



Yaima Cires Pérez

**Impactos de micrometeoritos com a superfície da Terra:
simulações mediante ablação por laser**

Dissertação de Mestrado

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

Orientador: Prof. Daniele Fulvio

Rio de Janeiro
Maio de 2017



Yaima Cires Pérez

**Impactos de micrometeoritos com a superfície da Terra:
simulações mediante ablação por laser**

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. Daniele Fulvio

Orientador

Departamento de Física – PUC-Rio

Prof. Tommaso Del Rosso

Departamento de Física – PUC-Rio

Prof. Eduardo Seperuelo Duarte

Instituto Federal de Educação

Prof. Márcio da Silveira Carvalho

Coordenador Setorial do Centro

Técnico Científico – PUC-Rio

Rio de Janeiro, 11 de maio de 2017.

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

Yaima Cires Pérez

Graduou-se em Licenciatura em Física Nuclear pelo Instituto Superior de Tecnologías y Ciencias Aplicadas (InSTEC), La Habana, Cuba (2010). Possui experiência na área de estudo de impacto de micrometeoritos com a superfície da Terra.

Ficha Catalográfica

Cires Pérez, Yaima

Impactos de micrometeoritos com a superfície da Terra: simulações mediante ablação por laser / Yaima Cires Pérez; orientador: Daniele Fulvio. – 2017.

110 f. : il. color. ; 30 cm

Dissertação (mestrado)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Física, 2017.

Inclui bibliografia

1. Física – Teses. 2. Micrometeoritos. 3. Silicatos. 4. Ablação por laser. 5. Perfilometria. 6. Espectroscopia Raman. I. Fulvio, Daniele. II. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Física. III. Título.

CDD: 530

Agradecimentos

Ao professor Daniele Fulvio por toda a dedicação e paciência durante a orientação do trabalho.

À Cassia, com um carinho especial por toda sua dedicação e por sus valiosas sugestões durante toda a confecção do trabalho.

Ao professor Enio Frota da Silveira por suas valiosas sugestões para o aperfeiçoamento do trabalho.

Ao professor Tommaso Del Rosso pela ajuda para a realização dos experimentos de ablação por Laser.

Ao professor Victor Carozo por me ajudar com os análises dos espectros Raman.

Aos técnicos e funcionários do Laboratório Van de Graaff por me ajudarem sempre que for necessário.

Ao Laboratório de Optoeletrônica Molecular (LOEM), em especial ao professor Marco Cremona.

Ao Laboratório de Revestimentos Protetores e Materiais Nanoestruturados. Em especial aos professores Marcelo Eduardo e Fernando Lázaro.

Aos amigos da pós-graduação, em particular a Eric Cardona, Cíntia Pires e Jean Michel por me ajudarem sempre que eu precisei.

Ao aluno da graduação Leonardo Fuks Maron por sua valiosa ajuda no processamento de imagens de perfilometria.

Aos professores do Departamento de Física.

Ao CNPq e à CAPES pelo apoio financeiro para o desenvolvimento do trabalho.

A minha família porque sem seu apoio eu não teria chegado até aqui, em especial a meu Pai, Mãe e Irmãos.

A meu amado esposo, que sempre me apoiou e me deu forças para chegar até o final.

A minhas queridas amigas Laura Melissa e Laura Ximena por estarem sempre comigo até nos momentos mais difíceis.

Resumo

Cires Pérez, Yaima; Fulvio, Daniele (Orientador). **Impactos de micrometeoritos com a superfície da Terra: simulações mediante ablação por laser.** Rio de Janeiro, 2017. 110p. Dissertação de Mestrado-Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

O espaço interplanetário contém partículas de “poeira cósmica” originárias do meio interestelar ou que são produtos da erosão de Asteróides, Meteoróides e Cometas. As partículas que chegam à superfície da Terra são chamadas de micrometeoritos. Os micrometeoritos participam dos processos de erosão da superfície terrestre e, por isso, são estudados para se ter uma melhor compreensão da evolução do nosso planeta e do Sistema Solar. Um novo programa de pesquisa iniciado em 2016 no Departamento de Física da PUC-Rio tem os objetivos de 1) desenvolver um meio experimental para simular os impactos de micrometeoritos com a superfície terrestre e 2) analisar, as mudanças físico-químicas causadas pelos impactos nos minerais terrestres. A fim de simular o impacto dos micrometeoritos, empregou-se a técnica de Ablação por Laser, o que permitiu fazer deposições a taxas controladas de energia em áreas determinadas das amostras. Para este trabalho foram escolhidas amostras dos silicatos mais abundantes encontrados na crosta terrestre, como jadeíta, quartzo e feldspato. A ablação dos silicatos foi efetuada em dois meios: amostra no ar ou amostra em H₂O. A principal técnica analítica utilizada foi a espectroscopia Raman. Complementarmente foram utilizadas a microscopia óptica e a perfilometria. Um total de cerca 500 espectros Raman foram obtidos, e várias bandas para cada amostra nos dois meios, antes e depois da ablação, foram analisadas estatisticamente. A análise energética e morfológica dos impactos por laser mostrou que a técnica de ablação por laser é razoavelmente boa para simular os impactos dos micrometeoritos com a crosta terrestre. A análise dos espectros Raman mostrou que depois da ablação, tanto no ar como em H₂O deionizada, os três silicatos apresentaram modificações na intensidade, na largura e na posição do centro de várias das suas bandas principais. Constatou-se que, quando há modificações, o comportamento é o mesmo para todos os silicatos: deslocamento dos centros das bandas para números de onda menores. Os resultados da análise por

espectroscopia Raman são encorajantes para a utilização desta técnica na caracterização e interpretação das mudanças espectrais e estruturais na superfície terrestre depois do impacto de micrometeoritos. Este trabalho, no melhor do nosso conhecimento, nunca foi feito. A perspectiva é dar continuidade a esta linha de pesquisa, aumentando o número de experimentos de ablação por laser e estendendo a análise das amostras irradiadas a outras técnicas de caracterização complementares a espectroscopia Raman (espectroscopia UV-Vis-NIR, FTIR,). Além disso, numa fase futura de estudo, serão estudadas amostras mais complexas, onde material orgânico será adicionado aos silicatos já estudados.

Palavras - chave

Micrometeoritos; silicatos; ablação por laser; perfilometria; espectroscopia Raman.

Abstract

Cires Pérez, Yaima; Fulvio, Daniele (Advisor). **Impacts of micrometeorites with the Earth's surface: simulations by laser ablation.** Rio de Janeiro, 2017. 110p. Dissertação de Mestrado - Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

The interplanetary space contains particles of "cosmic dust" that come from the interstellar medium, or that are the product of the erosion of Asteroids, Meteoroids and Comets. The particles that reach the Earth's surface are called micrometeorites. Micrometeorites participate in the erosion processes of the Earth's surface and, therefore, are studied in order to have a better understanding of the evolution of our planet and the Solar System. A new research program was initiated in 2016 in the Department of Physics of PUC-Rio with the objectives of 1) finding an experimental means to simulate the impacts of micrometeorites with the terrestrial surface, and 2) analyzing the physical-chemical changes caused by the impacts on terrestrial minerals. In order to simulate the impact of micrometeorites the Laser Ablation technique was employed, which allowed us to make energy depositions at controlled rates in certain areas of the samples. For this work, we chose samples of the most abundant silicates found in the earth's crust, such as jadeite, quartz and feldspar. The ablation of the silicates was carried out in two medium: the sample in air, and the sample in H₂O. The main analytical technique used was Raman spectroscopy. In addition, optical microscopy and profilometry were used. About 500 Raman spectra were obtained, and several bands for each sample and in each medium, before and after ablation, were statistically analyzed. The energetic and morphological analysis of the laser impacts showed that the technique of laser ablation is reasonably good to simulate the impacts of micrometeorites with the terrestrial crust. The analysis of the Raman spectra showed that after the ablation, in air as well as in deionized H₂O, all three silicates presented modifications in the intensity, width and position of the center of several of their main bands. It was found that, when there were modifications, the behavior was the same for all silicates: a shift of the center of de bands to smaller wavelengths. The results of the analysis by Raman spectroscopy are encouraging to use this technique in the characterization and interpretation of the spectral and structural changes in the terrestrial surface after the impact of micrometeorites. This work, to the best of our knowledge, has

never been done before. Its perspective is to give continuity to this line of research, incrementing the amount of experiments by laser ablation and extending the analysis of the irradiated samples to other characterization techniques that complement Raman spectroscopy (UV-Vis-NIR spectroscopy, FTIR, ...). Also, in future studies, more complex samples will be studied, where organic material will be added to the already studied silicates.

Keywords

Micrometeorites; silicates; laser ablation; profilometry; Raman spectroscopy.

Sumário

1. Introdução.....	19
1.1 Conexão entre asteroides, asteroides próximos da Terra e meteoritos	23
1.2 Taxonomia de asteroides e classificação de meteoritos.....	25
2. Impactos dos meteoritos e micrometeoritos.....	30
2.1 Ablação por Laser: simulação dos impactos dos micrometeoritos	35
3. Amostras utilizadas	37
3.1 Jadeíta	38
3.2 Quartzo.....	39
3.3 Feldspato	40
4. Preparo de Amostras e Técnicas Experimentais	42
4.1 Preparo de Amostras e Metodologia	42
4.2 Técnicas Experimentais	43
4.2.1 Ablação por Laser.....	43
4.2.2 Perfilometria	46
4.2.3 Espectroscopia Raman.....	48
4.2.4 Raman Confocal	52
5. Resultados experimentais e discussão	54
5.1 Análises das crateras por Perfilometria	54
5.1.1 Exemplos da Análise das amostras por Perfilometria	56
5.2 Análises das amostras por Espectroscopia Raman	62
5.3 Análise das alterações dos espectros Raman provocadas pelas ablações.....	73

6. Conclusões e Perspectivas.....	94
6.1 Conclusões	94
6.2 Perspectivas futuras.....	95
7. Referências bibliográficas	97
Apêndice A.....	100
Apêndice B.....	104

Lista de figuras

Figura 1.1 – Camadas da Terra (http://www.igme.es/).....	21
Figura 1.2 – Classes taxonômicas definidas por Tholen no ano 1984 a partir das cores espectrofotométricos (Zellner et. al, 1985). As classes taxonômicas E, M e P só são diferenciadas com informação sobre albedo	26
Figura 1.3 – Extensão das classes taxonômicas de Tholen feita por Bus & Binzel (2002a, 2002b). 26 grupos e subgrupos foram definidos.....	27
Figura 2.1 – Interação de um meteoróide com a atmosfera terrestre. Etapas: (1) Pré-aquecimento; (2) Ablação; (3) Obscuridade (dark flight); (4) impacto com a superfície terrestre (Ceplecha et. al, 1998)	31
Figura 2.2 – Valores máximos de velocidade de entrada de micrometeoritos que podem sobreviver ao interagir com a atmosfera terrestre. r_{in} (μm) apresenta o raio inicial de entrada dos μMET ; $Z_{in}^{(0)}$ é o ângulo de incidência dos μMET ; $\rho_{\mu\text{MET}}(\text{g}/\text{cm}^3)$ é a densidade dos μMET (G. Briani et. al, 2013)	33
Figura 2.3 – Evolução dos micrometeoritos assumindo o $r_{in}=50 \mu\text{m}$, $Z_{in}=45^\circ$ e $\rho_{\mu\text{MET}}= 3 \text{ g}/\text{cm}^3$ (G. Briani et. al, 2013)	34
Figura 2.4 – Faixa de fluências em função das velocidades para micrometeoritos de massa entre 10^{-9} kg e 10^{-6} kg . As duas linhas pretas contínuas entre 67 e $184 \text{ J}/\text{cm}^2$ representam os valores de fluências atingidas com o laser utilizado neste trabalho. A linha vermelha apresenta o valor mínimo de fluência (= $102 \text{ J}/\text{cm}^2$) para a qual foi observada a formação de crateras.	36
Figura 3.1 – Distribuição relativa dos minerais na crosta terrestre.	37
Figura 3.2 – Mineral Jade	38

Figura 3.3 – Mineral Quartzo.....	39
Figura 3.4 – Mineral Feldspato	41
Figura 4.1 – Esquema simplificado do laser Nd: YAG-BIG SKY LASER da QUANTEL usado nos experimentos.....	44
Figura 4.2 – Fotografia da Pluma de ablação. Fonte: (http://physics.aalto.fi/en/groups/nanospin/facilities/pulsed_laser_deposition/) (10/04/2017)	45
Figura 4.3 – Perfilômetro DEKTAK 3 do Laboratório Van de Graaff	47
Figura 4.4 – Representação esquemática dos processos de espalhamento Rayleigh, Raman Stokes e Raman Anti-Stokes.....	51
Figura 4.5 – Fotografia do espectrômetro Raman da NT-MDT de configuração Upright utilizado para as medições de espectroscopia Raman desta dissertação	53
Figura 5.1 – Medição do diâmetro e profundidade para crateras simples e complexas de Meteoritos.....	55
Figura 5.2 – Imagem computacional da cratera na amostra de Jadeíta pós ablação no ar	57
Figura 5.3 – Imagem computacional da cratera na amostra de Jadeíta pós ablação no ar	57
Figura 5.4 – Imagem computacional da cratera na amostra de Jadeíta pós ablação em H ₂ O deionizada	58
Figura 5.5 – Imagem computacional da cratera na amostra de Jadeíta pós ablação em H ₂ O deionizada	58
Figura 5.6 – Imagem computacional da cratera na amostra de Quartzo pós ablação no ar	59
Figura 5.7 – Imagem computacional da cratera na amostra de Quartzo pós ablação em H ₂ O deionizada	59

Figura 5.8 – Imagem computacional da cratera na amostra de Feldspato pós ablação no ar	60
Figura 5.9 – Imagem computacional da cratera na amostra de Feldspato pós ablação no ar	60
Figura 5.10 – Imagem computacional da cratera na amostra de Feldspato pós ablação em H ₂ O deionizada	61
Figura 5.11 – Imagem computacional da cratera na amostra de Feldspato pós ablação em H ₂ O deionizada	61
Figura 5.12 – Espectros Raman da amostra padrão de Si puro utilizada para calibrar o equipamento.....	62
Figura 5.13 – Espectros Raman de jadeíta, quartzo e feldspato, adquiridos até ablação, comparados com o índio puro.....	63
Figura 5.14 – Espectros Raman de jadeíta antes e pós ablação no ar	65
Figura 5.15 – Espectros Raman de jadeíta antes e pós ablação em H ₂ O deionizada.....	66
Figura 5.16 – Espectros Raman de quartzo antes e pós ablação no ar	68
Figura 5.17 – Espectros Raman de quartzo antes e pós ablação em H ₂ O deionizada.....	69
Figura 5.18 – Espectros Raman de feldspato antes e pós ablação no ar.....	71
Figura 5.19 – Espectros Raman de feldspato antes e pós ablação em H ₂ O deionizada.....	72
Figura 5.20 – Distribuição dos centros de bandas de absorção entre 370 cm ⁻¹ e 381 cm ⁻¹ da Jadeíta antes e pós irradiada no ar	75

Figura 5.21 – Distribuição dos centros de bandas de absorção entre 692 cm^{-1} e 704 cm^{-1} da jadeíta antes e pós irradiada no ar	76
Figura 5.22 – Distribuição dos centros de bandas de absorção entre 1020 cm^{-1} e 1048 cm^{-1} para a jadeíta antes e pós irradiada no ar	77
Figura 5.23 – Distribuição dos centros de bandas de absorção entre 352 cm^{-1} e 392 cm^{-1} da jadeíta antes e pós irradiada em H_2O deionizada	78
Figura 5.24 – Distribuição dos centros de bandas de absorção entre 676 cm^{-1} e 712 cm^{-1} da jadeíta antes e pós irradiada em H_2O deionizada	79
Figura 5.25 – Distribuição dos centros de bandas de absorção entre 1020 cm^{-1} e 1052 cm^{-1} da jadeíta antes e pós irradiada em H_2O deionizada	79
Figura 5.26 – Distribuição dos centros de bandas de absorção entre 200 cm^{-1} e 210 cm^{-1} do quartzo irradiado no ar.....	81
Figura 5.27 – Distribuição dos centros de bandas de absorção entre 340 cm^{-1} e 380 cm^{-1} e 460 cm^{-1} e 470 cm^{-1} do quartzo irradiado no ar	82
Figura 5.28 – Distribuição dos centros de bandas de absorção entre 200 cm^{-1} e 210 cm^{-1} e 460 cm^{-1} e 470 cm^{-1} do quartzo irradiado em H_2O deionizada	83
Figura 5.29 – Distribuição dos centros de bandas de absorção entre 248 cm^{-1} e 276 cm^{-1} e 448 cm^{-1} e 480 cm^{-1} do feldspato irradiado no ar	85
Figura 5.30 – Distribuição dos centros de bandas de absorção entre 476 cm^{-1} e 486 cm^{-1} e 502 cm^{-1} e 524 cm^{-1} do feldspato irradiado no ar	86

Figura 5.31 – Distribuição dos centros de bandas de absorção entre 248 cm^{-1} e 276 cm^{-1} e 448 cm^{-1} e 480 cm^{-1} do feldspato irradiado no ar	87
Figura 5.32 – Distribuição dos centros de bandas de absorção entre 476 cm^{-1} e 486 cm^{-1} e 502 cm^{-1} e 524 cm^{-1} do feldspato irradiado no ar	88
Figura 5.33 – Distribuição dos centros de bandas de absorção entre 248 cm^{-1} e 276 cm^{-1} e 450 cm^{-1} e 490 cm^{-1} do feldspato irradiado em H_2O deionizada	89
Figura 5.34 – Distribuição dos centros de bandas de absorção entre 460 cm^{-1} e 488 cm^{-1} e 502 cm^{-1} e 524 cm^{-1} do feldspato irradiado em H_2O deionizada	90
Figura 5.35 – Distribuição dos centros de bandas de absorção entre 248 cm^{-1} e 276 cm^{-1} e 450 cm^{-1} e 490 cm^{-1} do feldspato irradiado em H_2O deionizada	91
Figura 5.36 – Distribuição dos centros de bandas de absorção entre 460 cm^{-1} e 488 cm^{-1} e 502 cm^{-1} e 524 cm^{-1} do feldspato irradiado em H_2O deionizada	92
Figura A1 – Representação da estrutura tetraédrica SiO_4 no Quartzo (Akhavan, 2012)	102
Figura B1 – Microscópio Óptico da Zeiss integrado com o programa da Axion Vision	105
Figura B2 – Foto de microscopia óptica da amostra de jadeíta pós ablação laser no ar atmosférico para a fluência de 117 J/cm^2	106
Figura B3 – Foto de microscopia óptica da amostra de jadeíta pós ablação laser em água deionizada para a fluência de 102 J/cm^2	107
Figura B4 – Foto de microscopia óptica da amostra do quartzo pós ablação laser no ar atmosférico para a fluência de 184 J/cm^2	108

Figura B5 – Foto de microscopia óptica da amostra de quartzo pós ablação laser em água deionizada para a fluência de 184 J/cm ²	108
Figura B6 – Foto de microscopia óptica da amostra de feldspato pós ablação laser no ar atmosférico para a fluência de 184 J/cm ²	109
Figura B7 – Foto de microscopia óptica da amostra de feldspato pós ablação laser em água para a fluência de 102 J/cm ²	110

Lista de tabelas

Tabela 1.1 – Mineralogia dos possíveis meteoritos análogos dos tipos taxonômicos dos asteroides.....	29
Tabela 3.1 – Classificação dos silicatos.....	38
Tabela 3.2 – Propriedades físicas e químicas da Jadeíta	39
Tabela 3.3 – Propriedades físicas do Quartzo	40
Tabela 3.4 – Propriedades químicas do Quartzo	40
Tabela 3.5 – Propriedades físicas do Feldspato (veja-se apêndice A para mais detalhes)	41
Tabela 3.6 – Propriedades químicas do Feldspato (veja-se apêndice A para mais detalhes)	41
Tabela 4.1 – Parâmetros utilizados nas simulações com o laser pulsado	43
Tabela 5.1 – Dimensões das crateras produzidas nas amostras de silicatos.....	56
Tabela 5.2 – Dados do tratamento estatístico dos espectros Raman da Jadeíta antes e pós ablação nos dois meios, ar e H ₂ O, em diferentes fluências do laser pulsado.....	80
Tabela 5.3 – Dados do tratamento estatístico dos espectros Raman do quartzo antes e pós irradiação nos dois meios, ar e H ₂ O, apenas uma fluência.....	83

Tabela 5.4 – Dados do tratamento estatístico dos espectros Raman do Feldspato antes e pós ablação nos dois meios, ar e H ₂ O, em diferentes fluências do laser pulsado.....	93
----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----

1. Introdução

Todos os planetas, satélites, pequenos corpos do Sistema Solar (como asteroides e cometas), nasceram em uma fase de agregação de pequenas partículas sólidas as quais, majoritariamente, condensaram da chamada nebulosa solar. Estas partículas se denominam grãos pré-solares, dado que precederam a formação do Sistema Solar. Das colisões e fusões entre grânulos de alguns milímetros originaram corpos maiores: os planetesimais. Por sua vez, a acreção, união e colisões entre estes planetesimais deram origem aos planetas e aos pequenos corpos primitivos. Por isto, a investigação de objetos primitivos é o objetivo de missões espaciais dedicadas como Stardust, Hayabusa 2 e Osiris-Rex (Scott A. Sandford, 2011): espera-se que elas tragam informações sobre a evolução química e mineralógica dos primeiros constituintes do Sistema Solar. Neste contexto, o estudo de meteoritos é de extraordinária importância, pois a sua composição mineralógica e propriedades físicas fornecem informações sobre a origem do Sistema Solar e a evolução do mesmo. Em 2008 foi proposto que tais estudos possam trazer importantes evidências dos processos que teriam ocorrido na região antes da formação do Sistema Solar (Nittler, 2008; Rochette, 2008).

