatura atingida durante o aquecimento a cola da fita de carbono pode sublimar ou derreter, contaminando

ou soltando a amostra. Uma solução para o problema da cola seria a incrustação da amostra em um filme de metal macio não presente no meteorito, como por exemplo, ouro branco. Além disso, informações suplementares fornecidas por outras técnicas facilitam a identificação de picos dos espectros. Comparativamente, a técnica ICP-MS (Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry), que fornece análise elementar e isotópica de amostras, tem como principal vantagem o fato de que a maioria dos íons gerados é monoatômico (M^+); pois é baixíssima a produção de íons com estado de carga 2^+ e de aglomerados moleculares. O resultado é um espectro de massa simples e mais fácil de interpretar do que os espectros obtidos por PDMS. A principal desvantagem de ICP-MS é que ela é completamente destrutiva, pois a amostra precisa passar por processos de diluição, evaporação, atomização e por fim a ionização.

Para os meteoritos aqui estudados, a técnica PDMS forneceu algumas informações adicionais às já existentes na literatura como a presença de agregados de Si.

5.1.2 FTIR-MIR

A técnica fornece informações sobre abundâncias moleculares, pois detecta vibrações das ligações covalentes das espécies. Seus pontos fortes são: i) as medidas são muito rápidas (minutos) e ii) técnica não destrutiva. Desvantagens: i) não é a faixa de espectroscopia óptica mais indicada para o estudo de meteoritos; ii) exige algum preparo de amostras.

O estudo de meteoritos por espectroscopia de infravermelho pode ser feito em duas grandes linhas: i) obter dados de laboratório que possam ser comparados a dados observacionais e ii) classificar os meteoritos pelas diferenças em seus espectros. Os primeiros trabalhos da literatura com análise FTIR de meteoritos já mostraram, entretanto, que o uso desta técnica não traz muitas informações sobre a amostra porque praticamente só a banda devida às vibrações da ligação molecular Si-O dos silicatos é observada na região de IR médio: as pequenas diferenças de forma desta banda não são suficientes para classificar seguramente os meteoritos, como observado por Sandford para mais de 50 meteoritos de

diferentes classificações (Sandford, 1984). A técnica FTIR – MIR talvez possa ser utilizada para acompanhar modificações provocadas em meteoritos por algum tipo de processamento controlado, como por exemplo, irradiá-lo com diferentes feixes e diferentes fluências ou efetuar tratamento térmico controlado.

Os espectrômetros mais adequados para estudos de meteoritos são os que atuam nas faixas do infravermelho próximo (Near-IR), visível e ultravioleta (UV). Com efeito, muitas características resultantes de transições eletrônicas e vibracionais internas de minerais e moléculas, detectáveis na faixa espectral de 0,25 a 2,50 μm (ultravioleta, visível e infravermelho próximo), dão indicações diretas sobre suas composições. Dados de laboratório adquiridos com espectrômetros UV-VIS-NIR podem ser comparados a observações astronômicas objetivando a determinação da composição da superfície de objetos do Sistema Solar (asteroides, luas, planetas, etc.). Nas últimas décadas, a espectroscopia UV-VIS-NIR forneceu várias (e, às vezes, únicas) informações físico-químicas de fundamental importância para a compreensão da origem e evolução do Sistema Solar (Fulvio, 2014).

5.1.3 Raman

Fornece informações sobre abundâncias moleculares e composição mineralógica. Vantagens: i) preparo de amostra simples e ii) muito eficiente no estudo de estruturas carbonáceas. Desvantagens: i) exige número considerável de medidas que são relativamente longas; ii) pode ser destrutiva dependendo da potência do laser e do tempo de aquisição e iii) a interpretação dos resultados é trabalhosa.

A espectroscopia Raman se mostrou uma das mais úteis, não só pelos resultados obtidos, mas também pelas possibilidades de aplicações futuras. A quantidade de informações qualitativas que um espectro Raman fornece representa, por si só, uma vantagem da utilização dessa técnica.

Kuebler et al. (2006) apresentaram resultados que fornecem uma calibração para estimar a composição química da olivina a partir da posição de seus dois picos principais no espectro Raman. Como os meteoritos rochosos possuem

composição mineralógica com grande conteúdo de olivina, essa calibração torna-se útil para o estudo deles.

Muitos autores têm utilizado parâmetros obtidos de espectros Raman na investigação do grau de metamorfismo térmico (causado pela exposição à temperatura) do material orgânico contido na matriz de alguns tipos de meteoritos como uma forma de classificação complementar ao estudo petrográfico (Quirico et al. 2003 e 2005). O grau de metamorfismo térmico é obtido a partir da análise das bandas D e G contidas nos espectros Raman.

A espectroscopia Raman também se mostra útil no estudo de meteoritos que foram submetidos a algum tipo de modificação física ou química. Os resultados da experiência de processamento térmico do Isna mostram alterações significativas na forma das bandas D e G. Essas alterações podem ser monitoradas verificando-se sua relação como o aumento da temperatura.

5.1.4 XRF e PIXE

Ambas as técnicas são baseadas nos mesmos fundamentos físicos (emissão de raios X característicos induzida pela interação com um feixe de fótons ou de partículas carregadas). A diferença fundamental entre elas consiste no agente responsável pela indução da emissão das linhas características. Na técnica XRF a emissão é induzida pela incidência de um feixe de raios X na amostra condensada. Como consequência o espectro resultante não tem fundo de bremsstrahlung (radiação de frenamento emitida por partículas bruscamente aceleradas) e os picos característicos são mais destacados. Entretanto, o anodo do tubo de raios X do equipamento é constituído de molibdênio, cujos fótons após uma colisão elástica são detectados e geram picos no espectro. Assim, se a amostra contém esse elemento, não seria possível identificá-lo por XRF. Já na técnica PIXE a emissão de raios X característicos é induzida pela incidência de partículas carregadas e de alta energia. Se, por um lado, não há geração de efeito Compton, por outro lado existe o problema do espectro de fundo gerado pelo bremsstrahlung, que pode diminuir a sensibilidade para análise de certos elementos.

Os resultados apresentados por cada técnica mostraram pequenas discrepâncias quando comparados. A técnica PIXE mostra a presença de Mg, Al, Cl e K que não foram detectados por XRF. Outro ponto de discordância foi a detecção do elemento vanádio que é observado no espectro XRF enquanto que o espectro PIXE não o apresenta. Não existe um motivo, a priori, para essa discordância visto que o fenômeno físico é o mesmo. Uma possível explicação seria que ao fazer a identificação, o pico Ti_{β} foi erroneamente considerado como vanádio.

As medidas PIXE estão ainda sendo analisadas em colaboração com a GFAA-USP, com o uso de curvas de calibração do Laboratório LAMFI e do Software CLARA e, em breve, estarão disponíveis informações quantitativas sobre os elementos detectados.

As demais amostras foram somente analisadas por PIXE, logo a comparação PIXE/XRF não pôde ser feita. Entretanto, vale ressaltar que os resultados obtidos por PIXE para todas as amostras concordam com os dados de literatura.

5.1.5 XRD

A técnica XRD fornece informações sobre a composição mineralógica e sobre a estrutura cristalina. Seu ponto forte é a análise quantitativa, embora o tempo de aquisição seja longo.

Mostrou-se uma excelente técnica para análise de meteoritos por ser não destrutiva, não exigir preparo de amostras e por ser quantitativa. Fornece a identificação das fases cristalinas majoritárias e a quantidade de cada mineral a elas correspondente. Como informação adicional, fornece a diferença entre o difratograma e o ajuste, que pode ser usada na identificação qualitativa de algum mineral a mais. Os resultados mostraram grande quantidade de forsterita e quantidades inferiores de troilita, que segundo Clarke et al. (1979) é a composição dominante dos côneos do Allende indicando que a amostra utilizada nas medidas é composta majoritariamente por eles. Isso pode ter ocorrido porque, possivelmente, durante o corte a matriz (composta por grãos finos) foi pulverizada enquanto os côneos permaneceram íntegros. Esse tipo de análise será mais

informativo se for feito algum tipo de separação dos constituintes majoritário (matriz, côndrulos e inclusões). Essa separação é possível por meio de microscopia óptica. Assim, a análise repetida para cada parte fornece mais informações sobre a composição mineralógica.

5.2 Discussão sobre o processamento térmico

O experimento do processamento térmico mostrou-se promissor. As modificações encontradas sugerem que o meteorito Isna não sofreu aquecimento térmico no espaço tão alto quanto o deste experimento.

O efeito do aquecimento nas estruturas silicáticas já foram bem demonstradas no capítulo 4. Na análise por PDMS, as estruturas silicáticas observadas nos espectros do Isna não processado foram totalmente eliminadas nos espectros do Isna processado.

Na análise por FTIR, as diferenças entre o Isna antes e após o processamento são nítidas. A separação das partes mais refratárias e mais voláteis é um bom caminho para estudo de meteoritos. Além disso, estudar o efeito que o aumento da temperatura provoca na estrutura de um meteorito é de interesse em astrofísica.

Na análise por espectroscopia Raman, as alterações causadas pelo aumento da temperatura sobre a estrutura carbonácea foram observadas. Os primeiros resultados concordam com o proposto por Quirico et al. (2003). A razão I_D/I_G sofreu um leve aumento de ~ 4% após o tratamento térmico, indicando que a exposição a temperatura (aumento do grau de maturação térmica) fez aumentar o grau de desordem do material orgânico.

5.3 Protocolo de análise de meteoritos

Com base nos resultados disponíveis em literatura e nas análises apresentadas neste trabalho propõe-se o seguinte protocolo de análise de meteoritos com o objetivo de indicar um caminho na identificação e classificação dos mesmos.

Passos:

1. Inspeccionar o meteorito visualmente e analisá-lo via microscopia óptica. Fazer uma classificação inicial seguindo o esquema (apêndice C) e os critérios exigidos pela Sociedade Meteorítica;
2. Determinar os elementos químicos presentes e suas abundâncias;
3. Determinar a composição mineralógica;
4. Determinar especificidades.

No contexto do protocolo apresentado acima, os seguintes comentários podem ser feitos sobre os resultados deste trabalho.

Passo 1: Esse tipo de inspeção foi feita previamente e esta bem documentado. Não cabe refazê-la nas amostras analisadas.

Passo 2: essa etapa é particularmente importante no caso dos condritos, pois a propriedade principal para sua classificação é a composição química. As técnicas que são comumente empregadas no estudo da composição química de meteoritos são: i) Microsonda Eletrônica, ii) XRF, iii) PIXE e iv) Análise Instrumental por Ativação de Nêutrons (INAA) para elementos traços. PDMS, apesar de ser uma técnica de detecção molecular, pode também fornecer algumas informações sobre composição elementar. Ela determinou a presença de Na (que PIXE e XRF não observaram), Mg e K. Nesse passo a espectroscopia Raman informa se a amostra apresenta algum conteúdo de carbono.

Passo 3: algumas informações sobre a composição mineralógica já são obtidas diretamente no passo 1, como a presença de olivina e alguns outros minerais (Zucolotto et al. 2013). A técnica XRD é utilizada na determinação de

informações precisas como a quantificação das fases cristalinas. A espectroscopia Raman pode ser também empregada para determinação da composição da olivina (% de faialita e de forsterita - $\text{Fe}_2\text{Mg}_2\text{SiO}_4$) e para determinação do grau de grafitização/amorfização do conteúdo de carbono.

Passo 4: uma especificidade importante a ser determinada é a composição isotópica, que pode ser feita por PDMS para alguns elementos. Em geral ICP-MS fornece informações sobre a distribuição isotópica das amostras assim como sobre a presença de elementos traços. O experimento de processamento térmico do Isna pode ser incluído nesse passo.

6 Conclusões e Perspectivas

A presente análise sobre meteoritos foi a primeira feita no Departamento de Física da PUC-Rio. Três meteoritos – Isna, Allende e Zagami – foram estudados com as técnicas analíticas disponíveis no Laboratório do Acelerador Van de Graaff (PDMS, FTIR e Raman) e em outros laboratórios (PIXE, no LAMFI – IFUSP; XRD do DEMa/PUC-Rio e XRF no IF-UERJ). Os resultados das análises apresentados e discutidos nos capítulos 4 e 5 revelam muito de sua estrutura molecular-cristalográfica, provocam questões motivadoras para estudos mais aprofundados e fornecem subsídios metodológicos para a análise de outros meteoritos.

Foram estudados meteoritos já analisados previamente para que se pudesse ter um bom apoio da literatura e verificar concordâncias. O trabalho mostra que não é possível estudar completamente um meteorito utilizando poucas técnicas. Nesse espírito, o protocolo de estudo de meteoritos proposto no capítulo anterior segue uma lógica de investigação que se baseia em iniciar por uma classificação primária, seguida da análise da composição elementar e da estrutura molecular; depois efetuar a análise mineralógica e, por fim, as especificidades como determinações isotópicas e efeitos térmicos. Em termos de determinação da composição elementar, as técnicas XRF e PIXE se mostraram equivalentes. As medidas FTIR têm que ser cuidadosas porque os espectros dos diferentes meteoritos são muitos parecidos e as diferenças se restringem à forma de um único pico de absorção (ligação Si-O); observou-se que os espectros do Allende e do Isna são quase iguais entre si e diferentes do espectro do Zagami.