Os meteoritos são fragmentos provenientes de meteoroides¹ que atingem a Terra. De acordo com sua constituição, eles são classificados em três grupos: (1) os de tipo rochosos, que são compostos principalmente de silicatos; (2) os metálicos, compostos de ferro e níquel; (3) os ferro-pétreos, que são compostos principalmente de uma mistura de minerais e ligas metálicas (Cordani, 2000). Devido aos processos de degradação dos meteoroides através de sua passagem pela atmosfera, muitas vezes são coletados apenas partes milimétricas deles quando atingem ao solo terrestre. Partículas com dimensões menores que 1 mm e que conseguem sobreviver aos processos de interação com a atmosfera são conhecidas como micrometeoritos.

¹ - Meteoroides são fragmentos de materiais que vagueiam pelo espaço e que, segundo a Organização Internacional de Meteoros, possuem dimensões significativamente menores que um asteroide e significativamente maiores que um átomo ou molécula.

Autores como (Brownlee, 1981), (Maurette et al. 1998), (Yada et al. 2004) e (Taylor et al. 2000) propuseram que os micrometeoritos constituem a fonte principal de material extraterrestre que chega anualmente à Terra. Há registro na literatura que a quantidade de material extraterrestre que chega à Terra é de 4×10^7 kg/ano para micrometeoritos (Love & Brownlee, 1993) e 5×10^4 kg/ano para meteoritos (Zolensky et al. 2006).

O nosso planeta formou-se há cerca de 4,6 bilhões de anos (<https://www.space.com> > Science & Astronomy). Há bilhões de anos, a Terra primitiva foi bombardeada por restos planetários do Sistema Solar jovem, por meteoritos chegando de cometas ou asteroides e por poeira cósmica (Trigo-Rodríguez, 2010). Algumas teorias que buscam explicar a origem da vida afirmam que ela se originou fora da Terra, em qualquer outro lugar do universo, e que foi trazida para Terra por meio dos cometas, asteroides e poeira cósmica. Nesta hipótese, temos evidências que vários meteoritos contêm matéria orgânica prebiótica (Trigo-Rodríguez, 2010). Além disso, várias moléculas orgânicas já foram encontradas também nas zonas do Sistema Solar exterior (<http://www.astro-mia.com.htm>). Outras teorias afirmam que a vida se originou aqui mesmo na Terra, mas, de novo, com contribuição fundamental do bombardeio de meteoritos para o seu desenvolvimento (Trigo-Rodríguez, 2010). Nos últimos 10 anos, a contribuição da formamida na química da vida tem sido extensivamente pesquisada (Saladino et al, 2007, 2009, 2012). Esta molécula tem sido detectada no cometa de longo período Hale-Bopp e tentativamente na fase sólida em grãos ao redor do objeto estelar jovem W33A. (Saladino, 2012) mostraram em recentes experimentos que a formamida pode atuar como um precursor químico a partir do qual estruturas moleculares mais complexas podem crescer.

Neste contexto, em 2016, no Departamento de Física da PUC-Rio surgiu um novo programa de pesquisa (P.I.: Prof. Daniele Fulvio) com o objetivo de simular os impactos de micrometeoritos com a superfície terrestre e estudar os processos físicos envolvidos, assim como as mudanças físico – químicas causadas pelo impactos na crosta terrestre. Até onde sabemos, este tipo de simulação nunca foi feita. As principais motivações deste programa de pesquisa no médio/longo prazo são:

- Desenvolver um método experimental para simular os impactos de micrometeoritos com a superfície terrestre.
- Analisar as mudanças nas características morfológicas, espectrais e mineralógicas causadas pelos impactos.
- Estudar as implicações astrobiológicas dos impactos de meteoritos e micrometeoritos com a superfície terrestre: os impactos podem explicar a evolução das moléculas, de simples para complexas e, eventualmente, até moléculas prebióticas?

Os objetivos específicos desta dissertação de Mestrado são: i) examinar se a ablação por laser é um processo físico adequado para simular os impactos de micrometeoritos com a superfície terrestre; ii) testar se a técnica de espectroscopia Raman é boa para analisar e interpretar os efeitos dos impactos de micrometeoritos com a superfície terrestre.

A crosta terrestre é a camada mais externa do planeta Terra, ela é dividida em oceânica e continental (figura 1.1).

Camadas da Terra

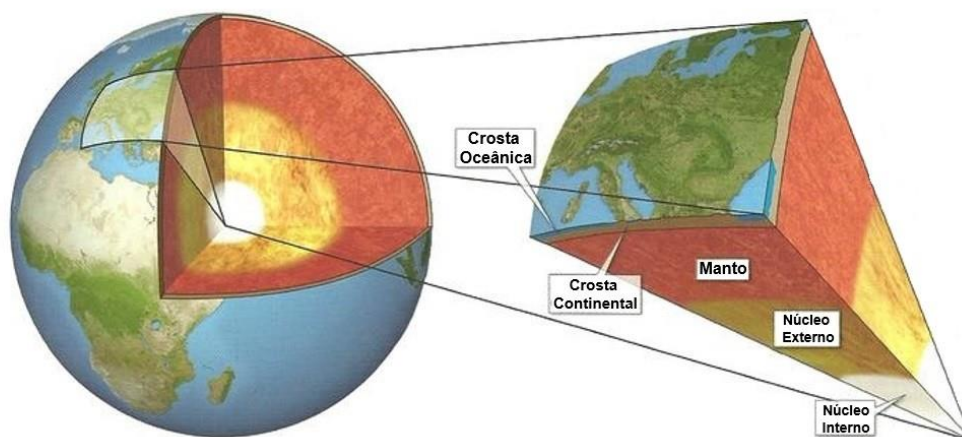


FIGURA 1.1 – Camadas da Terra (<http://www.igme.es/>).

A crosta oceânica é a designação dada à camada da litosfera terrestre, com características de composição, espessura e densidade diferenciadas, que constitui o fundo das bacias oceânicas. A crosta continental é a camada de rochas sedimentares e metamórficas que forma os continentes e as zonas de baixa profundidade junto às suas costas, conhecidas como plataformas continentais. Com base em suas composições, a crosta é novamente dividida em dois tipos, a crosta inferior, composta majoritariamente por basalto, com predomínio dos minerais silício e magnésio e a crosta superior, composta por rochas sedimentarias, granitos e outros tipos de rochas, os minerais predominantes são o silício e o alumínio. A crosta oceânica é mais densa que a crosta continental e é composta principalmente de basalto.

Para simular os impactos, a técnica experimental usada foi a ablação por laser. Como alvos foram utilizados minerais tais como jadeíta, quartzo e feldspato, correspondentes aos silicatos mais abundantes da crosta terrestre. As amostras foram analisadas em dois meios diferentes, ar e água deionizada. A irradiação por laser foi feita por várias taxas de deposição de energia; o valor mínimo de fluência utilizado foi de cerca 67 J/cm^2 e o valor máximo foi de cerca 184 J/cm^2 . As crateras resultantes da ablação foram analisadas por microscopia óptica e por espectroscopia Raman.

A presente dissertação está dividida em seis capítulos. Na sequência, o Capítulo 1 aborda aspectos sobre a conexão entre asteroides e meteoritos, assim como as suas classificações e taxonomias. No Capítulo 2 é descrito como a técnica de ablação por laser é capaz de simular o impacto de micrometeoritos com a crosta terrestre. No capítulo 3 são descritas as amostras utilizadas. No capítulo 4 são apresentados os fundamentos das técnicas utilizadas para a realização e caracterização dos experimentos. No Capítulo 5 são apresentados e comentados os resultados experimentais obtidos. O Capítulo 6 é dedicado às conclusões, perspectivas e sugestões para pesquisas futuras. O Apêndice A é dedicado a explicar aspectos da composição elementar e mineralógica das amostras. O Apêndice B é dedicado a explicar a técnica de Perfilometria utilizada nesta pesquisa.

1.1 Conexão entre asteroides, asteroides próximos da Terra e meteoritos

Nas últimas décadas, o estudo dos asteroides tem aumentado significativamente através dos numerosos programas de pesquisa e de detecção, com o objetivo de compreender a origem e a história evolutiva do nosso planeta e do Sistema Solar. O conhecimento sobre asteroides começou em 1801, com a descoberta do primeiro asteroide: 1 Ceres. Desde então muitos outros asteroides foram descobertos e, atualmente, são centenas de milhares. Os asteroides são objetos que não apresentam atmosfera, orbitam ao redor do Sol e a sua população principal encontra-se no denominado “cinturão principal” (main belt, MB), entre as órbitas de Marte e de Júpiter. Os asteroides de maior interesse para este trabalho de dissertação são aqueles que estão perto da Terra, os chamados “Near- Earth Asteroids (NEAs)”, muitos dos quais têm dimensões acima de dezenas de metros e podem ser os precursores dos micrometeoritos que são encontrados na superfície terrestre. Estudar os NEAs é importante, não somente pela sua proximidade e possibilidades de impacto com o nosso planeta, mas porque as análises das suas propriedades físicas e químicas e de sua composição superficial permitem conhecer melhor as condições iniciais da nebulosa solar. Os NEAs são os precursores mais evidentes dos meteoritos, dado que são os corpos mais próximos ao nosso planeta e mostram características semelhantes a eles. Os meteoritos são de extrema importância para o entendimento dos processos que formaram o Sistema Solar, pois trazem o material mais antigo dele e em sua estrutura contém informações únicas para a compreensão do mesmo. Os espectros de reflexão de asteroides no visível e no infravermelho próximo (VIS/NIR) (0,3-2,5 μm) apresentam bandas de absorção características. Estas bandas de absorção estão também presentes nos espectros dos meteoritos. Por isto, os espectros VIS/NIR têm sido amplamente utilizados para determinar abundâncias mineralógicas e composições de asteroides a partir da comparação com as propriedades espectrais e as características mineralógicas dos meteoritos (Burns et al. 1972; Cloutis et al. 1986; Cloutis et al. 1991).

No final dos anos 1970, os primeiros estudos taxonômicos feitos em grande escala classificaram os asteroides em diferentes grupos por espectros e por cores com o objetivo de agrupá-los por diversidade mineralógica e composição (Bowell et al. 1978; Zellner et al. 1985). Nas décadas posteriores, investigações espectroscópicas de centenas de asteroides foram ampliadas para incluir outros asteroides e resoluções espectrais mais detalhadas (Xu et al. 1995; Burbine & Binzel 2002). Durante este período, as observações de radares terrestres foram também utilizadas para determinar a forma e a rotação dos asteroides. Nas últimas décadas, numerosos programas de pesquisa e detecção de NEAs (Catalina Sky Survey, Spacewatch, NEAT, etc.) foram desenvolvidos e o número de objetos descobertos tem aumentado exponencialmente.

Nos últimos anos, nossa visão sobre asteroides está se diversificando com as evidências que apontam que estes corpos têm superfícies complexas, do ponto de vista mineralógico e morfológico e, como consequência, também do espectral. Além disto, estudos sobre a composição dos meteoritos indicam que alguns deles devem ter se formado em associação com outros tipos de asteroides que ainda não foram encontrados. Isto se deve (provavelmente) aos efeitos da seleção associados aos mecanismos que levam os asteroides do cinturão principal até a Terra (Burbine et al. 2002).

Uma das primeiras conexões entre asteroides e meteoritos foi estabelecida entre o asteroide 4 Vesta e os meteoritos Howarditos-Eucritos-Diogenitos (HEDs) (McCord et al. 1970). Inicialmente, as suas similaridades espectroscópicas foram consideradas dinamicamente duvidosas devido à aparente falta de um caminho possível de Vesta para a Terra. A descoberta da família² de asteroides chamados de "Vestoids" (Binzel e Xu 1993) consolidou esta ligação. Ela foi confirmada pelos resultados fornecidos pela missão Dawn ao asteroide 4 Vesta (McSween et al. 2014). Além disso, o retorno das amostras do asteroide Itokawa (de tipo S) fornecidas pela missão Hayabusa (Tsuchiyama 2014) confirmou a relação entre os asteroides de tipo S e os LL condritos (seção 1.2), predita antes do lançamento da missão espacial.

²- População de asteroides que compartilham elementos orbitais semelhantes, tais como semieixo maior, excentricidade e inclinação orbital.

Estas são as ligações mais fortes e melhor aceitas que estabelecem a existência de uma conexão entre asteroides e meteoritos. Os resultados das missões espaciais Dawn e Hayabusa demonstram tanto o grande valor dos dados fornecidos por elas como a boa capacidade de interpretação mineralógica dos pesquisadores que trabalham com dados de laboratório na Terra.

Existem também asteroides que não têm meteoritos análogos; estes casos incluem principalmente os asteroides que têm valor de albedo³ baixo ou aqueles sem características espectrais. Os asteroides sem características espectrais são atribuídos a classe espectral C, que inclui vários subgrupos taxonômicos (Bus & Binzel 2002b).

1.2 Taxonomia de asteroides e classificação de meteoritos

O estudo das diferenças espectrais entre os asteroides tem assentado as bases para um sistema de classificação (taxonomia). Assim os asteroides têm sido classificados em função das similaridades ou diferenças entre seus espectros de reflexão. A caracterização da composição do material superficial baseia-se na interpretação das propriedades espectrais dos asteroides. Estas propriedades determinam a presença e a abundância das espécies minerais ou químicas na superfície.

A espectroscopia de reflexão na faixa do visível e infravermelho próximo (VIS/NIR) (0.3-2.5 μm) é a técnica tipicamente utilizada para caracterizar a composição dos asteroides.

Em 1980 foi completado o ECAS (Eight-Colour-Asteroid-Survey) (Zellner et al. 1985), estudo de aproximadamente 600 asteroides utilizando cores espectrofotométricas de banda larga (0,3 – 1,0 μm), o que seria a base da Taxonomia de Tholen no ano 1984. Esta taxonomia tem 14 classes, cada uma delas designada por uma única letra (Figura 1.2). Tholen identificou, além dos tipos C e S, outros 6 grupos: A, B, D, F, G e T.

³- É a refletividade difusa da superfície do asteroide.

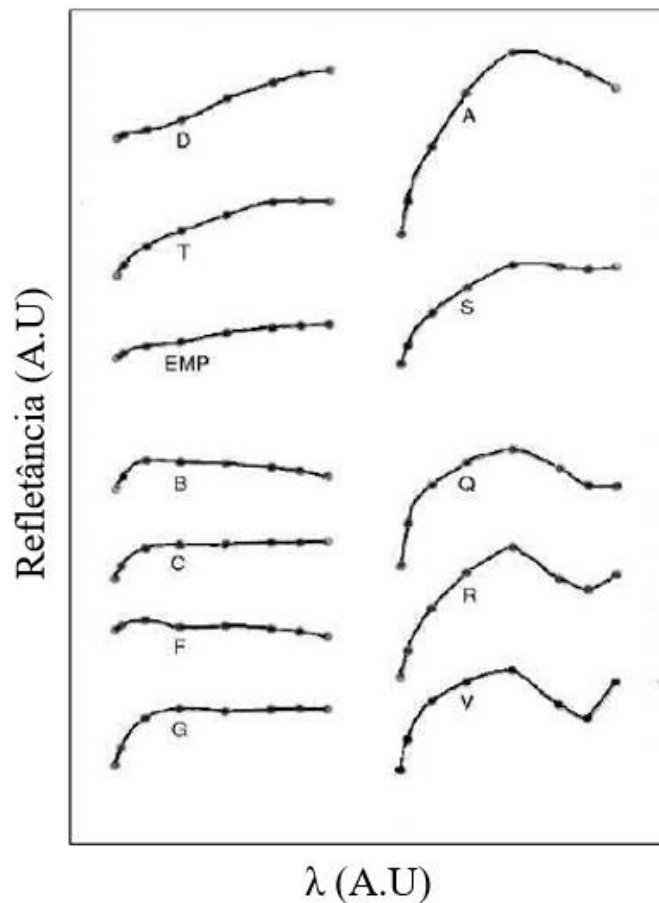


FIGURA 1.2 - Classes taxonômicas definidas por Tholen no ano 1984 a partir das cores espectrofotométricas (Zellner et al. 1985). As classes taxonômicas E, M e P só são diferenciadas pelo valor do albedo.

Aplicando um método de análise chamado PCA (análise dos componentes principais) sobre um grupo de espectros de mais de 1300 asteroides, Bus & Binzel (2002a,b) estenderam a taxonomia de Tholen e definiram 26 classes taxonômicas (Figura 1.3).

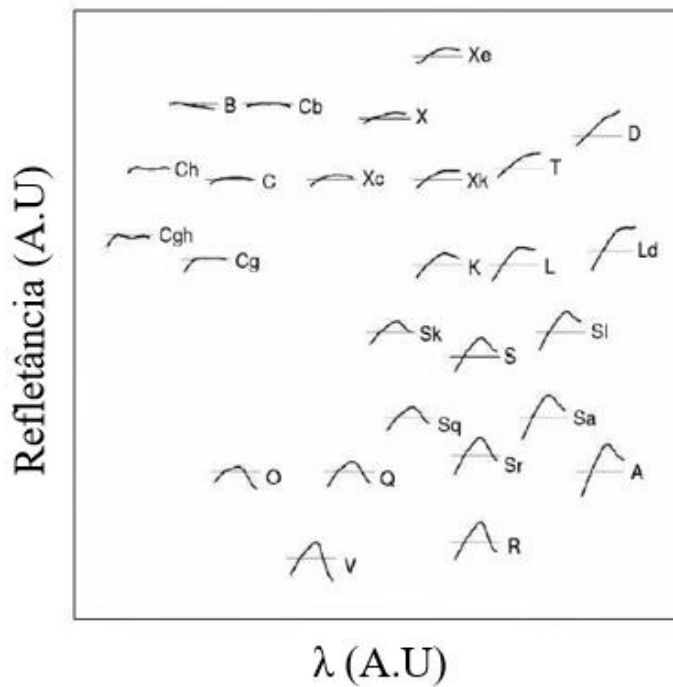


FIGURA 1.3 - Extensão das classes taxonômicas de Tholen feita por Bus & Binzel (2002a, 2002b). 26 grupos e subgrupos foram definidos.

Os asteroides de tipo C são o tipo mais abundante de asteroides que se encontram no principal e constituem aproximadamente 75% dos asteroides conhecidos (<https://nssdc.gsfc.nasa.gov/planetary/text/asteroids.txt>), seguido de objetos tipo S, Q e X (Wetherill & Chapman, 1998). Binzel et al (2004b) analisaram os espectros de mais de 400 NEAs extraídos da base de dados SMASS. Bus & Binzel (2002b), ao aplicarem seu método de classificação taxonômica e realizarem um estudo estatístico, encontraram que os tipos taxonômicos mais frequentes na população dos NEAs são os tipos S, Q, X e C. Levando em conta a maior refletância superficial dos asteroides de tipo S e Q e por tanto a maior probabilidade de detecção deles, Binzel et al. (2004b) encontraram que, aproximadamente, 40 % de NEAs são do tipo S e 25% do tipo Q.

No percurso de sua órbita ao redor do Sol, a Terra sofre constantes encontros com meteoroides de diferentes tamanhos. Os objetos maiores sobrevivem à fricção produzida pela atmosfera terrestre e são recuperados na Terra como meteoritos. As análises de meteoritos nos laboratórios fornecem evidências químicas e físicas dos processos que os geraram e que têm modificado os asteroides

ao longo da história do Sistema Solar. A composição geral, a mineralogia e a petrologia de um meteorito estão relacionadas com as de seu objeto precursor.

Os meteoritos são classificados em três categorias principais, em função de seu conteúdo de ferro e silicatos. Assim, são divididos em três tipos: os meteoritos rochosos (sendo compostos principalmente por silicatos), os meteoritos metálicos (basicamente ligas de ferro-níquel) e aqueles rocho-ferroso (misturas de silicatos e ferro- níquel) (Zucolotto et al. 2013). Os meteoritos podem ser ainda divididos em duas classes principais: os condritos e os acondritos. Os condritos são meteoritos de tipo rochoso, cujos constituintes que dão o nome aos condritos são os côndrulos, pequenos esferoides compostos principalmente de silicatos. Os meteoritos acondritos são aqueles meteoritos que não possuem côndrulos. A origem dos meteoritos acondritos deve-se a corpos que eram inicialmente do tipo condrito e que sofreram alguma alteração físico-química em sua estrutura.

Os Condritos se dividem em subgrupos. Os Condritos Carbonáceos, que são os mais primitivos; neles, a maior parte dos metais encontra-se em forma de silicatos, óxidos e sulfatos. Os Condritos Ordinários, que constituem mais de 80 % dos achados na Terra, são os mais abundantes. Os Condritos Ordinários se subdividem em três subgrupo em função de seu conteúdo de Fe metálico: H (high, contém 25-30%), L (low, contém 20-25%) e LL (very low, contém 18-20%) (Prior, 1920; Mason & Wiik, 1964). Existem ainda os Condritos Enstatitos (um silicato rico em magnésio) e, por último, tem-se outros tipos de Condritos compostos de dois tipos de subgrupos, cada um deles associado a um tipo de meteorito único, os condritos R (Rumuruti) e os condritos K (Kakangari).

Entre os acondritos encontram-se distintos grupos, Acapulcoitas, Lodranitas, Brachinitas, etc. O restante dos acondritos é distribuído em quatro grupos principais: HEDs, os acondritos provenientes da Lua, os SNC (proveniente de Shergottita, Nakhilita e Chassignita) e os acondritos evoluídos (provenientes das regiões equivalentes ao manto e/ou crosta dos asteroides, são chamados também de acondritos de enstatita). O grupo HEDs, associado ao asteroide 4 Vesta e composto pelas Howarditas, Eucritas e Diogenitas, é o grupo mais abundante dos acondritos e são formados principalmente de rochas magmáticas, como os basaltes terrestres. O grupo SNC é associado a Marte. Exemplos de acondritos evoluídos são os angritos e os aubritos.

Os meteoritos do tipo ferroso constituem somente 6% daqueles que se encontram na Terra. Eles são acondritos. Os Palasitos são formados de cristais de olivina rica em magnésio e os Mesosideritos são misturas de silicatos e metal que recristalizaram.

A tabela 1.1 apresenta um resumo dos tipos espectrais encontrados nos asteroides, sua mineralogia associada, assim como os meteoritos análogos a eles.

Tabela 1.1 - Mineralogia dos possíveis meteoritos análogos dos tipos taxonômicos dos asteroides.

Tipo espectral asteroide	Fase mineral	Possível meteoritos análogos
V	Piroxênio + Feldspato	Howarditas, Eucritas, Diogenitas
A	Olivina + Metal Fe-Ni	Acondritos de Olivina (Brachinitas) Palasitas Resíduos de olivina- metal fundido
E	Enstatita	Aubritas Enstatita com Ferro Aubrita com Fe
R	Olivina + Ortopiroxênio	Aglomerados Olivina-Piroxênio
M	Metal + enstatita	Meteoritos metálicos
S	Olivina + Piroxênio+Feldspato	Condritos Ordinários Palasitas com piroxênio Meteoritos rochosos ricos em Olivina
Q	Olivina + Piroxênio	Condritos Ordinários
C	Silicatos hidratados com ferro	Condritos C11 & CM2
B	Silicatos hidratados pobres com ferro	Acumulação de tipos C11 altamente lixiviados e parcialmente desidratados
G	Silicatos hidratados pobres em ferro	Acumulação de tipos C11
F	Silicatos hidratados + orgânicos	Acumulação de C11 & CM2 ricos em orgânicos
P	Silicatos anidridos + orgânicos	Partículas de pó cósmico de orgânicos-olivina
D	Orgânicos + silicatos anidridos	Partículas de pó cósmico de olivina - orgânicos
T	Troilita (FeS)	Meteoritos metálicos ricos em troilita
K	Olivina	Condritos CV3/CO3
Z	Orgânicos (+ silicatos anidridos)	Partículas de pó cósmico ricos em orgânicos

2. Impactos dos meteoritos e micrometeoritos

A maioria da população dos meteoroides é atribuída a fragmentos de asteroides e de cometas. Os meteoroides comumente alcançam extensões até algumas dezenas de metros. Ao entrar em contato com a atmosfera da Terra, um meteoróide dá origem a um meteoro. Em linguagem coloquial, os meteoros são popularmente conhecidos como Estrelas Cadentes. Os meteoroides, gerando ou não meteoros, mas que sobrevivem à passagem pela atmosfera terrestre e atingem a superfície da Terra são denominados meteoritos.

Os meteoroides penetram na atmosfera terrestre com velocidades iniciais que variam de 11,2 km/s a 72,8 km/s (Ceplecha et al. 1998). O limite inferior de velocidade é devido à atração gravitacional terrestre sofrida pelos meteoroides, enquanto que o limite superior é devido à composição da velocidade parabólica⁴ típica de meteoróides situados aproximadamente a 1 UA do Sol.

De modo geral, quando um meteoróide entra na atmosfera da Terra, começa um processo de erosão/vaporização que faz com que ele perca massa (por causa da colisão com as partículas da atmosfera). Na atmosfera terrestre, a maioria dos meteoroides é vaporizada em altitudes situadas entre 75 km e 120 km acima do nível do mar (Müller, 1972). Os meteoros mais frequentes são formados a partir de meteoroides de dimensões entre 0,05 mm e 20 cm (Ceplecha et al. 1998). Quando as temperaturas superficiais atingem um valor de 2200 K, as partículas começam a sublimar. A temperatura de formação de um meteoro varia de 3000 K a 5000 K, o que permite que os átomos sejam excitados ou ionizados (Ceplecha et al, 1998). Apenas uma pequena fração dos meteoroides consegue atingir o solo terrestre, pois o processo de erosão é bastante forte para que boa parte da massa dele seja consumida, coincidindo o fim da trilha do meteoróide com a queima total ou parcial do meteoróide original. Este é o motivo pelo qual raramente são observados meteoros brilhantes. Entre eles, os mais brilhantes são conhecidos como bolas de fogo ou bólidos. Nesse caso a erosão do meteoróide acaba um pouco antes de sua massa ser esgotada, mas ainda restará um núcleo, com massa maior ou igual a 10 g, que chegará a Terra como um meteorito.

⁴- Velocidade que um corpo, em órbita parabólica em torno do Sol, tem ao cruzar a órbita terrestre.

Os meteoroides que apresentam massa inferior a 10^{-7} g passam pela atmosfera terrestre praticamente sem sofrer ablação e não produzem trilhas de meteoro (Whipple, 1950). A energia cinética dessas partículas é transformada diretamente em energia radiante, o que impede/evita a sua vaporização (McKinley, 1961). Estas partículas são conhecidas como micrometeoroides e ao atingir a superfície da Terra são denominadas micrometeoritos.

A interação de meteoroides com a atmosfera terrestre pode ser dividida em 4 etapas diferentes: pré-aquecimento, ablação, obscuridade (“dark flight” em inglês) e impacto com a superfície terrestre (Ceplecha et, al 1998), como representadas na Figura 2.1.

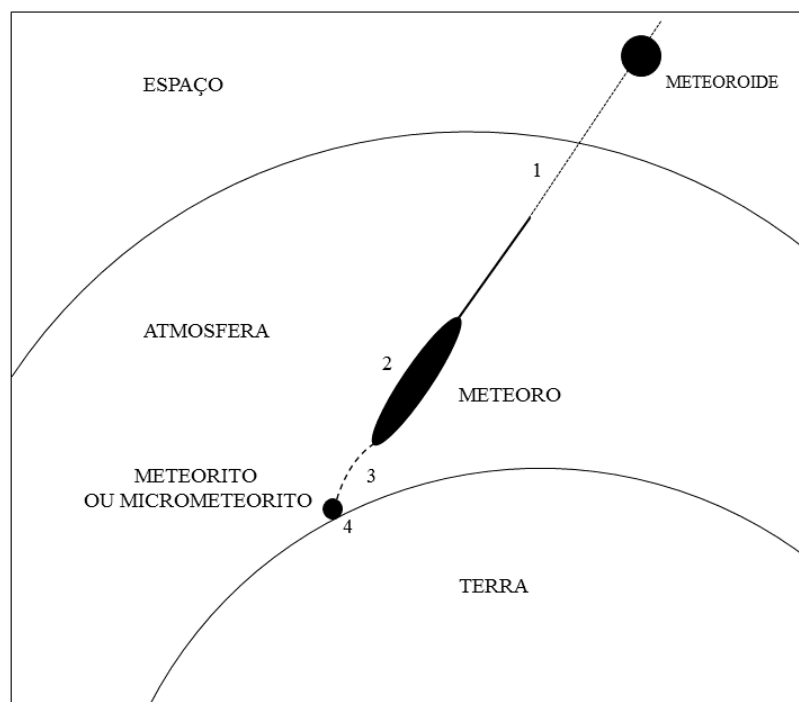


FIGURA 2.1 - Interação de um meteoróide com a atmosfera terrestre. Etapas: (1) Pré- aquecimento; (2) Ablação; (3) Obscuridade (dark flight); (4) impacto com a superfície terrestre (Ceplecha et, al 1998).

A primeira etapa consiste do pré-aquecimento do meteoróide, causado pelas colisões que ele sofre com as moléculas da atmosfera em altitude entre 100 km e 300 km. Nesta etapa, a temperatura da superfície do meteoróide cresce exponencialmente com o tempo e o interior do meteoróide permanece com a temperatura

praticamente sem alteração. A temperatura máxima que o meteoróide atinge durante o pré-aquecimento é da ordem de 900 K.

A segunda etapa consiste no processo de erosão, caracterizado pela erosão inicial do meteoróide, gerando pequenos fragmentos a baixa temperatura. Finalmente, depois da erosão, acontece a evaporação tanto do meteoróide quanto de seus fragmentos quando atingem temperaturas maiores do que 2200 K. O processo de ablação é muito importante, sendo uma de suas consequências a transferência de energia cinética do meteoróide para o meio, fazendo com que esta perda de energia implique em desaceleração do meteoróide.

A terceira etapa é aquela em que não há energia cinética suficiente para evaporar ou aquecer a superfície do meteoróide, razão pela qual é iniciado um processo de resfriamento rápido dele, durante o qual sua temperatura cai exponencialmente com o tempo. É criada uma fina crosta em torno do material restante do meteoróide por causa da baixa temperatura. Nesta etapa, o meteoróide sofre uma desaceleração que diminui a sua velocidade para centenas de m/s.

A quarta e última etapa consiste do impacto de meteoritos com a superfície terrestre. As velocidades de impacto variam, em geral, de 10 m/s a 100 m/s para massas terminais entre 10g e 10kg respectivamente (Ceplecha et al. 1998). Para micrometeoritos, as velocidades de impacto variam entre 1 km/s e 4 km/s (Zolensky et al. 2006). Quando os corpos impactam com a superfície da Terra, formam-se “crateras de impacto”, em virtude da quantidade de energia que é transferida ao solo devido à grande desaceleração do meteorito (ou do micrometeorito) no momento do impacto.

Em termos de massa, os micrometeoritos dominam o fluxo anual de matéria extraterrestre que entra na atmosfera da Terra com aproximadamente $4 \pm 2 \times 10^7$ kg/ano. (Love & Brownlee, 1993). Eles são coletados em depósitos de sedimentos nas profundidades marinhas ou em diferentes partes da Antártica. As coleções do ano 2000, 2002 e 2006 da Base Antártica Concordia, instalação inaugurada no ano 2005 com a finalidade de pesquisa (operada conjuntamente por pesquisadores da França e da Itália) reportam micrometeoritos que não foram queimados no momento da entrada na atmosfera da Terra e que constituem entre 33% e 36% de todas as partículas que foram achadas. No artigo (G. Briani et al. 2013) foi desenvolvido

um modelo numérico que envolve processos físicos aos quais estão sujeitos os micrometeoritos quando entram na atmosfera da Terra, com o objetivo de mostrar que nem todos os micrometeoritos são destruídos.

Demonstra-se que a baixas velocidades e sob determinados ângulos de entrada, existem micrometeoritos que conseguem sobreviver. Na Figura 2.2 é apresentado um resumo dos valores máximos de velocidades de entrada que permitem a sobrevivência dos micrometeoritos (μMET na Figura) com diferentes ângulos de incidência e densidades.

r_{in} (μm)	$\max v_{\text{in}}$ (km/s)			
	$\rho_{\mu\text{MET}} = 3 \text{ g/cm}^3$		$\rho_{\mu\text{MET}} = 1 \text{ g/cm}^3$	
	$z_{\text{in}} = 0^\circ$	$z_{\text{in}} = 45^\circ$	$z_{\text{in}} = 70^\circ$	$z_{\text{in}} = 45^\circ$
25	16	17	22	22
50	15	16	21	21
100	13	14	20	20
200	12	13	18	18
300	11.2	12	16	16
400	-	12	15	15
500	-	11.2	14	14

Figura 2.2 - Valores máximos de velocidade de entrada de micrometeoritos que podem sobreviver ao interagir com a atmosfera terrestre. r_{in} (μm) apresenta o raio inicial de entrada dos μMET ; $Z_{\text{in}}(^\circ)$ é o ângulo de incidência dos μMET ; $\rho_{\mu\text{MET}}$ (g/cm^3) é a densidade dos μMET (G. Briani et al. 2013).

Na Figura 2.3 é apresentada a evolução do raio de micrometeoritos (valor inicial: 50 μm) ao variar da altitude, para diferentes valores de velocidade de entrada na atmosfera.

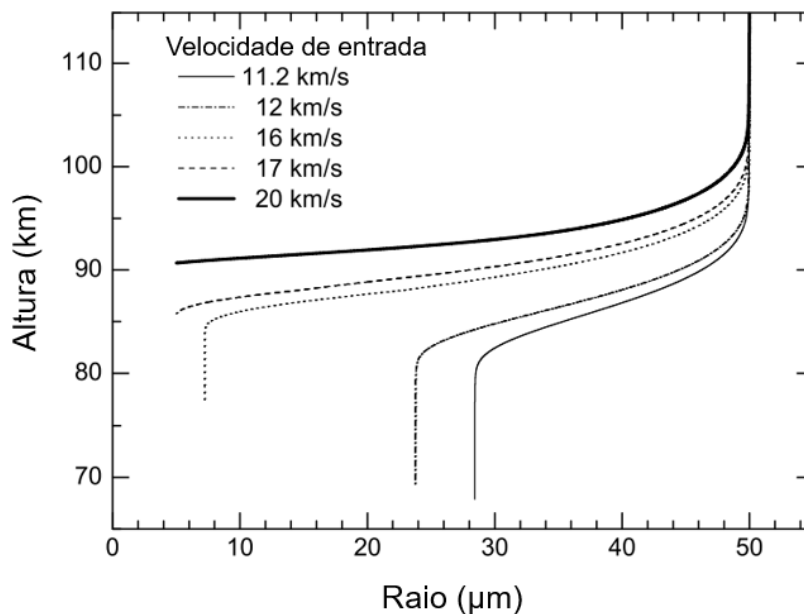


FIGURA 2.3 - Evolução dos micrometeoritos assumindo o $r_{in} = 50 \mu\text{m}$, $z_{in} = 45^\circ$ e $\rho_{\mu\text{MET}} = 3 \text{ g/cm}^3$ (G. Briani et al. 2013).

Por exemplo, para o caso do ângulo de 45° , com uma velocidade de entrada de 11,2 km/s, o tamanho final do micrometeorito é de 28 μm , o que significa que o micrometeorito perde 82 % da sua massa inicial; já para a velocidade de entrada de 16 km/s e raio inicial de 7 μm , o micrometeorito perde 99 % da sua massa. O artigo ressalta que os micrometeoritos experimentam a maior parte de suas alterações dentro de um intervalo limitado a uma altura ($\sim 15 \text{ km}$) para os casos reportados na figura 2.3, correspondente a uma duração de apenas alguns segundos. Também é importante ressaltar que, para qualquer raio inicial, uma velocidade de entrada mais alta e uma incidência mais próxima da normal proporcionam aquecimento mais intenso para os micrometeoritos e, portanto, uma taxa de destruição maior. Para valores fixos de velocidades de entrada e ângulo, quanto maior o raio, maior a quantidade de massa perdida. Para todos os micrometeoritos simulados no artigo, a emissão de radiação é o processo mais importante na maior altitude, antes que os micrometeoritos encontrem nas camadas atmosféricas suficientemente densas para ativar os processos de ablação (evaporação e fusão).

2.1 Ablação por Laser: simulação dos impactos dos micrometeoritos

Neste trabalho apresentamos um estudo experimental baseado na simulação dos impactos dos micrometeoritos com a crosta terrestre. Como alvos, foram utilizados os silicatos mais abundantes da superfície terrestre (Jadeíta, Feldspato e Quartzo), os quais foram erodidos fazendo uso da técnica de ablação por laser.

A Fig. 2.4 apresenta um gráfico de fluência de energia depositada por micrometeoritos na faixa de massa entre 10^{-6} kg e 10^{-9} kg em função da velocidade de impacto (quando atingem a superfície da Terra); os valores de massa foram retirados de (Michael Z et al. 2006). Na mesma figura apresentamos a faixa dos valores das fluências com que foram atingidas nossas amostras (dados pelas duas linhas pretas contínuas entre 67 e 184 J/cm²). A linha vermelha apresenta o valor mínimo de fluência (= 102 J/cm²) para a qual foi observada a formação de crateras. Pode-se observar que, em nossos experimentos, trabalhamos com valores de fluências de energia próximos aos valores calculados pelos micrometeoritos.

Além desta similaridade, em termos de fluências, entre os impactos de micrometeoritos e a ablação por laser, a caracterização das crateras de impacto versus as das crateras feitas usando laser é um dos objetivos principais deste trabalho. Os resultados da nossa análise serão discutidos no Capítulo 5.