A interpretação dos resultados obtidos por PDMS é complexa, mas fornece resultados únicos. Em particular, verificou-se que a emissão de agregados iônicos positivos e negativos a partir de meteoritos difere da emissão proveniente de minerais puros. As abundâncias isotópicas relativas de alguns elementos como o Mg, K e Cl foram determinadas. Nenhuma das demais técnicas utilizadas pôde fornecer resultados desse tipo.

Para a análise da composição mineralógica, XRD é fundamental. As análises dos meteoritos Isna e Allende revelaram que são constituídos por duas fases cristalinas majoritárias: olivina (predominantemente forsterite) e trolita.

Raman foi capaz de fornecer informações sobre o grau de ordem estrutural da matéria orgânica, parâmetro importante na determinação do grau de maturidade térmica experimentado pelo meteorito. Os espectros Raman dos condritos carbonáceos Isna e Allende confirmam a ocorrência de olivina e revelam o grau de desordem da matéria orgânica contida em suas matrizes: o Allende tem maior grau de maturidade térmica, possivelmente por ter sido exposto a maiores temperaturas. O espectro Raman do não condrito Zagami mostra a existência de diopsídio.

Os resultados do processamento térmico mostram que a separação entre constituintes mais refratários e mais voláteis é viável e pode ser monitorado por PDMS, FTIR e Raman. As três técnicas evidenciaram que os componentes silicáticos permaneceram no resíduo; resultados do Raman indicam que a desorganização desta fase aumentou.

Perspectivas

- I. Em relação a espectroscopia de absorção, pretende-se adquirir um espectrômetro Near-Vis-UV, faixas espectroscópicas mais adequadas para análise de materiais inorgânicos.
- II. Feixes do acelerador Van de Graaff podem ser usados em simulações sobre o efeito da incidência de raios cósmicos em meteoritos.
- III. Medidas com o espectrômetro PDMS podem ser aprimoradas se feitas com amostras aquecidas por um laser de 3 W recém-adquirido no Laboratório VDG.
- IV. Experimentos de processamento térmico, monitorados por espectroscopia Raman, podem ser continuados com o objetivo de determinar os efeitos da exposição à alta temperatura sobre a estrutura da matéria orgânica contida na matriz de condritos.
- V. Há possibilidade de utilizar outras técnicas deste Laboratório como XPS, MEV, EDS e AFM.

Referências Bibliográficas

ABURAYA, J. H. **Padronização de Análise PIXE de Amostras Sólidas em Alvos Espeços**. Dissertação de Mestrado – Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.

Banco de Espectros. LAMFI-IFUSP. Disponível em: <ftp://hidrogenio.if.usp.br/Espectros>. Acesso me: 03-11-2014.

BARBOSA, L. Minicurso – **Cristalografia e Difração de Raios X**. Rio de Janeiro: Centro Brasileiro de Pesquisas Física – CBPF. (2006) 25 slides. Color.

BARUA, A. G. BORUAH, B. R. BHATTACHARYYA, S. BARUAH, G, D. **Spectroscopic investigation of the Dergaon meteorite with reference to 10 μm and 20 μm bands**. *Pramana Jor. of Phy.* 60: 47-52, 2003.

BECK, P. GARENNE, A. QUIRICO, E. BONAL, L. MONTESHERNANDEZ, G. MOYNIER, F. SCHMITT, B. **Transmission infrared spectra (2–25 μm) of carbonaceous chondrites (CI, CM, CV–CK, CR, C2 ungrouped): Mineralogy, water, and asteroidal processes**. *Icarus*. 229: 263–277, 2013.

BONAL, L. BOUROT-DENISE, M. QUIRICO, E. MONTAGNAC, G. LEWIN, E. **Organic matter and metamorphic history of CO chondrites**. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 71: 1605–1623, 2007.

BONAL, L. QUIRICO, E. BOUROT-DENISE, M. MONTAGNAC, G. **Determination of the petrologic type of CV3 chondrites by Raman spectroscopy of included organic matter**. *Geochi and Cosmochi. Atc.* 70: 1849-1863, 2005.

BRUNETTO, R. LANTZ, C. LEDU, D. BAKLOUTI, D. BARUCCI, M. A. BECK, P. DELAUCHE, L. DIONNET, Z. DUMAS, P. DUPRAT, J. ENGRAND, C. JAMME, F. OUDAYER, P. QUIRICO, E. SANDT, C. DARTOIS, E. **Ion irradiation of Allende meteorite probed by visible, IR, and Raman spectroscopies**. *Icarus*. 237: 278–292, 2014.

CHAVES, L. BROCCHI, E. De SOUZA R. F. **Caracterização de um Concentrado Sulfeto de Cobre com um Teor de Flúor Potencialmente elevado**. Relatório, 2014

CHURAMPI, A. M. C. **Síntese e Caracterização do $\text{In}_{2-x}\text{FexMo}_3\text{O}_{12}$, um Óxido com Baixa Expansão Térmica**. Abril 2014. Dissertação (Mestrado em Engenharia dos Materiais) – Departamento de Engenharia de Materiais e Processos Químicos e Metalúrgicos, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro – PUC-Rio. Rio de Janeiro. 2014.

CLARKE JR, R. S. JAROSEWICH, E. MASON, B. NELEN, J. GOMEZ, M. HYDE, J. R. **The Allende, Mexico, meteorite shower**. Smithsonian contributions to the earth sciences. Nº 5, 1970.

DA SILVA, J. C. J. **Fundamentos da espectrometria de massa com fonte de plasma (ICP-MS)**. Minas Gerais – Universidade Federal de Viçosa – UFV, 2009. 60 slides. Color.

DE CARVALHO, W. P. RIOS, D. C. CONCEIÇÃO, H. ZUCOLOTTI, M. E. D'ORAZIO, M. **O Meteorito Bendegó: história, mineralogia e classificação química**. Rev. Bra. De Geociências. 41: 141-156, 2011.

Dicionário Houaiss da Língua Portuguesa. Editora Objetiva. 2009.

DUARTE, E. S. **Estudo por espectrometria de infravermelho dos efeitos da irradiação de gelos astrofísicos por íons pesados e rápidos**. Julho 2009. Tese (Doutorado em física) - Departamento de física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro – PUC-Rio. Rio de Janeiro, 2009.

FANTUZZI, F. BATISTA, L. ROCHA, A. DA SILEVIRA, E. F. Chemical Physics. 410 (2013) 109.

GUAMÁN C. F. M, **Estudo dos efeitos produzidos no metano sólido por feixes de íons pesados rápidos**. 2013. Tese (Doutorado em física) - Departamento de física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro – PUC-Rio. Rio de Janeiro, 2013.

GUCSIK, A. OTT, U. MAROSITS E. KARCZEMSKA, A. KOZANECKI, M. SZURGOT M. **Micro-Raman study of nanodiamonds from Allende meteorite**. Organic Matter in Space. 251, 2008.