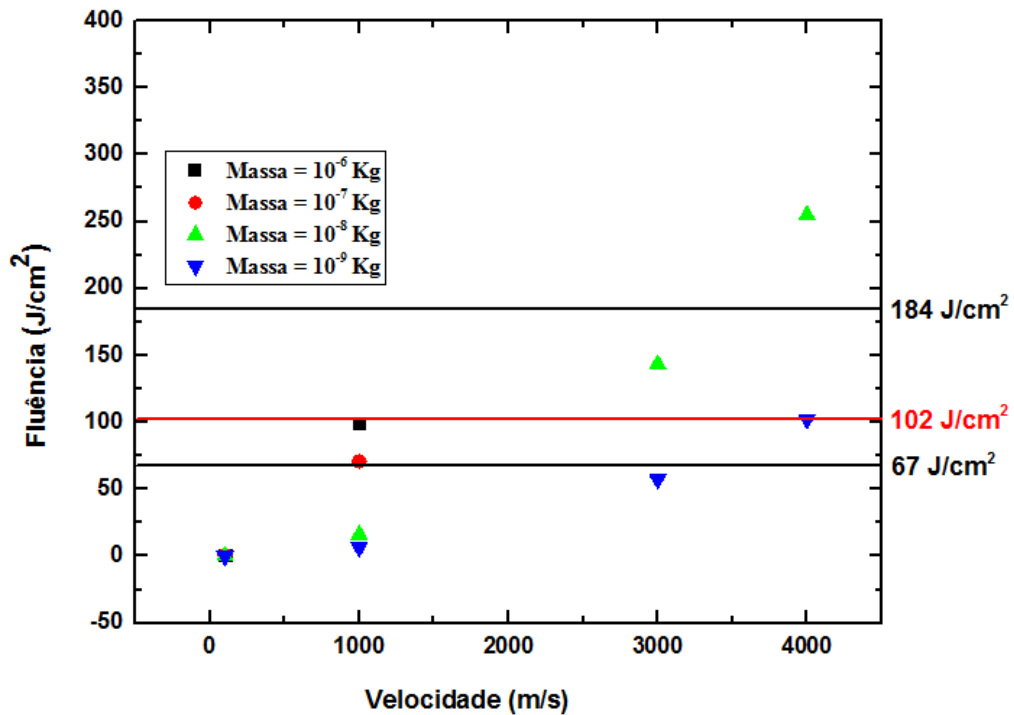


FIGURA 2.4 - Faixa de fluências em função das velocidades para micrometeoritos de massa entre 10^{-9} kg e 10^{-6} kg. As duas linhas pretas contínuas entre 67 e 184 J/cm^2 representam os valores de fluências atingidas com o laser utilizado neste trabalho. A linha vermelha apresenta o valor mínimo de fluência ($= 102$ J/cm^2) para a qual foi observada a formação de crateras.

3. Amostras utilizadas

Todas as amostras utilizadas neste trabalho são silicatos. Os silicatos são grupos de minerais que contêm principalmente silício (Si) e oxigênio (O) na sua composição. Para este trabalho escolhemos os silicatos porque são os minerais mais abundantes da Terra e são ademais os componentes das principais rochas da crosta terrestre (92% da composição da crosta terrestre). A Figura 3.1 mostra a distribuição relativa dos minerais na crosta terrestre.

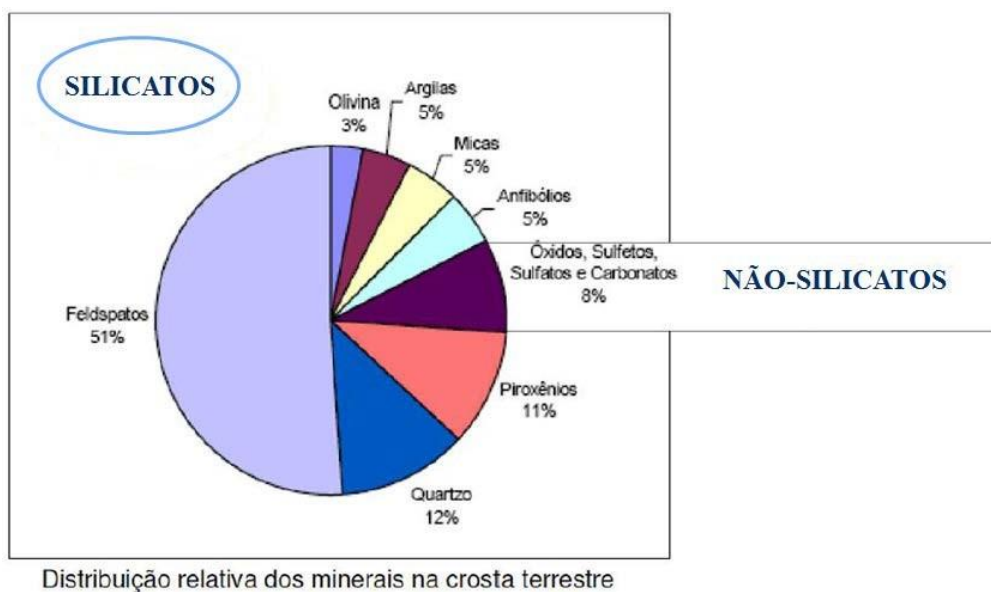


FIGURA 3.1 - Distribuição relativa dos minerais na crosta terrestre.

Os silicatos são classificados de acordo com a estrutura do grupo aniônico silicato, $(\text{SiO}_4)^{4-}$, dependendo da razão existente entre seus átomos de silício e de oxigênio. A Tabela 3.1 mostra a classificação dos silicatos mais comuns. A seguir são apresentadas as amostras que foram analisadas neste trabalho.

Tabela 3.1 - Classificação dos Silicatos	
Nesosilicatos	Grupos de tetraedros SiO_4 (Olivina, Granada)
Sorosilicatos	Grupos de duplos tetraedros com Si_2O_7 (Hemimorfita)
Ciclossilicatos	Tetraedros ligados com Si_xO_{3x} (Berilo, Turmalina)
Inossilicatos	Tetraedros de silicatos com SiO_3 , cadeias simples e Si_4O_{11} para cadeias duplas. (Jadeíta, Enstatita)
Filossilicatos	Folhas paralelas de tetraedros de silicato com Si_2O_5 (Talco, Biotita)
Tectossilicatos	Silicatos de armação tridimensional de tetraedros de silicatos com SiO_2 (Quartzo, Albita, Microlina)

3.1 Jadeíta

Diferentes minerais pertencem à família dos piroxênios os quais constituem 11% dos minerais da crosta terrestre, (Figura 3.1). Entre os piroxênios se encontra a **Jadeíta** (apêndice A), mineral escolhido para a realização deste trabalho (Figura 3.2).

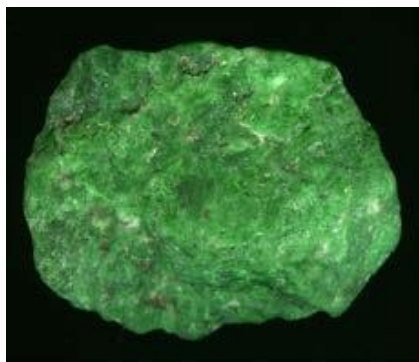


FIGURA 3.2 - Mineral Jadeíta.

A Jadeíta pertence ao sistema monoclinico (que se caracteriza por três eixos cristalográficos de comprimentos diferentes). Em geral ela não se encontra em cristais mas em fibras ou massas granuladas finas e compactas. A Tabela 3.2 apresenta as propriedades físicas e químicas da Jadeíta.

Tabela 3.2 - Propriedades físicas e químicas da Jadeíta			
Físicas		Químicas	
Dureza	6.5	Composição química	Na ₂ O 15,34%, Al ₂ O ₃ 25,22%, SiO ₂ 59,44%
Cor	Branco, Verde, cinza, amarelo	Propriedade com maçarico	Chama amarela (presença de sódio)
Transparência	Translúcido nas bordas	Propriedade sobre o carvão	Funde dando um vidro transparente
Brilho	Vítreo		
Fratura	Desigual, rugosa		
Densidade	(3,2 até 3,3) g/cm ³		
Luminescência	Cinza azulada		
Exfoliação	Boa		

3.2 Quartzo

Outro silicato escolhido para este trabalho foi o **Quartzo** (apêndice A), mineral mais abundante na Terra depois do Feldspato (Figura 3.1), constituindo 12% dos silicatos presentes na crosta terrestre (Figura 3.3). A composição química deste mineral é SiO₂ (dióxido de silício ou Sílica). No cristal puro, o dióxido de silício é o único composto que deve estar presente, sendo qualquer outro composto considerado uma impureza. O quartzo encontra-se nas rochas ígneas, metamórficas e sedimentarias. Possui numerosas aplicações dentro da indústria. O quartzo é um mineral que tem origem variada, cristaliza diretamente do magma, quando sua origem é magmático se separa em grãos irregulares como, por exemplo, os granitos.



FIGURA 3.3 - Mineral Quartzo

Os cristais de quartzo natural têm lembranças da sua história de crescimento e evolução. O ordenamento interno das moléculas e os defeitos pontuais e volumétricos que estejam presentes nos cristais do quartzo podem refletir a sua história geológica e de formação do cristal. As Tabelas 3.3 e 3.4 apresentam as principais propriedades físico-químicas do Quartzo.

Tabela 3.3 - Propriedades físicas do Quartzo	
Composição = 46,7% Si – 53,3% O	Dureza (escala de Mohs) = 7
Densidade = 2,65 g/cm ³	Ponto de ebulição = 2477 °C
Ponto de fusão = 1705 °C	Transparência = transparente a translúcido
Brilho = vítreo, gorduroso	Propriedades piezelétricas e pirelétricas acentuadas
Sistema cristalino: quartzo α = trigonal quartzo β = hexagonal	Birrefringência = 0,009
Índice de refração = 1,544 – 1,553	Cor = incolor (cristal de rocha)
Fluorescência = nenhuma	

Tabela 3.4 - Propriedades químicas do Quartzo	
Família/ Grupo	Família Tectossilicatos; Grupo do Quartzo
Fórmula química	SiO ₂ . Dióxido de Silício
Composição	Si = 46.7 %, O = 53,3% Usualmente, quase puro

3.3 Feldspato

O último mineral escolhido para nosso trabalho foi o **Feldspato** (apêndice A), um dos silicatos mais abundantes da Terra, constituindo 51% da crosta terrestre (Figura 3.1), ele pode ser achado praticamente em todo nosso planeta (Figura 3.4).

Os feldspatos contêm aluminossilicatos (ou seja, minerais compostos de alumínio, silício e oxigênio) e são os componentes essenciais das rochas ígneas, metamórficas e sedimentarias. Sua fórmula química genérica é (K, Na, Ca, Ba, NH₄) (Si, Al)₄O₈, podendo conter também pequenas concentrações de magnésio, ferro, estrôncio, titânio e chumbo. As características mineralógicas dos feldspatos estão vinculadas aos processos de constituição, dado pelo esfriamento da lava vulcânica.

Os feldspatos apresentam uma morfologia em forma de uma rede tetraédrica de grupos de SiO_2 com incorporações de alumínio. As Tabelas 3.5 e 3.6 apresentam as principais propriedades físico-químicas dos feldspatos.



FIGURA 3.4 - Mineral Feldspato

Tabela 3.5 - **Propriedades físicas do Feldspato** (veja-se o apêndice A para mais detalhes).

Cristalografia	O ortoclásio cristaliza-se no sistema monoclinico e classe prismática. Microclínio e plagioclásios se cristalizam no sistema triclínico e classe pinacoidal.
Propriedades ópticas	Biaxial
Dureza	6 a 6,5
Densidade (g/cm³)	2,57 no ortoclásio; 2,54 – 2,57 no microclínio; 2,62 na albita; e 2,76 na anortita
Fratura	Desigual, estilhaçada, granulada
Brilho	Vítreo a nacarado
Traço	Branco
Cor	O ortoclásio apresenta cores brancas, incolores, cinza, vermelhas. O microclínio apresenta cores branca a amarelo-pálido, verde, raramente vermelho. Os plagioclásios apresentam cores branca, incolor, cinzenta, raramente esverdeada, amarelada, vermelho.

Tabela 3.6 - **Propriedades químicas do Feldspato** (veja-se o apêndice A para mais detalhes).

Família/ Grupo	Família dos Tectossilicatos; Grupo dos Feldspatos
Fórmula química	Feldspato potássico, exemplo: ortoclásio e microclínio (KAlSi_3O_8); Plagioclásio ou Feldspato sódico-cálcico, exemplo: albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) e anortita ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$).
Composição	Ortoclásio - (KAlSi_3O_8) silicato de potássio e alumínio, K_2O - 16,9%; Al_2O_3 – 18,4% e SiO_2 - 64,7%.

No apêndice A encontram-se informações complementares referentes à composição elementar e mineralógica das amostras de jadeíta, quartzo e feldspato.

4. Preparo de Amostras e Técnicas Experimentais

4.1 Preparo de Amostras e Metodologia

As amostras de silicato (Jadeíta, Quartzo e Feldspato), examinadas no Laboratório Van de Graaff, foram submetidas a três ciclos de limpeza em acetona no ultrassom, por 30 minutos, com o objetivo de remover as potenciais impurezas. Em seguida cada uma das amostras foi pulverizada em um graal (almofariz) de ágata. Cada amostra de silicato (jadeíta, quartzo ou feldspato) na forma de pó foi comprimida em pastilha utilizando 0,1g de material. Cada pastilha de silicato foi preparada sobre um suporte constituído pelo elemento índio (In) de grau de pureza elevado. O suporte de In foi necessário, pois sem ele a pastilha dos silicatos seria facilmente desintegrável. Os suportes de In foram preparados com 1g de In inseridos em um empastilhador da marca Perkin Elmer e em seguida submetidos à pressão de 0,2 toneladas-força/cm² por 1 minuto em uma prensa hidráulica. Posteriormente, preparou-se pelo mesmo procedimento as pastilhas dos silicatos utilizando 0,1g de amostra sobre as pastilhas de In previamente preparadas e submetido-as à pressão de 1 tonelada-força/cm² por 6 minutos. Foram confeccionadas duas pastilhas de cada uma das três amostras de silicato, por um total de 6 pastilhas, todas confeccionadas rigorosamente usando o mesmo procedimento experimental e tomando os mesmos cuidados. Além do já relatado, é conveniente utilizar o metal índio como suporte sendo ele um metal muito macio, fácil de ser moldado em pastilha, e sendo que ele não está presente nas amostras de silicatos estudadas.

Com o objetivo de estudar os impactos de micrometeoritos com a superfície da Terra, foram feitas simulações utilizando a técnica de ablação por laser (ver Seção 4.2.1) sobre as 6 amostras de silicatos em pastilhas. Dois experimentos de ablação foram feitos com cada silicato, respectivamente em dois meios diferentes: uma pastilha em ar atmosférico e outra em água deionizada; os valores da frequência, do tempo total de irradiação, do número de pulsos do laser, das energias totais entregues aos alvos e das fluências energéticas utilizados durante a simulação foram os mesmos em todos os experimentos e são apresentados na tabela 4.1.

Frequência do laser (Hz)	10
Tempo total (min)	2
Número total de pulsos	1200
Energia (mJ)	Fluência energética (J/cm²)
2,3	67
3	88
3,5	102
4	117
4,7	137
5,7	167
6,3	184

4.2 Técnicas Experimentais

4.2.1 Ablação por Laser

O processamento de superfícies por laser tem sido um recurso inovador em várias operações industriais e que busca encontrar novos usos em área emergentes de pesquisa. Neste contexto, em 2016 uma nova aplicação experimental foi lançada na PUC-Rio visando simular efeitos induzidos pelo impacto de micrometeoritos com a crosta terrestre. Como apresentado no parágrafo 2.4, do ponto de vista energético, a comparação dos impactos de micrometeoritos x irradiação de laser pulsado pode ser feita, sendo as fluências energéticas por evento muito próximas nos dois casos. Além disso, a deposição de energia no alvo acontece em pequena escala de tempo com uma duração do pulso de nano-segundos o que é comparável com os impactos de micrometeoritos (Yamada et al. 1998; 1999; Kissel and Krueger, 1987). Um dos pontos mais importantes a ter em conta para uma correta simulação por ablação laser é o uso de pulsos de nano-segundos, a fim de reproduzir a duração dos processos de vaporização induzida pelos impactos de micrometeoritos (R. Brunetto et al. 2005)

Para simular os impactos de micrometeoritos nós utilizamos um laser Nd:YAG-BIG SKY LASER da QUANTEL, de comprimento de onda igual a 532 nm. O feixe laser atravessa um diafragma situado internamente na caixa do laser, é focalizado por uma lente, passa por um prisma e incide no alvo (ver Figura 4.1).

A incidência do feixe laser causa remoção de material na amostra de interesse, como aconteceria no caso de impacto de micrometeorito. Uma variedade de diferentes respostas do alvo pode ser conseguida de acordo com o material escolhido e com os valores dos parâmetros do laser, permitindo que o processo seja estudado em várias condições específicas e, ao final da simulação, seja investigado como as propriedades químico-físicas da superfície do material são alteradas com o impacto.

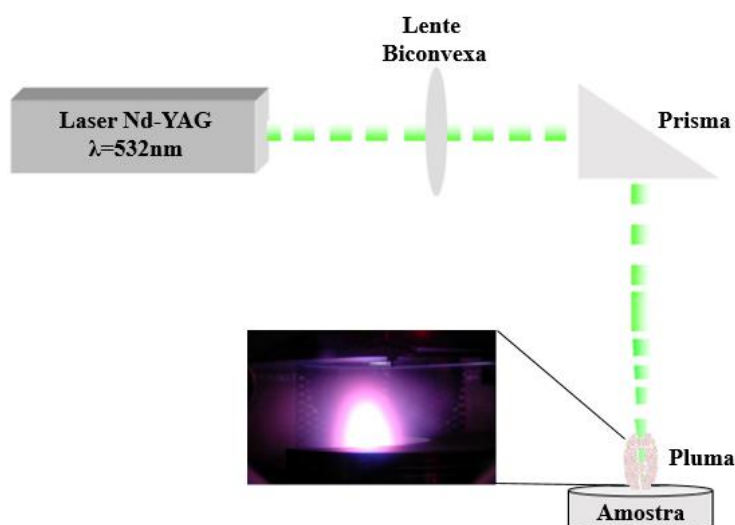


Figura 4.1 - Esquema simplificado do laser Nd: YAG-BIG SKY LASER da QUANTEL usado nos experimentos.

O processo de ablação acontece da seguinte maneira: a radiação proveniente do laser é absorvida na superfície do material alvo, provocando nele estados eletrônicos excitados que decaem ao estado fundamental mediante emissão de fônons. Na conversão elétron-fônon ocorre aquecimento intenso e rápido do sólido, com deposição no alvo de uma grande quantidade de energia em um volume muito pequeno em tempo curto, de forma que a temperatura superficial do alvo se eleva criando uma interface sólido-líquido que se movimenta para o interior do sólido. A absorção fotônica por parte do vapor do material dá origem à formação de um plasma que é constituído por uma variedade de espécies: íons, moléculas, pequenas gotas e partículas sólidas do material constitutivo do alvo (ver Figura 4.2).

Este material é retirado em forma de pluma, a qual se afasta rapidamente da amostra. Finalmente, quando o pulso do laser cessa, a superfície do alvo solidifica-se em outra geometria, mudando a suas características físicas, morfológicas e, em alguns casos, até sua composição químico-mineralógica. Foi comprovada a existência de uma densidade de energia limite do laser, acima da qual começa a aparecer o fenômeno conhecido como ablação. Sua principal característica é a ocorrência de erosão do material acima desse valor limite e, abaixo dele, apenas pequenas modificações na estrutura de alguns de seus componentes.



Figura 4.2 - Fotografia da Pluma de ablação. Fonte: (http://physics.aalto.fi/en/groups/nanos-pin/facilities/pulsed_laser_deposition/) (10/04/2017).

Para descrever a interação sólido - feixe laser, modelos térmicos são utilizados. Desprezando a difusão térmica, a energia A transferida ao sólido pela radiação laser, em cada instante e em cada ponto do espaço, é expressa por:

$$A(x, t) = [1 - R(x, t)]I(t)\alpha e^{-\alpha x} \quad (4.1)$$

onde $I(t)$ é a intensidade do pulso do laser, α é o coeficiente de absorção do alvo e R é a sua refletividade. Por outro lado, tendo em conta que a etapa inicial da ablação laser ocorre numa transição líquido-vapor, devemos estender o modelo térmico mediante a inclusão do efeito da pressão superficial do líquido P_s sobre a temperatura de vaporização T_v , através da equação de Clausius Clapeyron:

$$Tv = \left[\frac{1}{T_0} - \frac{\ln\left(\frac{P_s}{P_0}\right)}{\Delta H} \right]^{-1} \quad (4.2)$$

onde T_0 é a temperatura de vaporização à pressão atmosférica P_0 , e ΔH é o calor de vaporização.