HUILLCA, C. A. L. **Estudo Experimental do Comportamento Geomecânico do Travertino**. Dissertação (Engenharia Civil) – Departamento de Engenharia Civil, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro – PUC-Rio. Rio de Janeiro. 2014.

HUTCHISON, R. **Meteorites: a petrologic, chemical and isotopic synthesis**. 2ª Ed. Cambridge planetary science series. 506 páginas, 2004.

HUTCHINSON, I. B. PARNELL, P. EDWARDS, H. G. M. JEHLICKA, J. MARSHALL, C. P. HARRIS, L. V. INGLEBY, R. **Potential for analysis of carbonaceous matter on Mars using Raman spectroscopy**. Planetary and Space Science, 2014.

JAROSEWICH, E. **Chemical Analyses of ten Stony Meteorites**. Geochemical and Cosmochemical Acta Vol 30. P 1267 a 1265. Junho de 1966.

KAHN, E. **Difração de Raios X**. Disponível em: ciul.ul.pt/~luisa/PLDTR/DIFRACCAO.pdf. Acesso em: 31 de janeiro de 2015.

KARCZEMSKA, A. KOZANECKI, M. SZURGOT, M. SOKOŁOWSKA, A. MITURA, S. **Raman spectroscopy studies of meteoritic Diamonds**. *Diamond and Related Materials*. 16: 781–783, 2007.

KLEIN, C. DUTROW, B. **Manual de ciência do minerais**; tradução e revisão técnica: Rualdo Menegat – 23. Ed. – Porto Alegre: Bookman, 2012.

KROT A.N., KEIL K. GOODRICH C.A., SCOTT R.D., WEISSBERG N.K. **Classification of meteorites**. In: A.M. Davis (ed.) *Meteorites, comets and planets, Treatise on Geochemistry*. Elsevier, 1:83-128, 2005.

KUEBLER, K. E. JOLLIFF, B. WANG, A. HASKIN, L. A. **Extracting olivine (Fo–Fa) compositions from Raman spectral peak positions**. *Geo. et Cosmo. Act.* 70: 6201–6222, 2006.

KWIECINSKA, B. SUÁREZ-RUIZ, I. PALUSZKIEWICZ, C. RODRIQUES, S. **Raman spectroscopy of selected carbonaceous samples**. *Int. Jou. Of Coal Geology*. 84: 206-212, 2010.

LANGLINAY, T.. **Effets de l’irradiation par des ions lourds multichargés sur des cristaux et des glaces d’intérêt astrophysique.**
Thèse de doctorat - Université de Caen Basse-Normandie, Ecole doctorale SIMEM. Novembro de 2014.

LARKIN, P. J. **IR and Raman spectroscopy: Principles and Spectral Interpretation**. Elsevier. 2011.

LIDE, D. R. **Handbook of Chemistry and Physics**. CRC Press Ed. 76. 1995 – 1996.

MARVIN, U. B. **Ernst Florens Friedrich Chladni (1756-1827) and the Origins of Modern Meteorite Research**. *Meteoritics and Planetary Science*. 31: 545-588, 1996.

MASON, B. GRANHAM, A. L. **Minor and trace elements in meteoritical mineral**. *Smithsonian contributions to the earth sciences*. Nº 3, 1970.

MENDOZA, C. A. D. **Incorporação de Fósforo em Nanotubos de Carbono de Parede Simples produzidos por CVD em Alto Vácuo**. Dissertação (Física) – Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro – PUC-Rio. Rio de Janeiro. 2014.

Meteoritical Bulletin. Iniciativa: The Meteoritical Society. Disponível em: <<http://www.lpi.usra.edu/meteor/metbull.php>> Acesso: 24 de Fev. de 2015.

METHOT, R. L. JAROSEWICH, E. deGASPARIS, A. A. AL-FAR D. M. **Mineralogy, Petrology and Chemistry of the Isna (C3) Meteorite**. *Meteoritics*. 10, Nº 2. 1975.

MEYER, C. **Zagami: Enriched Basaltic Shergottite, 18 kg**. *Martian Meteorite Compendium*. 2012.

MORLOK, A. LISSE, C. M. MASON, A. B. BULLOCK, E. S. GRADY, M. M. **MIR-infrared spectroscopy of componentes in chondrites: Search for processed materials in young Solar Systems and comets.** *Icarus*. 231: 338-355, 2013.

NEULAND, M. B. MEYER, S. MEZGER, K. RIEDO, A. TULEJ, M. WURZ, P. **Probing the Allende meteorite with a miniature laser-ablation mass analyser for space application.** *Planetary and Space Science*, 2014.

NEVES, M. E. S. **Os Meteoritos e a Formação do Sistema Solar.** Monografia (Graduação em Astronomia) – Departamento de Astronomia, Observatório do Valongo. Universidade Federal do Rio de Janeiro. UFRJ. Rio de Janeiro. 1997.

PALOMBA, E. ROTUNDI, A. COLANGELI, L. **Infrared micro-spectroscopy of the martian meteorite Zagami: Extraction of individual mineral phase spectra.** *Icarus*. 182: 68-79, 2006.

PATEL, B. H. PERCIVALLE, C. RITSON, D. J. DUFFY, C. D. SUTHERLAND, J. D. **Common Origins Of RNA, Protein And Lipid Precursors In A Cyabosulfidic Protometabolism.** *Nature Chemistry* 7, 301–307 (2015).

PATTERSON, C. **Age of meteorites and the Earth.** *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1956, Vol. 10, 230-257.

PINHO, A. G. MONTENEGRO, E. C. BARROS LEITE, C. V. BARTISTA, G.B. PASCHOA, A.S. **Potencialidades e Possíveis Aplicações de um novo Método Analítico (PIXE).** *An. Acad. Brasil.*(1979) 51.

PONCIANO, C. R. **Desenvolvimento de um espectrômetro de massa por tempo de voo e MALDI. Aplicação de PDMS em compostos não voláteis.** Dezembro de 1996. Tese (Doutorado em química) – Departamento de química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro – PUC-Rio. Rio de Janeiro, 1996.

PUCHETA, F. N. **Estudo petrográfico, metalográfico e geoquímico dos meteoritos Bocaiuva e João Pinheiro.** Dissertação (Mestrado em Ciências Naturais) – Departamento de Geologia, Univercidade Federal de Ouro Preto – UFOP. Minas Gerais, 2010.

QUIRICO, E. ORTHOUS-DAUNAY, F. BECK, P. BONAL, L. BRUNETTO, R. DARTOIS, E. PINO, T. MONTAGNAC, G. ROUZAUD, J. ENGRAND, C. DUPRAT, J. **Origin of insoluble organic matter in type 1 and 2 chondrites: New clues, new questions.** *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 136: 80-99, 2014.

QUIRICO, E. RAYNAL, P. BOUROT-DENISE, M. **Metamorphic grade of organic matter in six unequilibrated ordinary chondrites.** *Meteoritics And Planetary Science*. 38: 795-811, 2003.

QURICO, E. BORG, J. RAYNAL, P. MONTAGNAC, G. D'HENDECOURT, L. **A micro-Raman survey of 10 IDPs and 6 carbonaceous chondrites.** *Planetary and Space Science.* 53: 1443–1448, 2005.

REHREN, T. BELGYA, T. JAMBO, A. KÁLI, G. KASZTOVSZKY, Z. KIS, Z. KOVÁCS, I. MARÓTI, B. MARTINÓN-TORRES, M. MINIACI, G. PIGOTT, V. C. RADIVOJEVI, M. ROSTA, L. SZENTMIKLÓSI, L. SZOKEFALVI-NAGY, Z. **5,000 years old Egyptian iron beads made from hammered meteoritic iron.** *Jornal of Archeological Science.* 40: 4785-4792, 2013.

RODRIGUES, A. G. GALZERANI, J. C. Espectroscopias de infravermelho, Raman e de fotoluminescência: potencialidades e complementariedades. *Rev. Bra. De Ensino de Física.* 34, n 4. 2012.

RUBIN, A. E. **Manganiferous orthopyroxene and olivine in the Allende meteorite.** *American Mineralogist.* 69: 880-888, 1984.

RUBIN, A. E. **Mineralogy of meteorite groups.** *Meteoritics and Planetary Science.* 32: 1-247, 1996.

RULL, F. MARTINEZ-FRIAS, J. SANSANO, A. MEDINA, J. EDWARDS, H. G. M. **Comparative micro-Raman study of the Nakhla and Vaca Muerta meteorites.** *J. Raman Spectrosc.* 35: 497–503, 2004.

SAHIJPAL, S. SONI, P. GUPTA, G. **Numerical simulations of the differentiation of accreting planetesimals with ^{26}Al and ^{60}Fe as the heat sources.** *Meteoritics & Planetary Science* 42: 1529–1548, 2007.

SALES, B. M. **Chuvas de Meteoros.** Disponível em: <http://www.observatorio.ufmg.br/dicas07.htm>. Acesso em: 20 Dec. 2014.

SALISBURY, J. W. D'ARIA, D. M. JAROSEWICH, E. **MIRinfrared (2.5-13.5 μm) Reflectance Spectra of Powdered Stony Meteorites.** *Icarus.* 92: 280—297, 1991.

SALVADOR, V. L. **Separação de Efeitos de Sobreposição de Espectros Obtidos por WDXRF Usando o Método de Rietveld.** Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. São Paulo. 2005.

SANDEFORD, S. A. **Infrared Transmission Spectra from 2.5 to 25 μm of Various Meteorites Classes.** *Icarus.* 60: 115-126. 1984.

SANDEFORD, S. A. MILAM, S. N. NUEVO, M. JENNISKENS, P. SHADDAD, M. H. **The MIR-infrared transmission spectra of multiple stones from the Almahata Sitta meteorite.** *Met. & Plant. Sci.* 1-15. 2010.

STRAZZULLA, G. DOTTO, E. BINZEL, R. BRUNETTO, R. BARUCCI, M. A. BLANCO, A. OROFINO, V. **Spectral alteration of the Meteorite**

Epinal (H5) induced by heavy ion irradiation: a simulation of space weathering effects on near-Earth asteroids. *Icarus*. 174: 31–35, 2004.

TABACNIKS, M. H. **Os Elementos da Materia.** 2005. Tese (Livre Docência em Interações Nucleares) – Instituto de Física , Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.

THOMAS, N. *et al.* **67P/Churyumov-Gerasimenko, a Jupiter Family Comet with a high D/H ration.** *Science* 347, aaa0440 (2015).

TOAPANTA, P. D. I. **Extensão do modelo de traço nuclear para descrever a dessorção iônica. Uma aplicação aos agregados de água.** Agosto 2006. Tese (Doutorado em física) – Departamento de física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro – PUC-Rio. Rio de Janeiro, 2006.

UNSANLAN, O. YILMAZ, A. BOLUKBASI, O. OZTURK, B. ESENOGLU, H. H. ILDIZ, G. O. ORNEK, C. Y. **Micro-Raman, FTIR, SEM-EDX and structural analysis of the Çankkale meteorite.** *Spectrochimica Acta Part A*. 92: 250-255, 2012.

WANG, A. KUEBLER, K. JOLLIFF, B. HASKINS, L. A. **Mineralogy of a Martian meteorite as determined by Raman spectroscopy.** *J. Raman Spectrosc.* 35: 504–514, 2004.

WEBER, I. BOTTGER, U. PAVLOV, S. G. JESSBERGER, E. K. HUBERS, H. **Mineralogical and Raman spectroscopy studies of natural olivines exposed to different planetary environments.** *Planetary and Space Science*, 2014.

WESTPHAL, A. J. *et al.* **Evidence for interstellar origin of seven dust particles collected by the Stardust spacecraft.** *Science*. 345, 786, 2014.

YU-HONG Z. BAO-XING L. FANG-SHU L. and JIE X. **THEORETICAL STUDY OF NEUTRAL AND IONIC Si_nO ($n = 1 - 13$) CLUSTERS.** *International Journal of Modern Physics B* Vol. 23, No. 18 (2009) 3527-3536

YU-HONG, Z. AND BAOXING, L. **First Principles Study on Si_nO ($n = 14 - 18$) and $\text{Si}_{10-m}\text{O}_m$ ($m=1-8$).** *J Theor Comput Sci* 2014, 1:3.

ZUCOLOTTO, M. E. FONSECA, A. C. ANTONELLO, L. L. **Decifrando os meteoritos.** 1ª Ed. Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro, Museu Nacional. 160 p. Série de livros: 52. 2013.

Apêndice A Composição elementar e mineralógica das amostras

O mineral olivina foi frequentemente citado no texto deste trabalho. Abaixo segue uma definição formal desse mineral para ajudar na compreensão do texto.

Olivina – Grupo de quatro silicatos ortorrômbicos de fórmula geral A_2SiO_4 , onde $A = Fe, Mg, Mn$ ou Ni . Compreende forsterita, faialita, liebenbergita e tefroíta. Há uma série isomórfica forsterita-faialita (forsterita, crisólita, hialossiderita, hortonolita, ferrortonolita e faialita). São ortorrômbicos, geralmente granulares, com cor verde-oliva, verde-cinzenta ou marrom, traço branco ou amarelo, transparente a translúcidos. As olivinas ocorrem em rochas máficas e ultramáficas. Já foram encontradas em rochas da Lua e em **meteoritos** (palasitos). Possuem duas variações gemológicas: o peridoto - verde levemente amarelado - e a crisólita - amarelada, amarelo-esverdeada ou amarronzada, mais clara que o primeiro.