A condição mais importante para simular o impacto de micrometeorito por irradiação de laser é usar pulsos de nanosegundos para reproduzir a duração do processo de vaporização induzido pelos impactos. Sabe-se que os efeitos de irradiação laser variam muito, dependendo da fluência energética (J/cm^2) de um pulso simples, da duração do pulso, da taxa de repetição e das propriedades do alvo (R. Brunetto et al. 2005). Lembramos que a faixa de valores típicos de fluências usadas em nossos experimentos são próximas aos valores calculados para micrometeoritos de massa entre 10^{-9} kg e 10^{-6} kg (Figura 2.4).

A literatura reporta que a temperatura aproximada de fusão das amostras de silicatos por ablação por laser é de 1200°C (Y.H.Tang et al. 1999), sendo para a jadeíta 1000°C e para o quartzo e o feldspato de 600°C (<http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/hframe.html>).

4.2.2 Perfilometria

Um perfilômetro é constituído basicamente de uma ponta de diamante acoplada a um transformador diferencial variável linear (LVDT). Ele permite determinar e medir o perfil da superfície da amostra mediante o contato e o deslizamento da ponta de diamante sobre ela. Devido a rugosidade superficial da amostra, a ponta sobe e desce descrevendo a topografia da superfície sobre a qual desliza. A posição da ponta é controlada por uma peça de cristal piezoelétrico.

O princípio básico para realizar as medidas é o seguinte: a ponta se movimenta na direção horizontal sobre a superfície da amostra, enquanto os deslocamentos na vertical ocorrem em resposta as características morfológicas da superfície. O deslocamento da ponta é monitorado pelo LVDT e o sinal elétrico na sua saída é amplificado, digitalizado, processado e exibido em um monitor. O LVDT é um dispositivo eletromecânico que produz um sinal elétrico na saída.

A técnica permitiu medir a profundidade e o diâmetro das crateras nas amostras de silicatos submetidas à ablação por laser. As medidas de profundidade das crateras foram feitas com o perfilômetro DEKTAK 3 do Laboratório Van de Graaff da PUC-Rio (Figura 4.3).

O software “Vision64” foi utilizado para fazer o mapeamento 3D e analisar dados de contorno da superfície das amostras de silicatos em três dimensões (X, Y e Z). Ao medir amostras com superfícies muito irregulares, como no nosso caso, utiliza-se 8.0 nm de resolução. O tipo de perfil selecionado foi “Hills and Valleys”, esta opção é utilizada quando as características superficiais da amostra não são bem conhecidas ou quando a superfície da amostra não é muito regular. O diâmetro médio das crateras nas amostras está entre 80 e 900 μm , por isso, para tentar cobrir a maior área possível e obter boas imagens dos contornos das crateras, foi selecionada um área total de análises de 1500 μm .



FIGURA 4.3 - Perfilômetro DEKTAK 3 do Laboratório Van de Graaff

4.2.3 Espectroscopia Raman

Após a descoberta do efeito Compton em 1923 por Arthur Compton, o sul indiano Chandrasekhara Venkata Raman observou em 1928 que, quando um feixe de luz monocromática com uma dada frequência atravessava um material, a luz espalhada era composta não somente por radiação com a mesma frequência, mas também por uma série de outras linhas menos intensas. Raman obteve o prêmio Nobel no ano 1930 por interpretar corretamente estas linhas. Raman se deu conta que logo ao incidir o feixe de luz monocromático sobre a amostra, a radiação sofria uma mudança na sua direção. Com um espectrógrafo observou que havia outras linhas além da linha de radiação com algumas pequenas modificações, isto devido ao espalhamento inelástico que modifica a direção e que varia o comprimento de onda da radiação incidente.

A espectroscopia Raman se converteu em uma ferramenta analítica experimental muito importante em diversas áreas da ciência moderna. É importante ressaltar que este método é não destrutivo (dependendo da potência do laser e do tempo de exposição), é bastante rápido e não exige uma preparação especial das amostras a serem analisadas. A espectroscopia Raman é uma técnica sensível ao estado de ordem e desordem estrutural dos minerais e facilita a caracterização das propriedades físico-químicas deles.

Existem dois tipos de espalhamento de luz em materiais: o espalhamento elástico e o inelástico. Se a molécula se comporta como uma esfera rígida durante a colisão sem ter movimentos internos, o fóton espalhado conserva praticamente toda a energia inicial que tinha antes de choque, esse tipo de espalhamento se chama de espalhamento elástico e é o mais comum quando fótons interagem com moléculas. No entanto, a molécula não é uma esfera rígida, razão pela qual alguns fótons, ao interagir com ela, podem dar início a algum movimento dos átomos da molécula, ou seja, o fóton excita a molécula, cedendo a ela parte de sua energia inicial. A energia do fóton depois do espalhamento será menor que a energia inicial, pois parte dela foi utilizada para agitar a molécula. Esse tipo de espalhamento é chamado inelástico, com troca de energia entre o fóton e a molécula.

A radiação espalhada pode ser de três tipos: espalhamento Stokes, espalhamento anti-Stokes e espalhamento Rayleigh. A radiação espalhada no espalhamento Rayleigh apresenta o mesmo comprimento de onda da radiação de excitação.

Agora vamos fazer uma interpretação clássica do espalhamento Raman. O espalhamento Raman é um exemplo de espalhamento inelástico. Este tipo de espalhamento pode ser descrito classicamente, a partir do momento dipolo elétrico P induzido no material pelo campo elétrico E da radiação incidente. Este momento dipolo induzido P é dado por:

$$\vec{P} = \alpha \vec{E} \quad (4.3)$$

nesta equação, \vec{E} é o campo elétrico da radiação eletromagnética incidente e α é a polarizabilidade eletrônica. A polarizabilidade eletrônica é uma propriedade característica do material que depende de sua estrutura molecular e que está associada com a posição dos átomos e depende também da natureza de suas ligações. Sendo ν_{ex} a frequência da radiação de excitação, o módulo do campo elétrico pode ser descrito por:

$$E = E_0 \cos(2\pi \nu_{ex} t) \quad (4.4)$$

Substituindo o valor dado pela equação 4.4 na equação 4.3, encontra-se que o módulo do momento de dipolo é:

$$P = \alpha E_0 \cos(2\pi \nu_{ex} t) \quad (4.5)$$

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:

$$\alpha = \alpha_0 + (r - r_{eq})(d\alpha/dr) \quad (4.6)$$

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 ,

$$r - r_{eq} = r_m \cos(2\pi\nu_v t) \quad (4.7)$$

r_m , a amplitude de oscilação, é definida como a separação máxima entre os núcleos. Substituindo-se a eq. 4.7 na eq. 4.6 e esta na eq. 4.5, e lembrando a propriedade trigonométrica $\cos a \cos b = [\cos(a+b) + \cos(a-b)]/2$, tem-se que o momento de dipolo induzido é:

$$P = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu_{ex} t) + \frac{E_0 r_m}{2} \cos [2\pi(\nu_{ex} + \nu_v)t] \frac{d\alpha}{dr} + \quad (4.8)$$

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

O primeiro termo da equação (4.8) contém a frequência da radiação incidente e está relacionado com o espalhamento elástico, também chamado de 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

$(\nu_{\text{ex}} - \nu_{\text{v}})$, 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 4.8, 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.

A interpretação quântica do espalhamento Raman pode ser vista da seguinte forma. Um fônon representa um “quantum” de energia vibracional em uma rede cristalina a qual durante um processo de espalhamento ganha ou perde energia. Este processo resulta em uma redução ou em um aumento da frequência ω_s do fóton espalhado, onde $\omega_s = \omega_o \pm \omega$, onde ω é a frequência do fônon na rede cristalina. Assim, o processo anti-Stokes acontece quando a frequência do fóton incidente for menor do que a frequência do fóton espalhado e o processo Stokes ocorre quando a frequência do fóton incidente for maior do que a frequência do fóton espalhado. Os processos são mostrados graficamente na Figura 4.4:

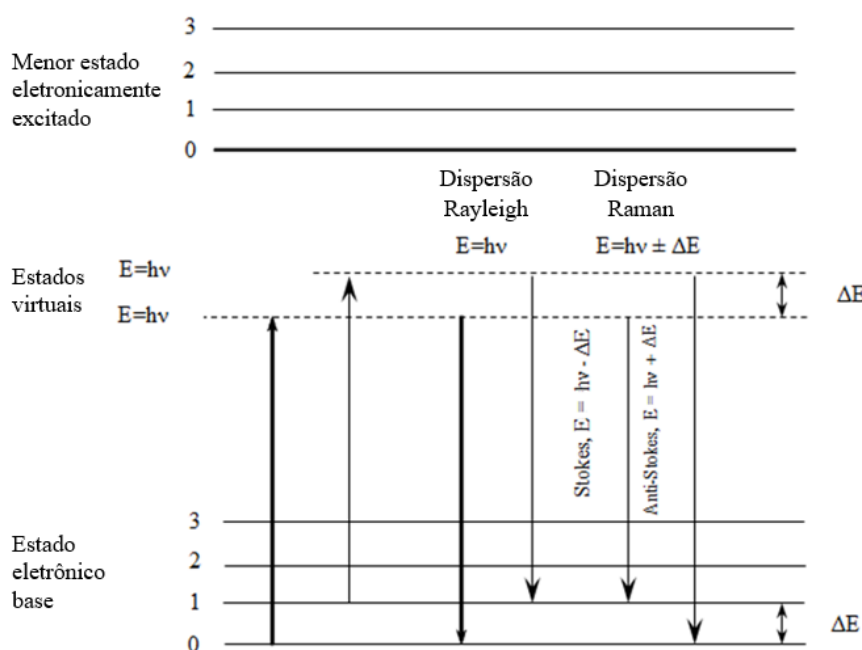


FIGURA 4.4 - Reapresentação esquemática dos processos de espalhamento Rayleigh, Raman Stokes e Raman anti-Stokes.

A técnica Raman consiste em fazer a medida da intensidade luminosa espalhada por uma amostra em função da frequência e, a partir dela, obter então as frequências dos fônons do material que são a assinatura vibracional da amostra em análise. Considerando λ_0 e λ_s , os comprimentos de onda da radiação incidente e espalhada respectivamente, a variação do número de onda da radiação correspondente à diferença energética entre os níveis vibracionais inicial e final é:

$$v = \frac{1}{\lambda_0} - \frac{1}{\lambda_s} \quad (4.7)$$

valor v que corresponde a esta diferença energética é chamado *Raman Shift* ou deslocamento Raman; sendo um número de onda, sua unidade é (historicamente) cm^{-1} . O processo é de segunda ordem ou de ordem maior quando dois ou mais fônons estiverem envolvidos no processo; similarmente uma expressão é encontrada para a intensidade Raman em função da energia do laser e da soma das energias dos fônons.

4.2.4 Raman Confocal

Neste trabalho foi utilizado o Espectrômetro Raman confocal (configuração Upright) da NT-MDT, modelo NTEGRA SPECTRA instalado no Laboratório de Revestimentos Protetores e Materiais Nanoestruturados no prédio do acelerador Van de Graaff. A microscopia Raman confocal combina a microscopia confocal com a espectroscopia Raman, permitindo obter imagens de alta definição e dispor de uma resolução espacial na ordem de centenas de nanômetros. Dado que as lentes objetivas do microscópio focalizam o feixe do laser a vários micrômetros de diâmetro, o fluxo de fótons detectados é muito maior do que se tem com as configurações Raman convencionais. Além disso, adicionando um filtro espacial pode-se obter a análise Raman do volume da amostra em X, Y e Z, ou seja, mapeando até

diferentes profundidades dela. O espectrômetro Raman usado está equipado com um detector CCD (Charge Couple Device) com sistema de resfriamento termoelétrico (com temperatura de trabalho de $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$) e um microscópio ótico com lente objetiva de 100 X de aumento utilizada para focalizar o feixe do laser. A resolução espectral é de 1 cm^{-1} e está dentro de o erro experimental. As características deste laser são: 473nm de comprimento de onda e potência máxima de 50 mW. A Figura 4.5 mostra uma foto do espectrômetro Raman utilizado. O espectrômetro Raman confocal da NT-MDT permite obter mapas 1D e 2D, além de estar integrado com um microscópio de força atômica (AFM) e tunelamento (STM).

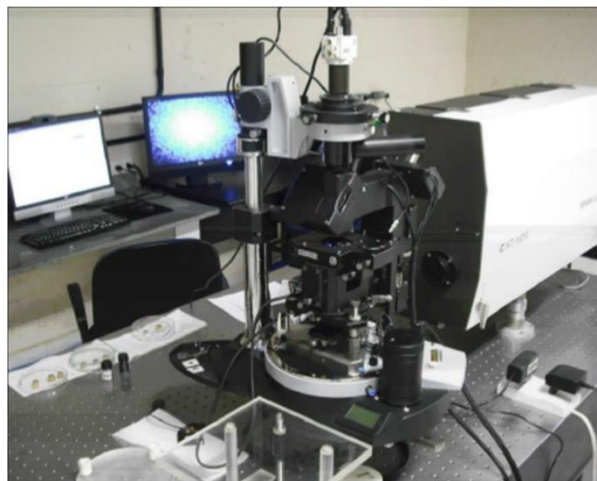


FIGURA 4.5 - Fotografia do espectrômetro Raman da NT-MDT de configuração Upright utilizado para as medições de espectroscopia Raman desta dissertação.

A Espectroscopia Raman tem importantes aplicações no estudo de meteoritos e micrometeoritos, pois fornece informações sobre composição mineralógica, fases estruturais e abundâncias moleculares. Ela permite uma comparação dos espectros dos meteoritos antes e depois deles serem expostos a processamento (térmico, ablação por laser, irradiação de íons ou fótons, ...) verificando se há variações na posição e na forma dos picos. Neste caso, o processamento está induzindo mudanças físico-químicas a serem investigadas. A utilização da espectroscopia Raman neste trabalho permitiu caracterizar as amostras, por comparação de seus espectros com os referenciados na literatura.

5. Resultados experimentais e discussão

5.1 Análises das crateras por Perfilometria

De acordo com a literatura, a razão profundidade/diâmetro (figura 5.1) para crateras simples⁵ feitas por meteoritos é de 1:5 a 1:7, para crateras complexas⁶ é de 1:10 a 1:20 (<http://astro.if.ufrgs.br/solar/tercrate.htm>) e para crateras feitas por micrometeoritos esta razão é de 1:2 (Love & Brownlee 1993). Estes valores da literatura serão utilizados para comparação com os resultados experimentais do presente trabalho. A superfície das amostras de jadeíta, quartzo e feldspato e as características morfológicas das crateras nelas produzidas por ablação laser foram analisadas utilizando a técnica de Perfilometria (ver seção 4.2.2). A técnica de Microscopia Óptica foi utilizada como técnica complementar com o objetivo de identificar a presença das crateras em cada uma de nossas amostras (ver Apêndice B).

Mediante esta técnica de Perfilometria foi possível caracterizar a superfície de nossas amostras e obter as imagens correspondentes de cada uma das crateras, depois da ablação com laser (ver seção 5.1.1). Para analisar as imagens e obter o valor do Diâmetro médio (D) e estimar o valor da Profundidade média das crateras (ΔZ) em cada amostra de silicato, foi utilizado o software Gwyddion (ver seção 5.1.1). Com este programa foram feitas para cada cratera, 10 medidas do diâmetro e 10 medidas da profundidade, por cada amostra, tanto no ar como em H₂O (ver tabela 5.1).

⁵- Crateras de morfologia “simples” têm depressões em forma de tigela e, na maioria dos casos, com paredes lisas.

⁶- Crateras de morfologia “complexa” geralmente apresentam: i) fundo raso liso e plano, ii) montanha ou pico central e iii) paredes das bordas internas formadas por terraços (como “curvas de nível” ou “degraus”). Podem ou não apresentar pequenas “crateras secundárias” em sua volta, criadas pelos materiais ejetados pelo impacto; possuem também estruturas em torno do anel externo, criado por materiais escavados pelo impacto.

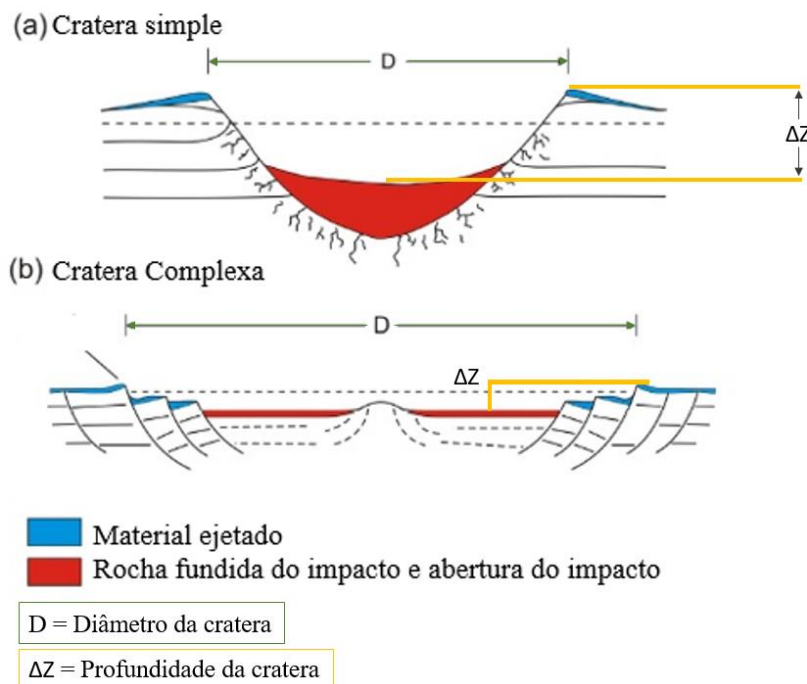


Figura 5.1 – Medição do diâmetro e profundidade para crateras simples e complexas de Meteoritos.

Fonte: https://www.psi.edu/epo/explorecraters_spn/background_spn.htm

A tabela 5.1 a continuação apresenta para cada fluência o valor do Diâmetro médio e a Profundidade média, assim como a razão profundidade/diâmetro e o desvio padrão por cada amostra estudada, tanto no ar como em H₂O, depois da ablação com laser. A comparação dos resultados apresentados na tabela 5.1 com os reportados na literatura (<http://astro.if.ufrgs.br/solar/tercrate.htm> e Love & Brownlee 1993), indicam que as crateras produzidas por laser em nossas amostras tanto no ar como em H₂O têm valores de razão profundidade/diâmetro entre aqueles típicos de crateras simples produzidas por meteoritos e por micrometeoritos.

Tabela 5.1 – Dimensões das crateras produzidas nas amostras de silicatos

Amostras	Fluência (J/cm ²)	Profundidade média, ΔZ (μm) (Desvio padrão)	Diâmetro médio, D (μm) (Desvio padrão)	$\Delta Z:D$
<i>(ablação no ar)</i>				
<i>Jadeíta</i>	117	252 (23)	357 (34)	1:1
	184	324 (3)	498 (71)	1:2
<i>Quartzo</i>	184	258 (9)	461 (22)	1:2
<i>Feldspato</i>	167	168 (15)	369 (83)	1:2
	184	309 (19)	468 (33)	1:2
<i>(ablação em H₂O)</i>				
<i>Jadeíta</i>	102	101 (2)	194 (22)	1:2
	184	95 (14)	296 (116)	1:3
<i>Quartzo</i>	184	271 (8)	938 (129)	1:3
<i>Feldspato</i>	102	146 (6)	506 (38)	1:3
	137	104 (17)	626 (40)	1:6

5.1.1 Exemplos da Análise das amostras por Perfilometria

As imagens das crateras, para cada uma das fluências, em cada uma de nossas amostras, foram obtidas a partir da técnica da perfilometria e analisadas utilizando o software Gwyddion. Gwyddion é um programa que principalmente, destina-se a análise de campos de altura obtidos pela digitalização de técnicas de microscopia de sonda (por exemplo AFM entre outras) e suporta muitos formatos de dados SPM. Ele pode ser usado também para processamento de imagens como a análise de dados de perfilometria (<http://gwyddion.net/>).