A tabela A.1 mostra a composição do mineralógica do meteorito Isna. Os minerais destacados foram citados durante o texto.

Tabela A.1 – Composição mineralógica do meteorito Isna (Methot, 1975).

Nome	Fórmula
<i>Camacita</i>	(Fe,Ni)
<i>Awaruíta</i>	Ni_3Fe
<i>cobre</i>	Cu
<i>Troilita</i>	FeS
<i>Pentlandita</i>	$(Fe,Ni)_9S_8$
<i>Cromita</i>	$FeCr_2O_4$
<i>Espinélio</i>	$MgAl_2O_4$
<i>Hercinita</i>	$FeAl_2O_4$

<i>Perovskita</i>	CaTiO ₃
<i>Olivina</i>	(Mg,Fe) ₂ SiO ₄
<i>Enstatita</i>	MgSiO ₃
<i>Clinoenstatita</i>	MgSiO ₃
<i>Clinoiperstênio</i>	(Mg,Fe)SiO ₈
<i>Diopsídio</i>	CaMgSi ₂ O ₆
<i>Augita (Fassaíta)</i>	Ca(Mg,Al,Ti)(Al,Si) ₂ O ₆
<i>Ferroaugita</i>	Ca(Fe,Mg,Al)(Al,Si) ₂ O ₆
<i>Anortita</i>	CaAl ₂ Si ₂ O ₈
<i>gehlenita</i>	Ca ₂ Al ₂ SiO ₇
<i>Grossulária</i>	Ca ₃ Al ₂ Si ₃ O ₁₂
<i>Nefelina</i>	NaAlSiO ₄
<i>sodalita</i>	Na ₄ Al ₃ Si ₃ O ₁₂ Cl
<i>Cordierita</i>	Mg ₂ Al ₄ Si ₅ O ₁₈

A tabela A.2 apresenta os elementos químicos principais presentes nos três meteoritos estudados.

Tabela A.2 - Composição química elementar, em % de massa, dos constituintes mais abundantes dos meteoritos Isna (a) e Allende (b).

Elemento	Isna	Allende
C	0,19	0,29
O		36,60
Na		0,33
Mg	14,20	14,85
Al	1,44	1,73

Si	15,71	16,00
P	0,09	
K	0,05	0,02
Ca	1,53	1,87
Ti	0,08	0,09
Cr		0,36
Mn	0,18	0,14
Fe	24,83	23,85
Co	0,07	0,06
Ni	1,51	1,39

(a) Methot et al, 1975

(b) Clarke et al, 1979

Apêndice B Espectros de massa de minerais puros

As figuras B.1 e B.2 mostram espectros de massa íons negativos e positivos, respectivamente na região entre 100 a 200 u. A comparação com os espectros de massa dos meteoritos mostra inúmeras diferenças. Destaca-se a ausência do pico correspondente a 184 u.

A figura B.3 mostra os espectros de massa de íons positivos na faixa de 200 a 600 u dos minerais anortita, jadeita e neferlina. A faixa apresentada inclui os intervalos em que se observam os picos que apresenta periodicidade de 28 u (Si) nos espectros de íons positivos dos três meteoritos (figura 4.10). Nitidamente percebe-se que tal periodicidade não se repete no caso dos minerais puros. Uma possível explicação para essa ausência é: clusters do tipo $(\text{Si})_n$ não são observados em espectros PDMS por não formarem íons para serem acelerados. A menos que exista outro material presente na amostra e que após a dessorção forme um íon M^+ . Se esse íon se juntar ao cluster $(\text{Si})_n$ então eles serão acelerados na direção do detector *stop*. Como uma amostra de meteoritos é muito mais complexa que um mineral puro, a possibilidade de existir um elemento ou molécula que forme um íon capaz de servir como “locomotiva” levando o cluster de Si até o detector *stop* é grande.

Vale ainda ressaltar a ausência dos picos que forma a periodicidade de 184 u apresentada na figura 4.15 para o caso dos meteoritos. Ausência possível de explicar com os mesmos argumentos que no caso do $(\text{Si})_n$.