A continuação são apresentadas as imagens das crateras por cada fluência, obtidas para cada amostra de silicatos (Jadeíta, Quartzo e Feldspato).

- **Jadeíta**

Nas Figuras 5.2 e 5.3 podem ser vistas as imagens das crateras feitas (entre círculos vermelhos) das amostras de Jadeíta pós ablação no ar para fluências de 117 J/cm^2 e 184 J/cm^2 .

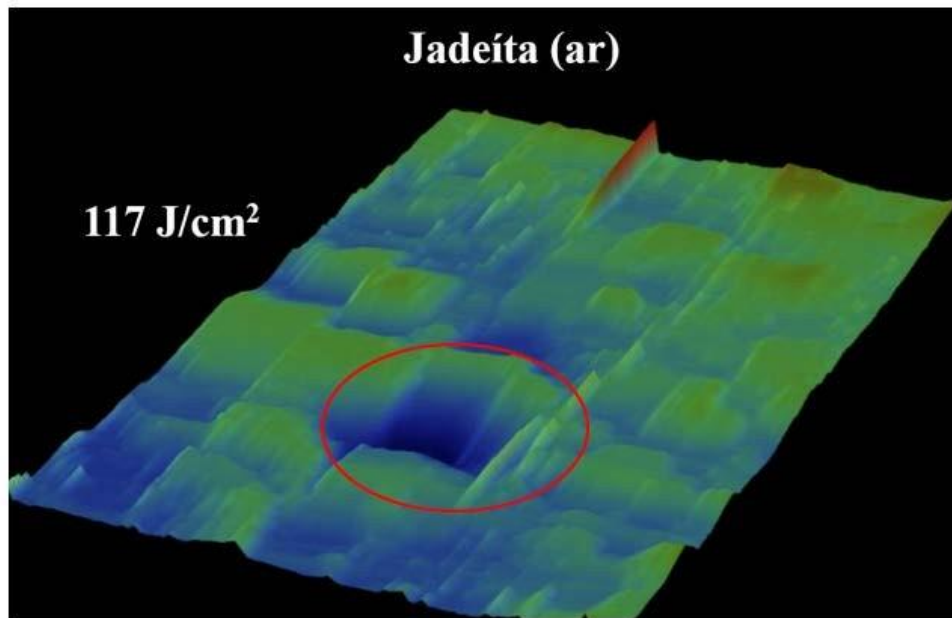


FIGURA 5.2 - Imagem computacional da cratera na amostra de Jadeíta pós ablação no ar.

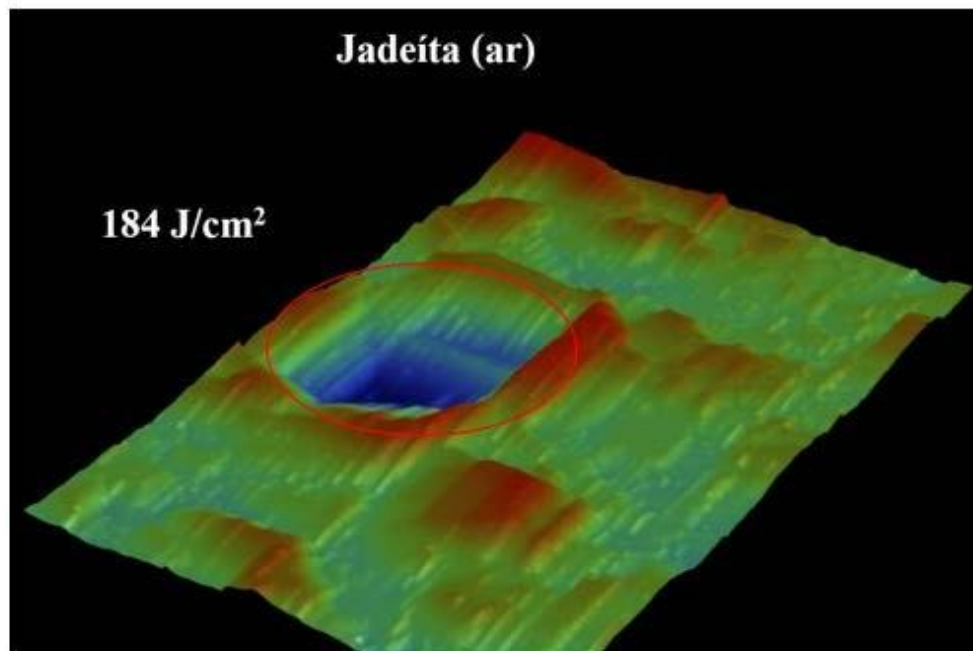


FIGURA 5.3 - Imagem computacional da cratera na amostra de Jadeíta pós ablação no ar.

Nas Figuras 5.4 e 5.5 podem ser vistas as imagens das crateras feitas (entre círculos vermelhos) das amostras de Jadeíta pós ablação em H₂O deionizada para fluências de 102 J/cm² e 184 J/cm².

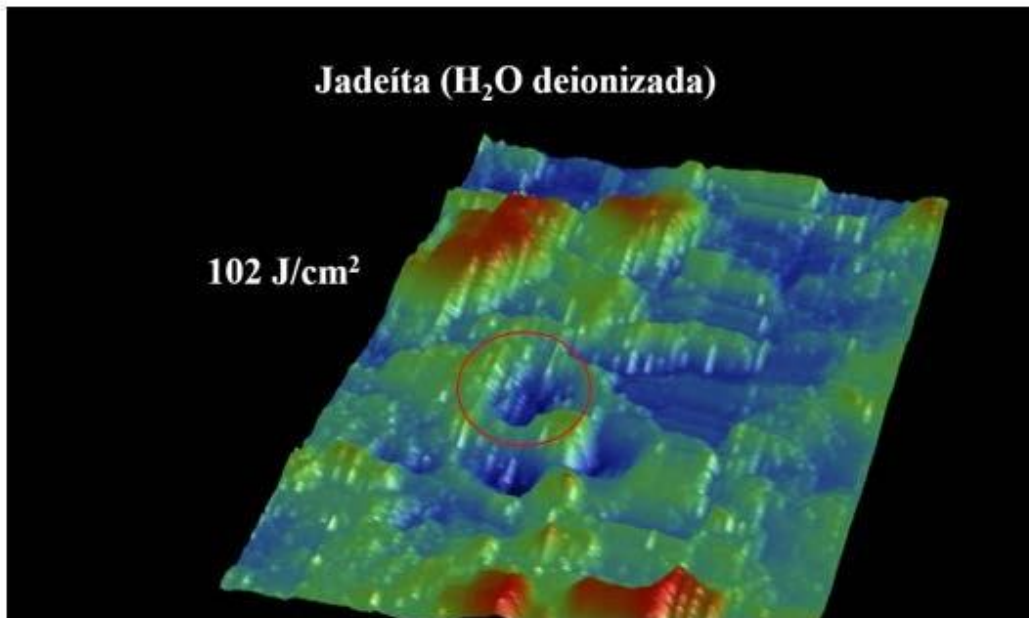


FIGURA 5.4 - Imagem computacional da cratera na amostra de Jadeíta pós ablação em H₂O deionizada.

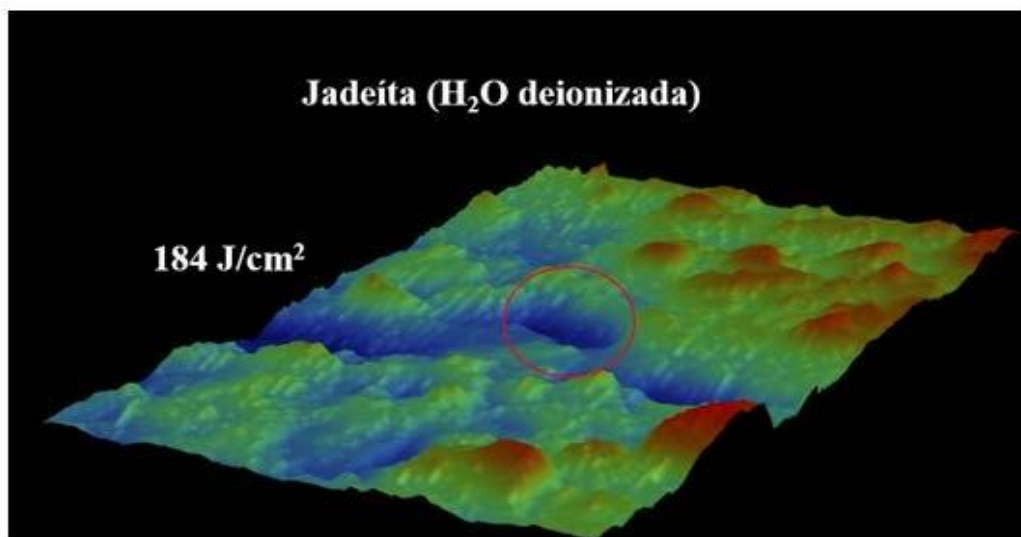


FIGURA 5.5 - Imagem computacional da cratera na amostra de Jadeíta pós ablação em H₂O deionizada.

- **Quartzo**

Nas Figuras 5.6 e 5.7 são apresentadas as imagens das crateras feitas (entre o círculo vermelho) nas amostras de Quartzo pós ablação no ar e em H₂O deionizada com fluência 184 J/cm².

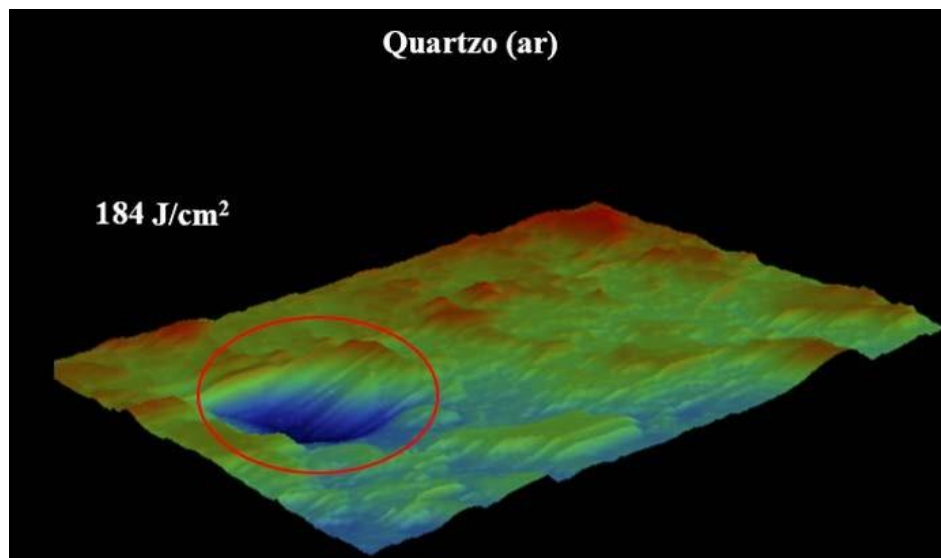


FIGURA 5.6 - Imagem computacional da cratera na amostra de Quartzo pós ablação no ar.

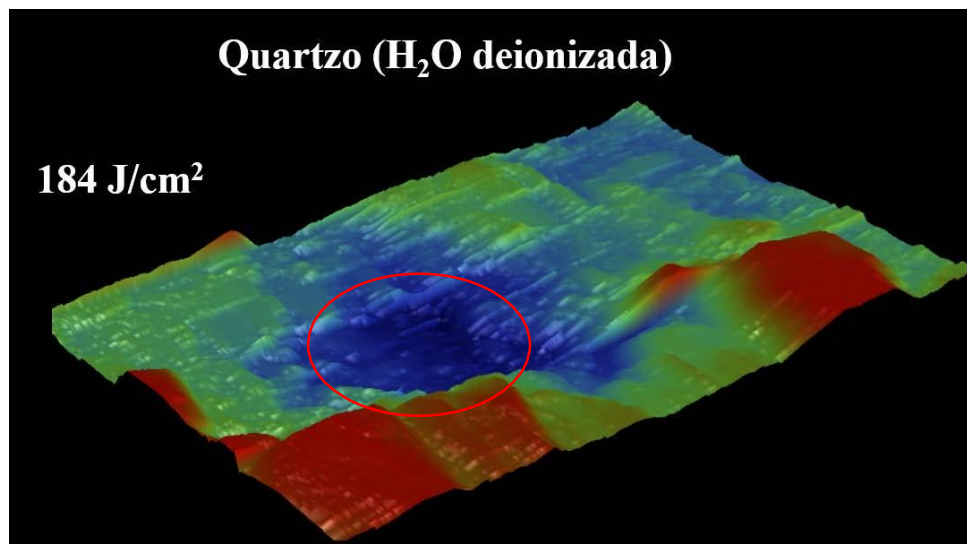


FIGURA 5.7 - Imagem computacional da cratera na amostra de Quartzo pós ablação em H₂O deionizada.

- **Feldspato**

Nas Figuras 5.8 e 5.9 são apresentadas as imagens das crateras feitas (entre círculos vermelhos) na amostra de Feldspato pós ablação no ar com fluências de 167 J/cm^2 e de 184 J/cm^2 .

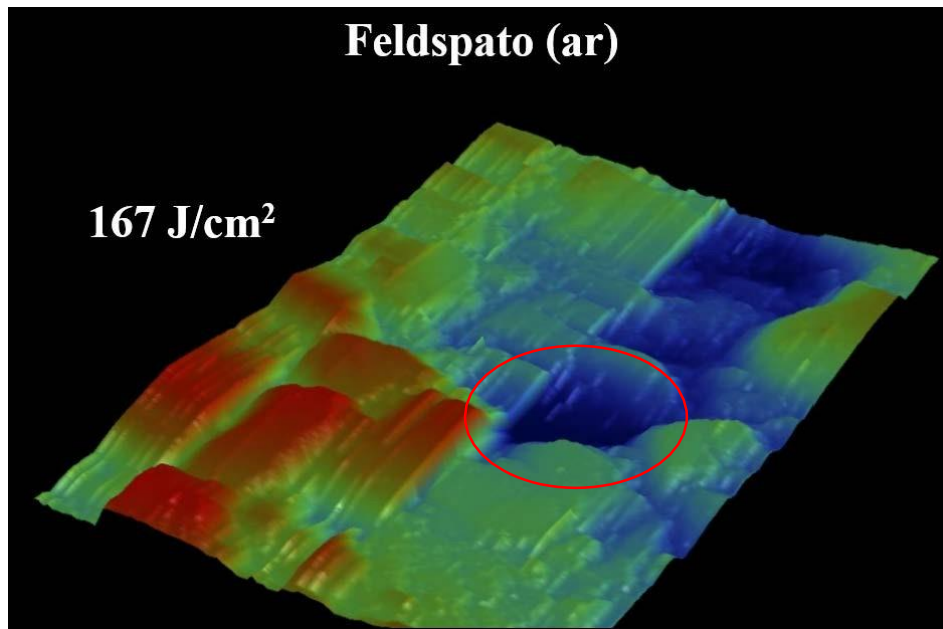


FIGURA 5.8 - Imagem computacional da cratera na amostra de Feldspato pós ablação no ar.

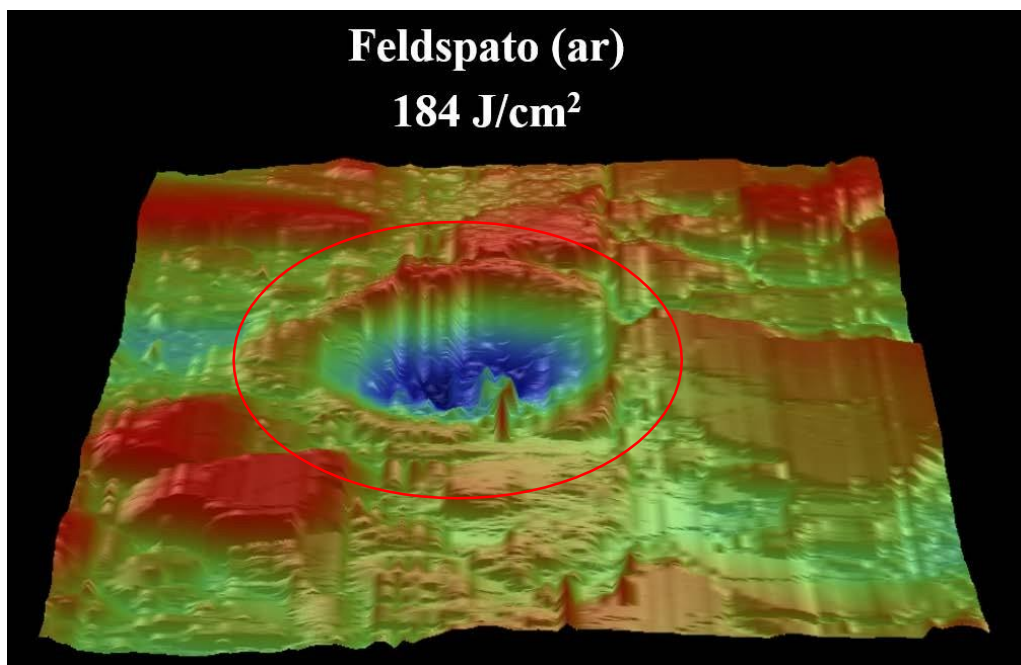


FIGURA 5.9 - Imagem computacional da cratera na amostra de Feldspato pós ablação no ar.

Nas Figuras 5.10 e 5.11 são apresentadas as imagens das crateras feitas (entre o círculo vermelho) na amostra de Feldspato irradiada em H₂O deionizada com fluência de 102 J/cm² e 137 J/cm².

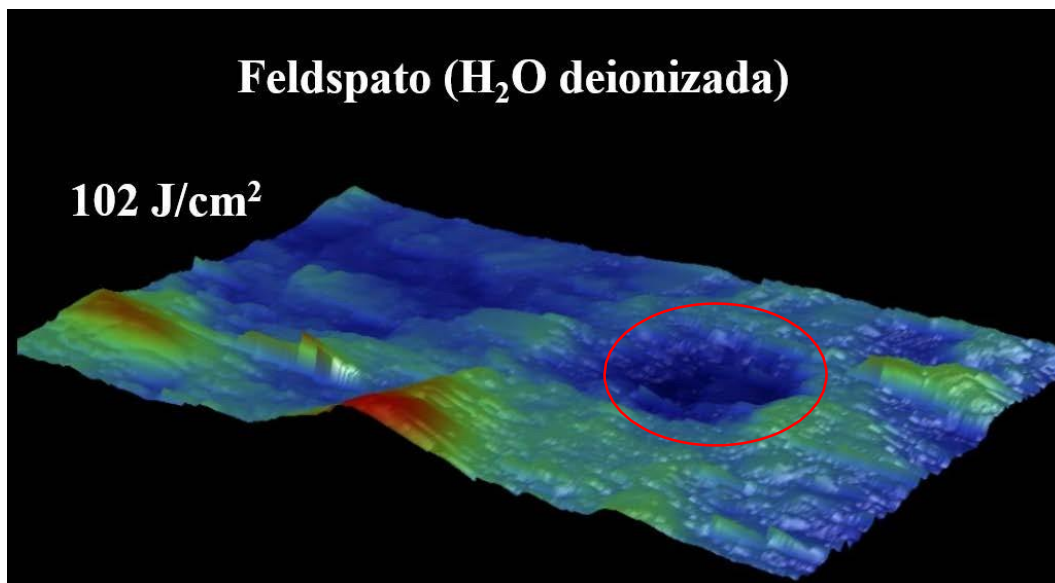


FIGURA 5.10 - Imagem computacional da cratera na amostra de Feldspato pós ablação em H₂O deionizada.

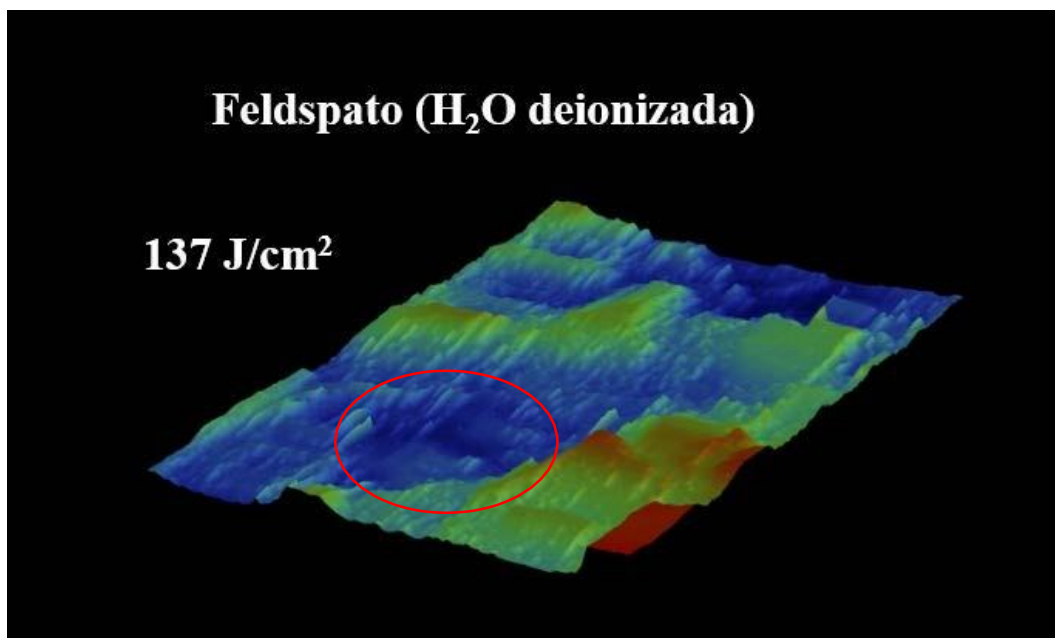


FIGURA 5.11 - Imagem computacional da cratera na amostra de Feldspato pós ablação em H₂O deionizada.

5.2 Análises das amostras por Espectroscopia Raman

Os espectros Raman das amostras de jadeíta, quartzo e feldspato foram obtidos em aquisições de 80 s. O comprimento de onda do laser pulsado foi de 473 nm (cor azul). O Si puro foi utilizado para calibrar o equipamento, a sua banda característica no espectro Raman se encontra em $520,7 \text{ cm}^{-1}$. O procedimento de calibração foi executado uma vez por dia (ou sempre que necessário) através da aquisição do espectro de uma amostra padrão de Si puro durante 5 s, Fig 5.12. Para a obtenção dos espectros foi tirado o background de cada um deles. Como descrito no capítulo 3, todas as amostras dos minerais estudados foram preparadas na forma de pastilhas depositadas sobre suporte de índio. A principal banda de absorção do In é em 268 cm^{-1} ; como pode ser visto na Fig. 5.13, esta banda não interfere com as bandas observadas nos espectros Raman das amostras. Outra referência para controlar a aquisição de espectros é a banda em 2331 cm^{-1} , observada em todos os espectros Raman. Ela é atribuída ao nitrogênio da atmosfera.

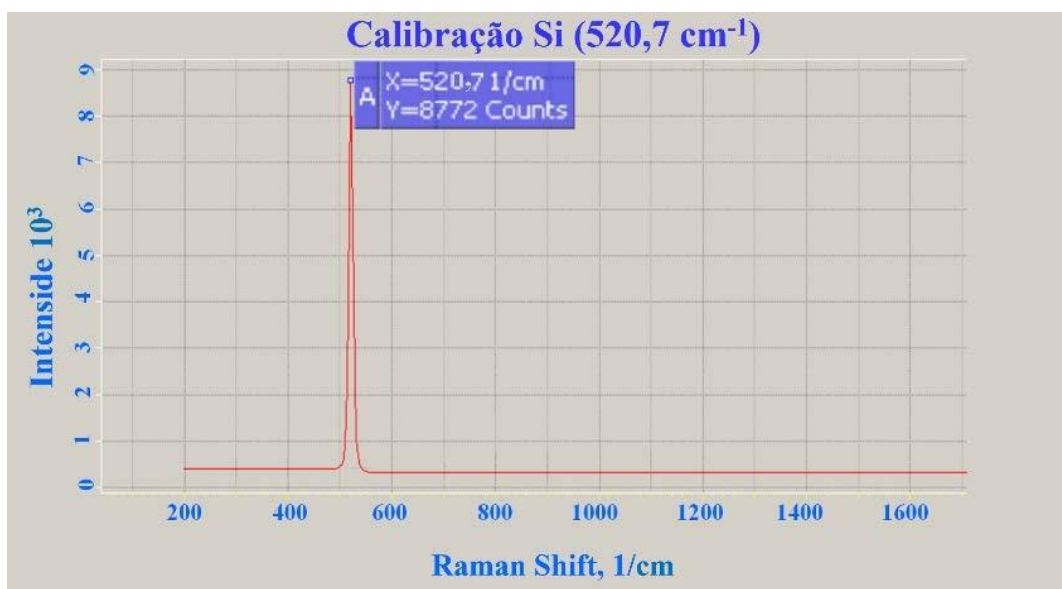


Figura 5.12 - Espectro Raman da amostra padrão de Si puro utilizada para calibrar o equipamento.

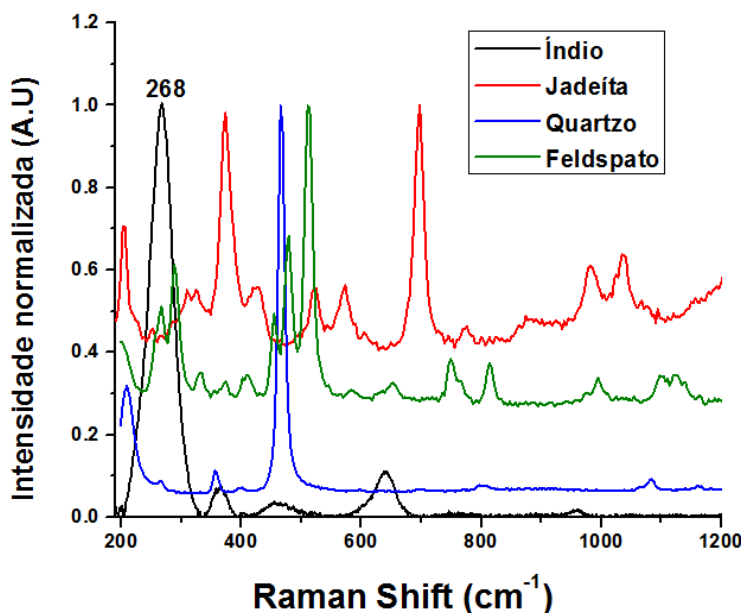


Figura 5.13 - Espectros Raman de jadeíta, quartzo e feldspato, adquiridos até ablação, comparados com o de índio puro.

Devido as irregularidades das superfícies das amostras, foi preciso fazer mapas Raman 1D por toda a superfície das crateras, dentro e fora delas, com o objetivo de examinar a maior área possível e observar possíveis mudanças provocadas pelas ablações. O dispositivo onde se coloca a amostra para fazer os mapas Raman é um scanner que se movimenta por percursos de apenas 90 por 90 μm , razão pela qual foi preciso obter vários espectros pontuais na mesma cratera para compor os mapas representativos de toda a sua área. Usou-se o seguinte procedimento para obter os mapas: a partir da seleção de um ponto dentro da cratera, foram obtidos espectros pontuais varrendo 5 pontos em cada sentido dos eixos ortogonais; assim, para cada mapa foram obtidos um total de 20 espectros (a origem do mapa não conta) dentro da cratera mais 5 espectros pontuais fora da cratera. Este procedimento foi realizado para cada uma das crateras produzidas por ablação no ar e em água. Foram selecionados alguns entre os melhores espectros pontuais de cada cratera para serem exibidos nas figuras seguintes.

As notações utilizadas nas figuras seguintes "sem_ ablação" e "pós_ ablação" se referem, respectivamente, a espectros das amostra antes da ablação (obtidos em pontos fora das crateras) e espectros depois da ablação (obtidos em pontos dentro das crateras).

Em geral, para estruturas de silicatos, as bandas de primeira ordem ocorrem na região de número de onda de ~ 200 a 1200 cm^{-1} (Mysen & Richet, 2005). As bandas acima de 600 cm^{-1} são atribuídas aos modos vibracionais das ligações Si-O e as bandas abaixo de 400 cm^{-1} são devidas aos modos vibracionais Si-O-Si. As vibrações responsáveis pelas bandas entre 300 e 400 cm^{-1} estão relacionadas com o número de anéis formados pelos tetraedros SiO_4 em estruturas sílicas cíclicas. As estruturas com quatro tetraedros SiO_4 , como o feldspato, têm vários modos T-O-T (combinação das camadas tetraédricas (T) e octaédricas(O)) acima de 500 cm^{-1} .

Para analisar os espectros Raman, é importante ter em conta que as frequências de vibração dos silicatos podem decrescer com a temperatura (McMillan et al., 1992).

- **Jadeíta**

As Fig. 5.14 e 5.15 apresentam alguns dos espectros Raman obtidos para as amostras de jadeíta antes e depois da ablação com o laser pulsado em ar, para fluências de 117 J/cm^2 e 184 J/cm^2 e em H_2O deionizada, para fluências de 102 J/cm^2 e 184 J/cm^2 . O espectro Raman da jadeíta apresenta bandas na região de número de onda entre 200 cm^{-1} e 1200 cm^{-1} .

A banda mais intensa se encontra em 699 cm^{-1} , coincidindo com a banda reportada na literatura (base de dados Ruff) ela é atribuída ao estiramento simétrico das ligações Si-O-Si (Shurvell et al., 2001; Prencipe, 2012). Pode-se observar também duas bandas entre 990 e 1040 cm^{-1} atribuídas aos modos de estiramentos Si-OH (McMillan et al, 1986) e duas bandas entre 205 e 376 cm^{-1} relacionadas ao estiramento da ligação de Al-O. No caso do ar apenas pequenas mudanças espectrais foram observadas. Foi notado que, depois da ablação, apareceu um alargamento das bandas ao longo de todo o espectro, que pode ser devido as modificações nas estruturas cristalinas da jadeíta causadas pelo aumento de temperatura provocado pelo impactos do laser. Este efeito foi mais evidente no caso da H_2O . Para fluências de 184 J/cm^2 na H_2O deionizada observa-se uma nova banda perto de 900 cm^{-1} , ela é atribuída ao modo de estiramento Si-OH (McMillan et al, 1986).

Jadeíta_ar

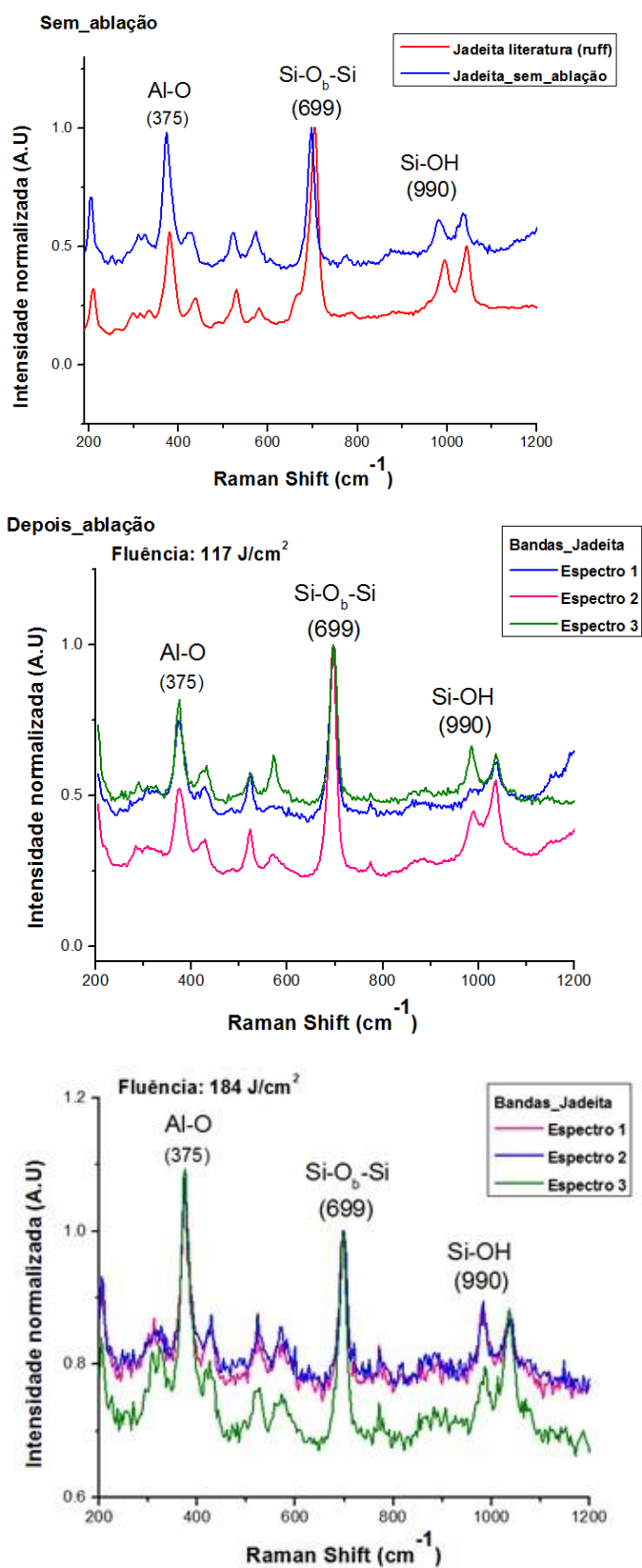


Figura 5.14 - Espectros Raman de jadeíta antes e pós ablação no ar.

Jadeíta_H₂O deionizada

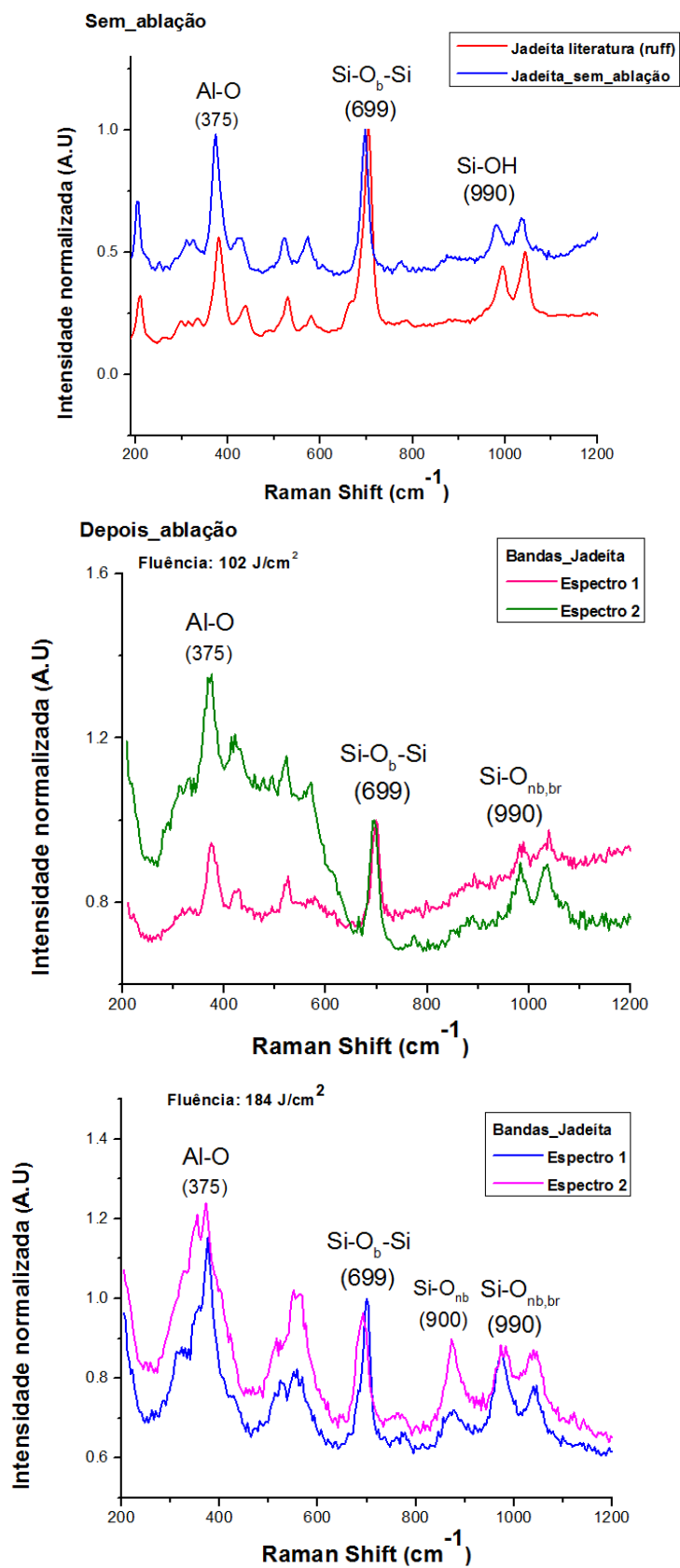


Figura 5.15 - Espectros Raman de jadeíta antes e pós ablação em H₂O deionizada.

- **Quartzo**

O espectro Raman do quartzo cristalino apresenta bandas entre 200 e 1200 cm^{-1} , caracterizando-se por ter uma banda intensa em 465 cm^{-1} , associada ao modo vibracional de estiramento simétrico Si-O-Si. Esta banda é suficiente para distinguir corretamente a forma cristalina do quartzo (Ostrooumov, 2012). As linhas superiores a 600 cm^{-1} se encontram em correlação com os modos das ligações Si-O intratetraédricas, assim como as bandas embaixo de 400 cm^{-1} se devem aos modos de torção e deformação das ligações Si-O-Si intertetraédricas. As vibrações responsáveis da banda na região entre 300-400 cm^{-1} se atribuem as vibrações relacionadas com o número de membros nos anéis formados pelos tetraedros SiO_4 (Ostrooumov, 2012). As bandas correspondentes a 1060 e 1200 cm^{-1} são modos de estiramento antissimétrico e a banda perto de 800 cm^{-1} se atribui a vibrações de oxigênio perpendiculares a linha imaginária entre dois átomos de Si (McMillian & Wolfe, 1995).

As figuras 5.16 e 5.17 apresentam os espectros Raman para o α - quartzo cristalino analisado tanto em ar como em H_2O deionizada. Os espectros sem ablação são comparados com os reportados na literatura (base de dados Ruff). Os espectros, depois da ablação com laser, foram obtidos a partir da mínima (e única) fluência que permitiu observar uma cratera na amostra. A fluência foi de 184 J/cm^2 .

Antes da ablação em os meios, ar e H_2O , observa-se uma estrutura cristalina ordenada do α – quartzo; isto se pode constatar a partir da banda intensa observada a 465 cm^{-1} , devida a forma cristalina do quartzo SiO_2 . Além desta, o α – quartzo apresenta bandas com número de onda próximo de 206, 395, 466, 806, 1082 e 1160 cm^{-1} . Estas formas detalhadas das diversas espécies de sílica correspondem às bandas observadas (Lazarev, 1995). Depois da ablação começa-se a perceber nas experiências feitas tanto em ar quanto em H_2O , uma desordem estrutural interna do quartzo, indicada pelo gradual alargamento e mudança na frequência das bandas características. Muitos estudos sobre o quartzo cristalino mostram que estes defeitos estruturais existem ao redor dos oxigênios não ligados (McMillian & Wolfe, 1995).