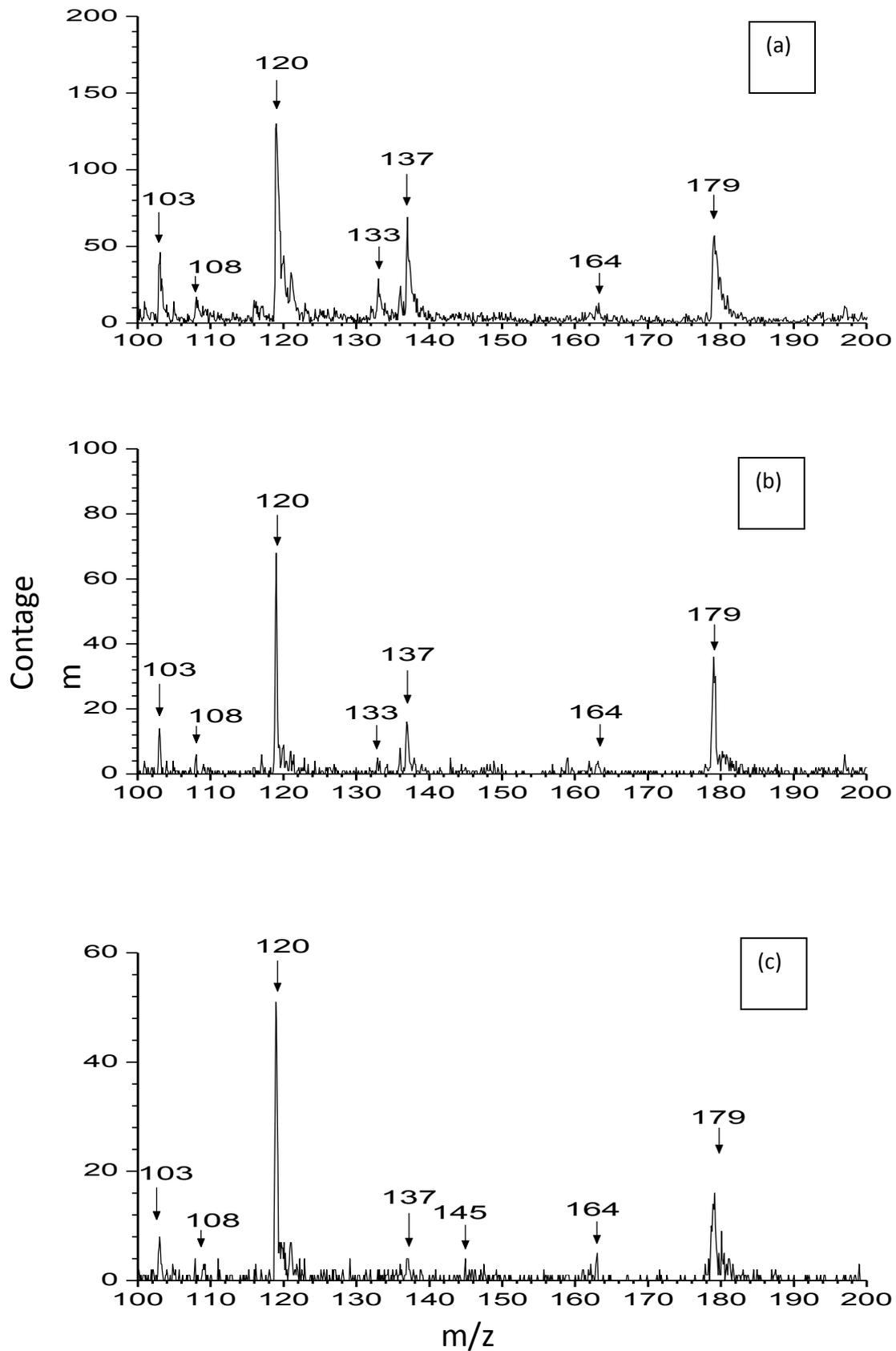


Figura B.1 - Espectros de massa de íons negativos na faixa de 100 a 200 u. (a) anortita; (b) jadeita e (c) neferlina

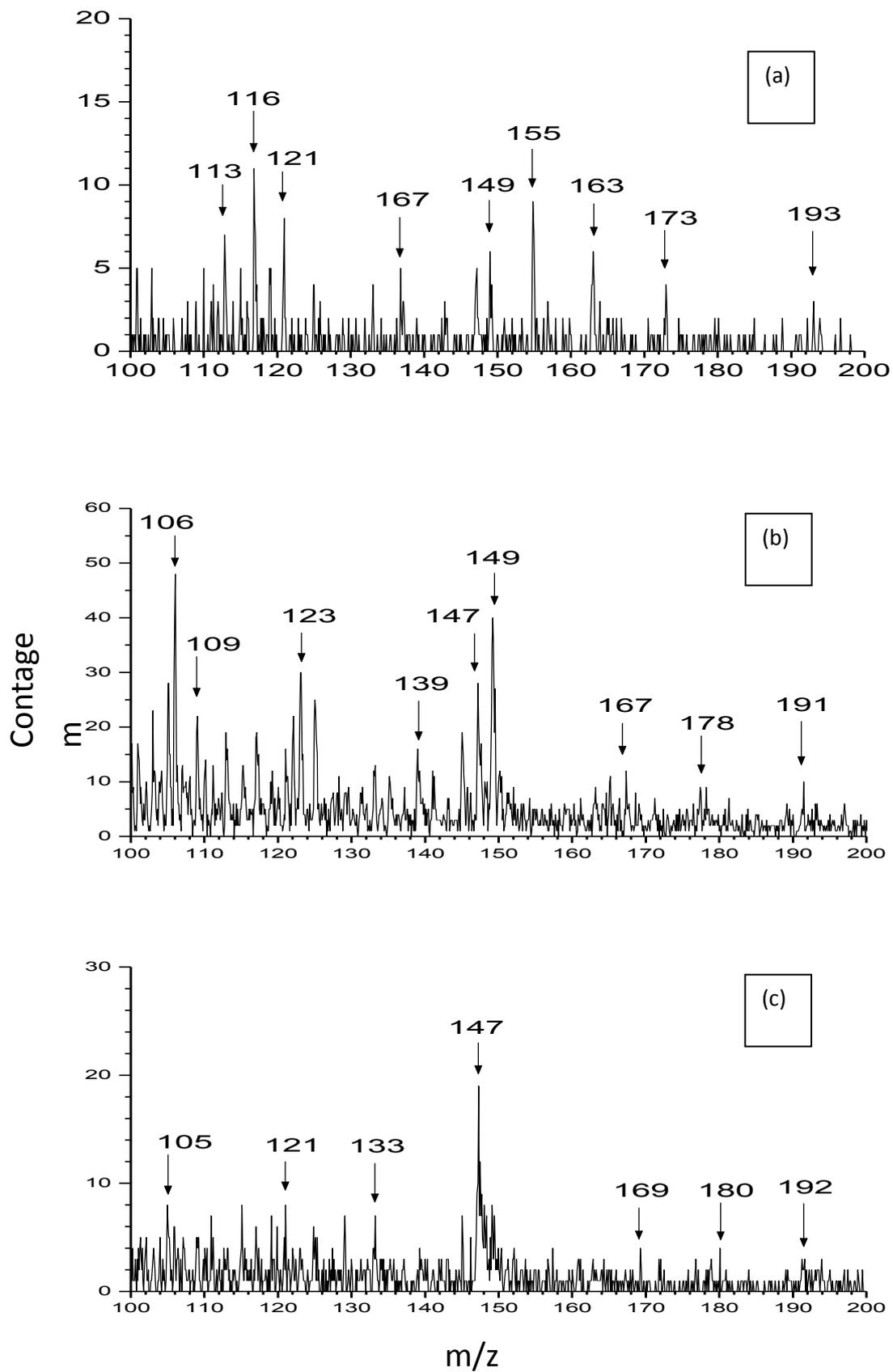


Figura B.2 - Espectros de massa de íons positivos na faixa de 100 a 200 u. (a) anortita; (b) jadeita e (c) neferlina

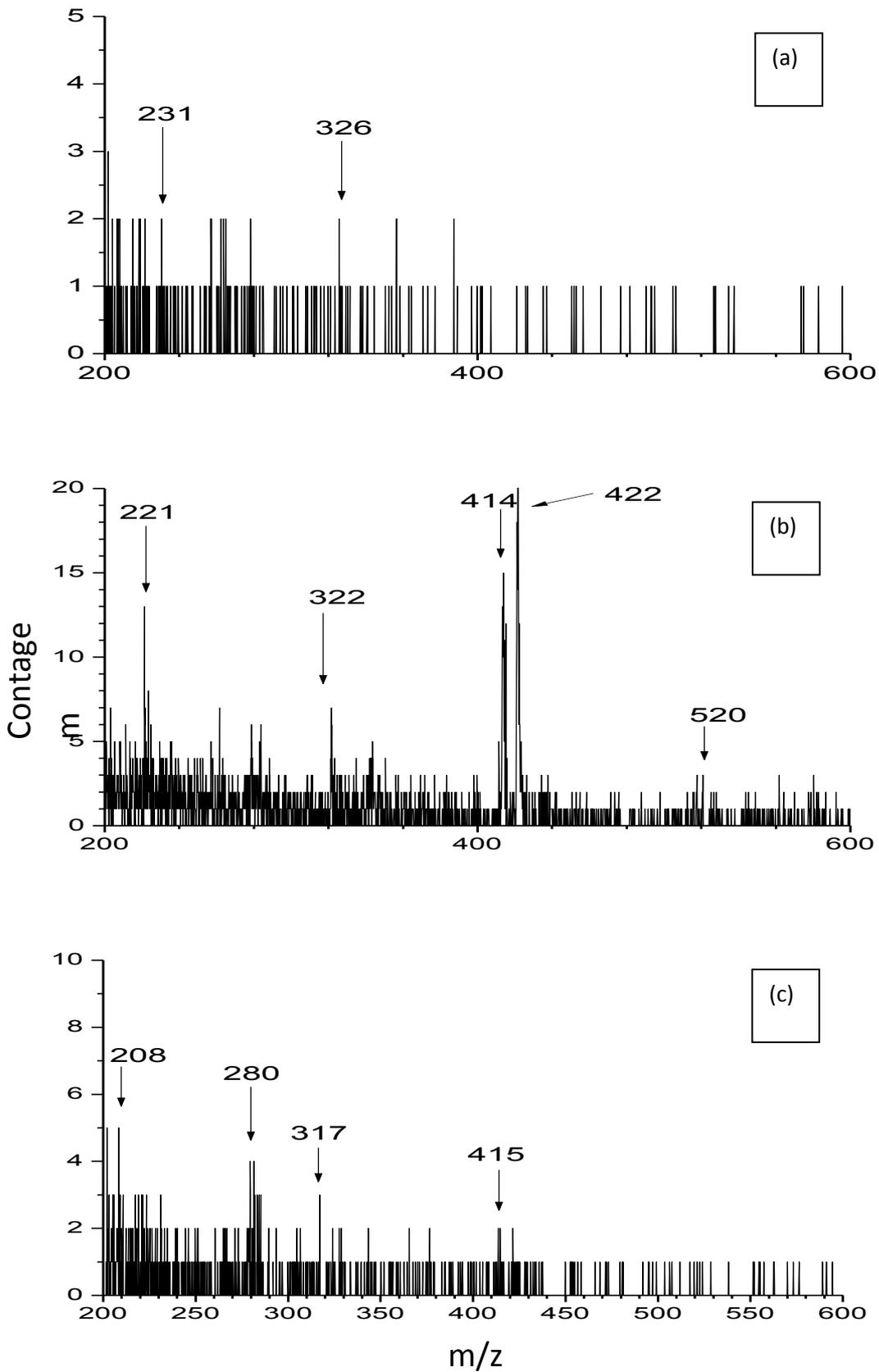


Figura B.3 - Espectros de massa de íons positivos na faixa de 200 a 600 u. (a) anortita; (b) jadeita e (c) nefrelina

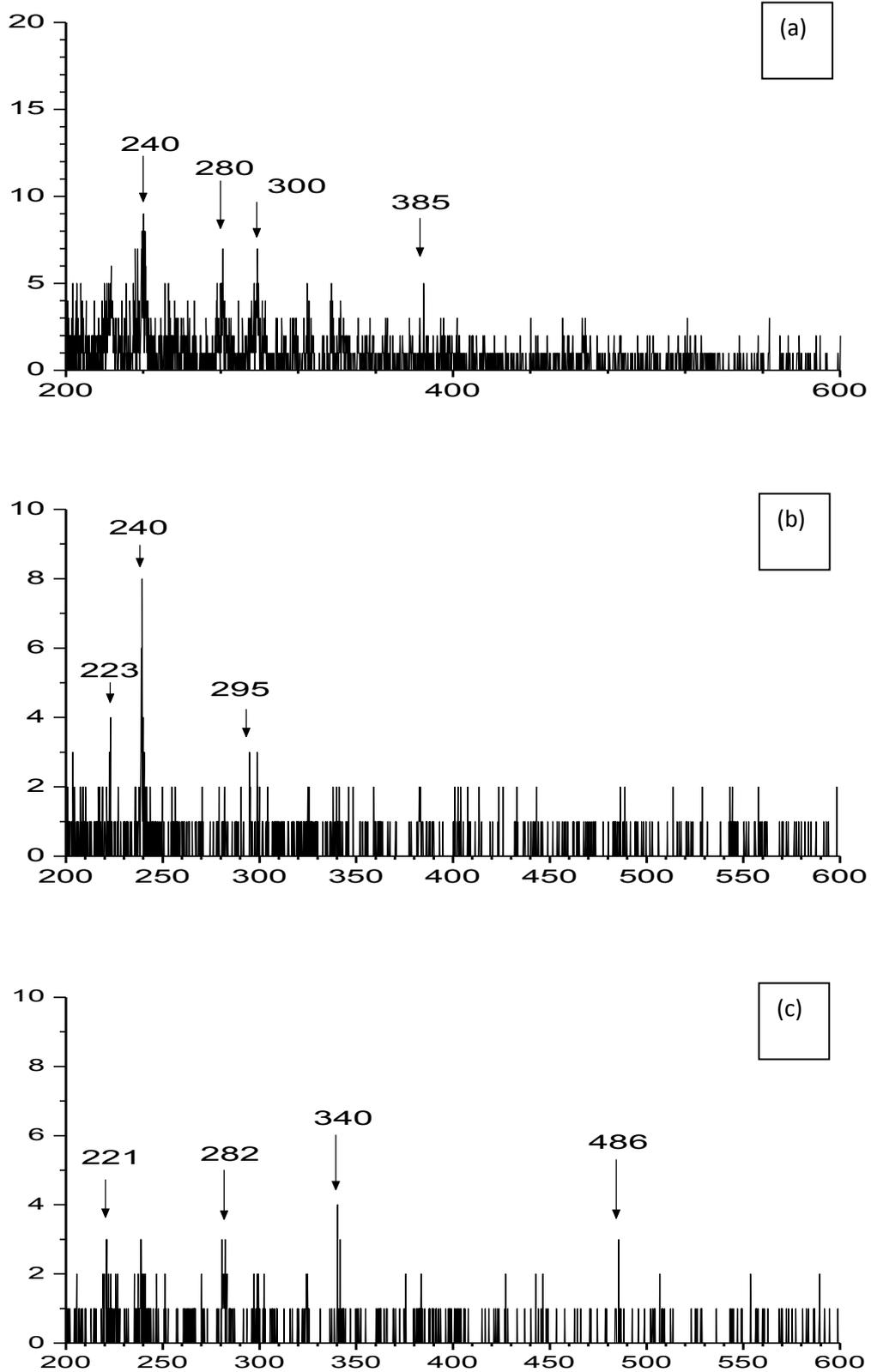


Figura B.4- Espectros de massa de íons negativos na faixa de 200 a 600 u. (a) anortita; (b) jadeita e (c) neferlina