Os defeitos estruturais internos do quartzo são mais perceptíveis no espectro depois da ablação na H_2O , porque pode ser observado o desaparecimento de algumas bandas como: 806, 1082 e 1160 cm^{-1} . Depois da ablação do quartzo que foi irradiado no ar, ocorreu uma mudança na frequência da banda característica 465 cm^{-1} para números de onda menores (ver seção 5.3 para uma análise estatística deste fenômeno observado), que em geral indica que as distâncias médias entre os átomos podem ser maiores, ou seja, que a rede cristalina se expande levemente. Na literatura é reportado que o quartzo quando é submetido a altas temperaturas, as bandas podem se deslocar para números de onda menores (McMillan et al. 1992, Shiv K. Sharma et al. 1997).

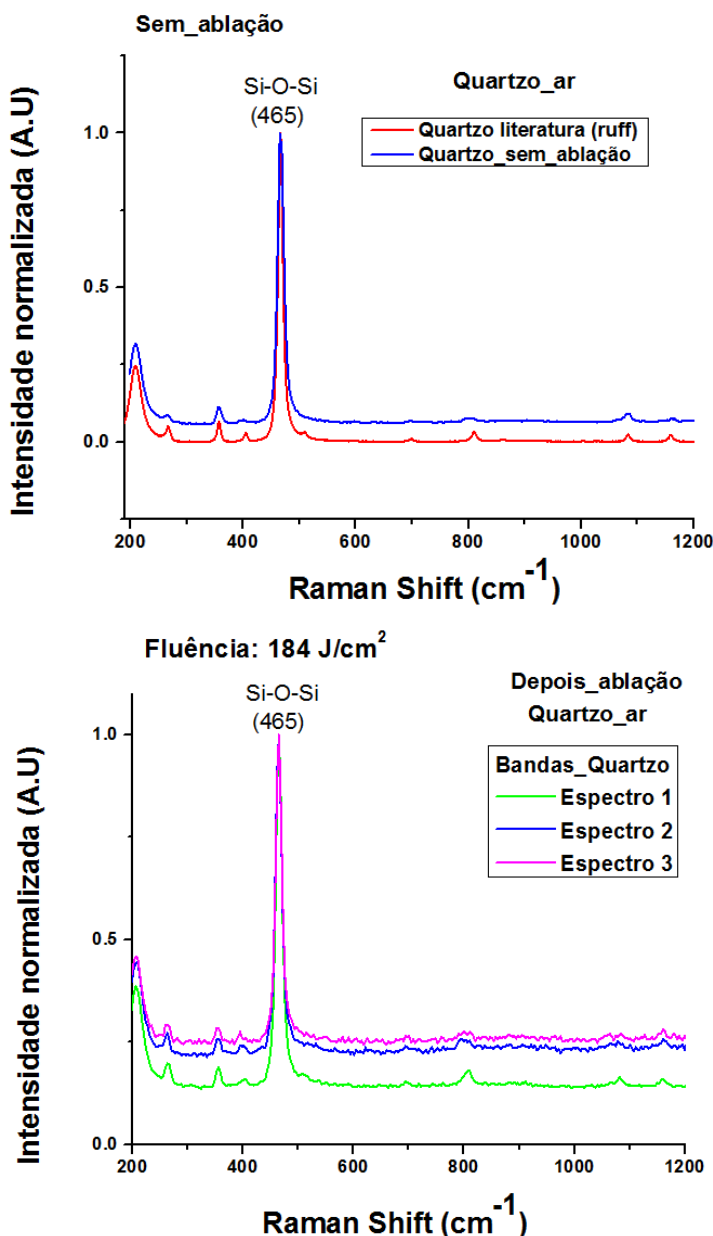


Figura 5.16 - Espectros Raman de Quartzo antes e pós ablação no ar.

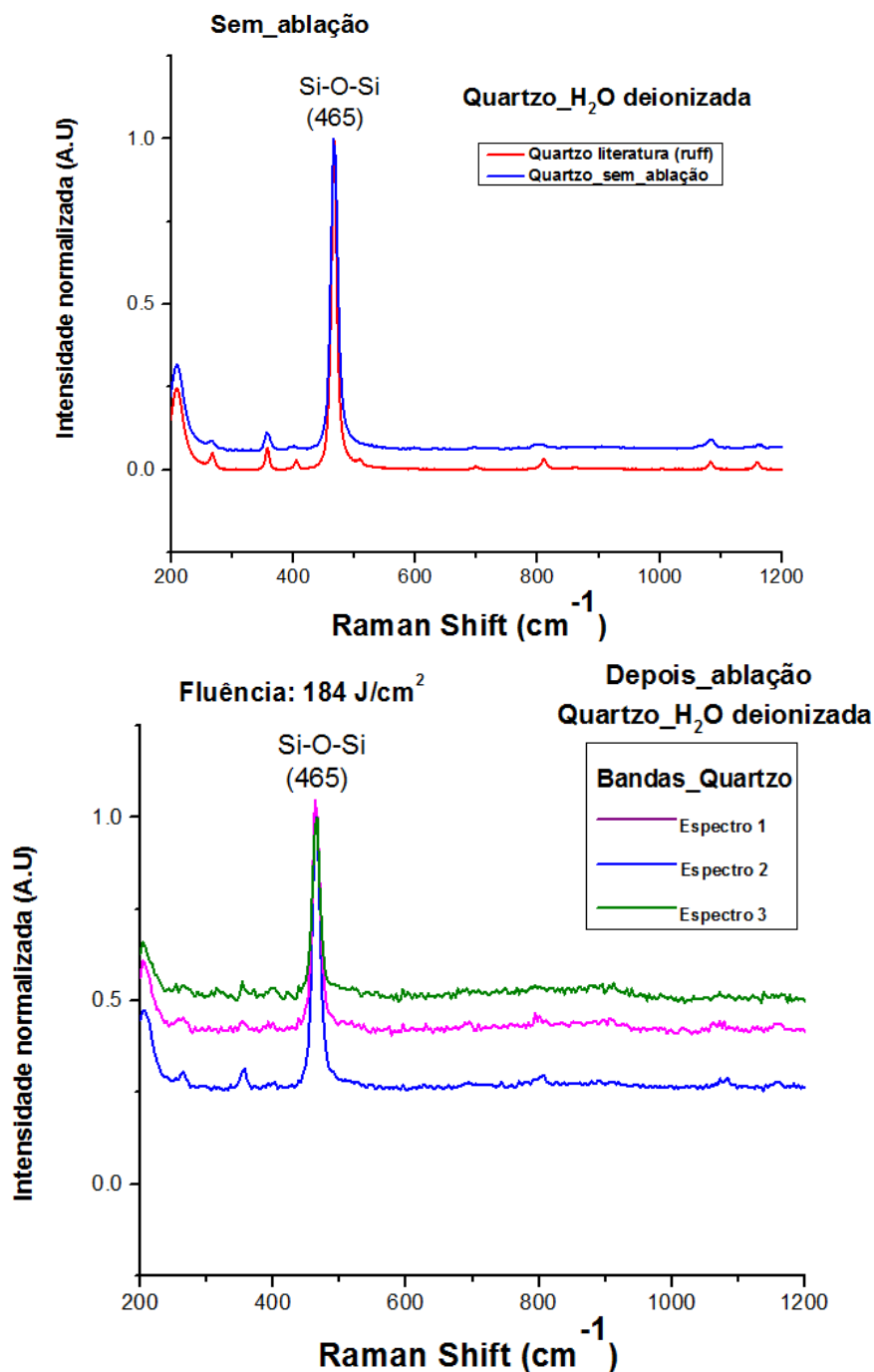


Figura 5.17 - Espectros Raman de Quartzo antes e pós ablação em H₂O deionizada.

- **Feldspato**

Os feldspatos pertencem ao grupo dos tectosilicatos, sua estrutura com tetraedros totalmente ligados produz um padrão espectral de Raman diferente dos silicatos de tipo orto, cadeia, anel e camada, nos quais o tetraedro TO₄ não está ligado ou só está parcialmente ligado com outra unidade de TO₄ (Deer et al.1991).

Suas características espectrais são diferentes dos outros tectosilicatos tais como o quartzo (Sharma et al. 1983, Matson et al. 1986). Os feldspatos naturais apresentam ligação de K-Na que podem ser separáveis a temperatura $> 8000\text{C}$ (Wang et al. 2003).

Na figura 5.18 e 5.19 são apresentados os espectros Raman do feldspato com suas bandas características que se encontram entre 200 e 1200 cm^{-1} , sendo reconhecidas suas três bandas principais entre 450 e 550 cm^{-1} . A banda mais forte encontra-se na região entre 500 e 520 cm^{-1} e apresenta uma correlação com o tamanho do anel feito pelo tetraedro TO_4 (John J. Freeman et al. 2008). Os espectros das diferentes classes do feldspato são muito parecidos. As bandas abaixo de 400 cm^{-1} correspondem aos modos de translação e rotação dos anéis dos quatro membros. As bandas mais fracas que se encontram na região de 900 a 1200 cm^{-1} foram atribuídas aos modos de estiramentos vibracionais do tetraedro. As bandas de intensidade média/fraca na região de 700 a 900 cm^{-1} pertencem aos modos de deformação do tetraedro (McKeown's, 2005).

A figura 5.18 e 5.19 apresentam os espectros Raman para o feldspato antes e depois da ablação com laser em ar, para fluências de 167 J/cm^2 e 184 J/cm^2 e em H_2O , para fluências de 102 J/cm^2 e 137 J/cm^2 . Todos os espectros sem ablação foram comparados com os espectros reportados na literatura (base de dados Ruff). Depois da ablação as intensidades das bandas não mudaram muito em relação as da amostra sem ablação. Ao contrário, existe um alargamento das bandas (mais evidente no caso da H_2O) ao longo do todo o espectro que pode ser causado pelas modificações estruturais do feldspato devido ao aumento da temperatura provocado pelos impactos do laser. De fato sabemos que o feldspato submetido a alta pressão e/ou temperatura pode mudar suas propriedades físicas (Bauer et al. 1998). Todos os espectros do feldspato, depois da ablação para as diferentes fluências, apresentaram um deslocamento das bandas para números de onda menores (ver seção 5.3 for uma análise estatística deste fenômeno observado) que pode ser devido à desordem estrutural do feldspato quando é submetido a alta temperatura.

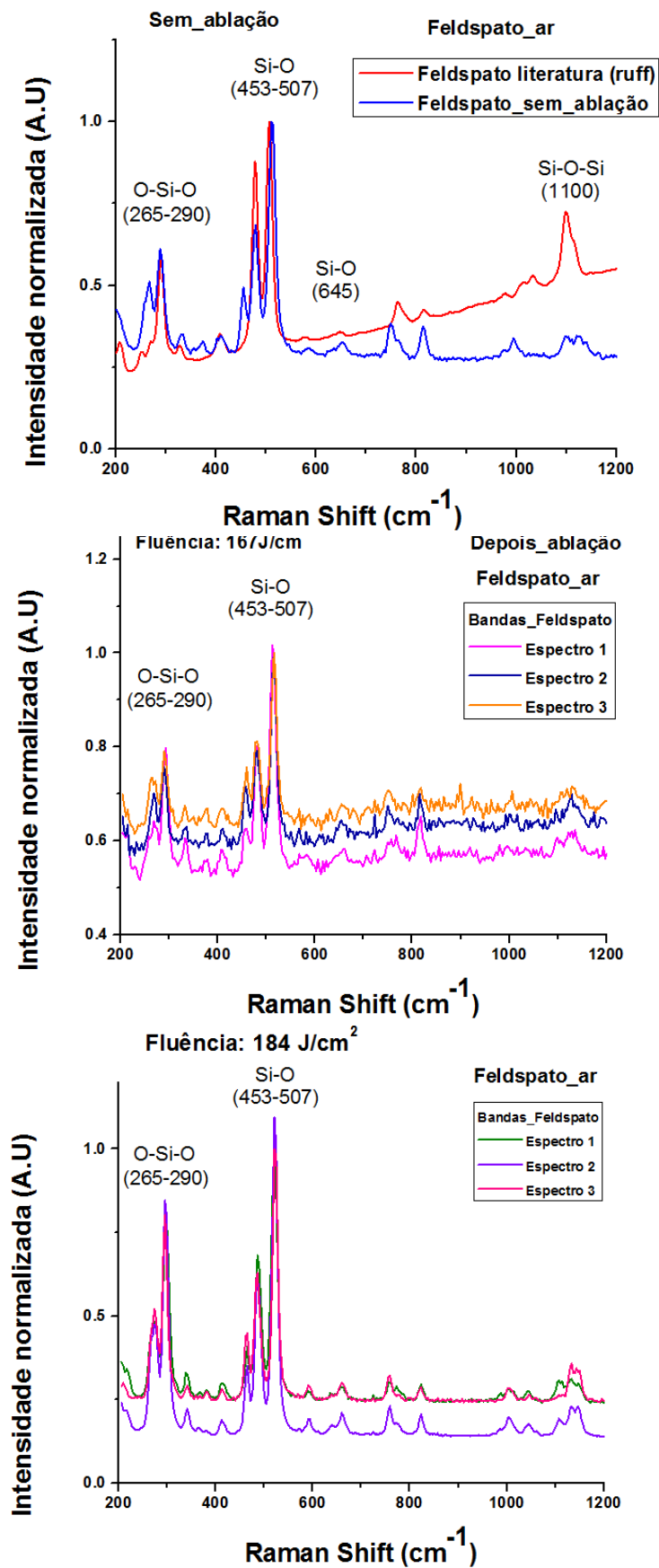


Figura 5.18 Espectros Raman de feldspato antes e pós ablação no ar.

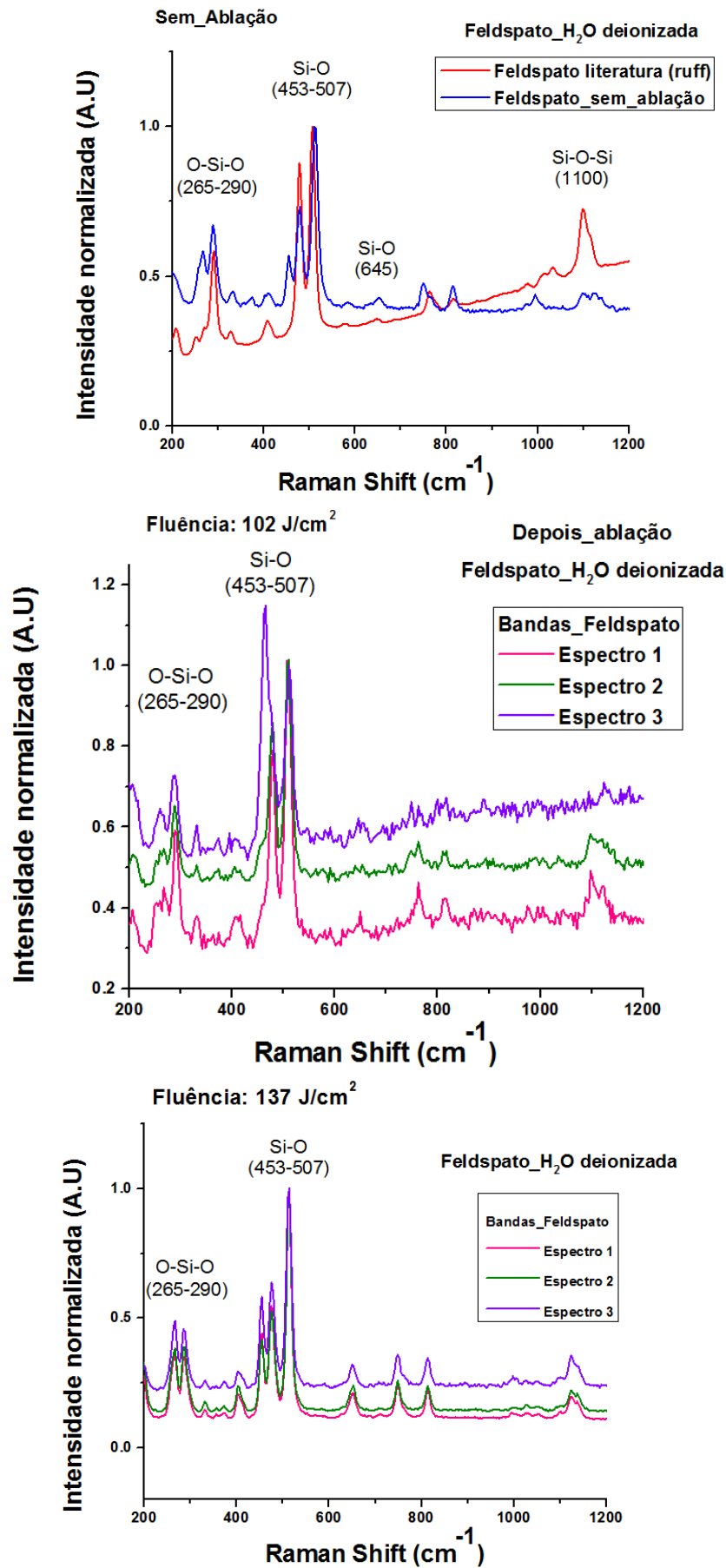


Figura 5.19 Espectros Raman de feldspato antes e pós ablação em H₂O deionizada.

5.3 Análise das alterações dos espectros Raman provocadas pelas ablações

Com o propósito de fazer ajustes e análises mais detalhadas dos espectros Raman obtidos, foi utilizado o programa de análise PeakFit (v4.06) (<http://www.sigmaplot.co.uk/products/peakfit/peakfit.php>). Foram selecionados os melhores espectros (em termos de S/N) de cada uma das amostras de silicatos com um total de 413 espectros para fazer as análises com o PeakFit e os resultados foram processados no programa OriginPro 9.0. Com o PeakFit obtivemos para cada uma das amostras dos silicatos três parâmetros diferentes para 2-4 bandas principais: amplitude, centro e largura a meia altura (FWHM). Na hora de fazer os mapas automatizados por cada uma das crateras, por causa da rugosidade superficial das amostras, se perdia a focalização, fazendo com que a intensidade e a FWHM não foram confiáveis. Por isto, o único parâmetro utilizado para a análise estatística foi o centro das bandas.

Na literatura é reportado que incrementos de temperatura e/ou pressão podem produzir mudanças significativas nas propriedades físicas e químicas dos silicatos (Kushiro, 1984). O processo de ablação pode ocorrer a temperaturas acima de 1200⁰C (M. Morales et al. 1997). Tendo em conta que nossas amostras foram submetidas a estas temperaturas durante o processo de formação de crateras, e que altas temperaturas podem produzir modificações nas propriedades das amostras, fizemos um estudo detalhado de cada amostra a partir da distribuição estatística dos centros das 2-4 bandas principais. Os espectros obtidos para cada amostra fora das crateras representam a parte do mineral que não foi irradiada; estes espectros serão utilizados como referências na comparação das mudanças acontecidas dentro das crateras, isto é, pós ablação.

- **Jadeíta**

Ablação no ar atmosférico

Inicialmente foram analisados os espectros Raman da jadeíta irradiada no ar com as fluências de 117 J/cm² e de 184 J/cm². Foram selecionadas três faixas de número de onda por cada espectro para melhor estudar a distribuição estatística dos centros das bandas de absorção em cada faixa. Cada medida foi feita em pontos diferentes, isto devido as deformidades nos pontos.

Nas figuras 5.20, 5.21 e 5.22 pode-se observar que depois das irradiações (Dentro_Cratera) com as duas fluências citadas, quase sempre ocorre um pequeno deslocamento (shift) dos centros das bandas para números de ondas menores. As exceções são encontradas para a fluência de 184 J/cm², para a banda entre 696 cm⁻¹ e 700 cm⁻¹ (figura 5.21) e a para banda entre 1036 cm⁻¹ e 1040 cm⁻¹ (figura 5.22).

Nestes dois casos pode-se observar que antes e depois da irradiação não há mudanças espectrais significativas. Esta tendência dos centros das bandas se deslocarem para números de onda menores pode ser devida ao fato de que com o processo de ablação as amostras de jadeíta são expostas a altas temperaturas que podem induzir mudanças, causando desordens na sua estrutura cristalina. De fato, foi reportado na literatura que aumentos de temperatura e pressão podem causar desordens nas estruturas cristalinas dos silicatos, afetando a topologia estrutural e os ambientes de coordenação de cátions e de ânions nos silicatos submetidos a ablação (ver seção 5.2 e referências Kushiro, 1984 e F. Hochella, 1985).

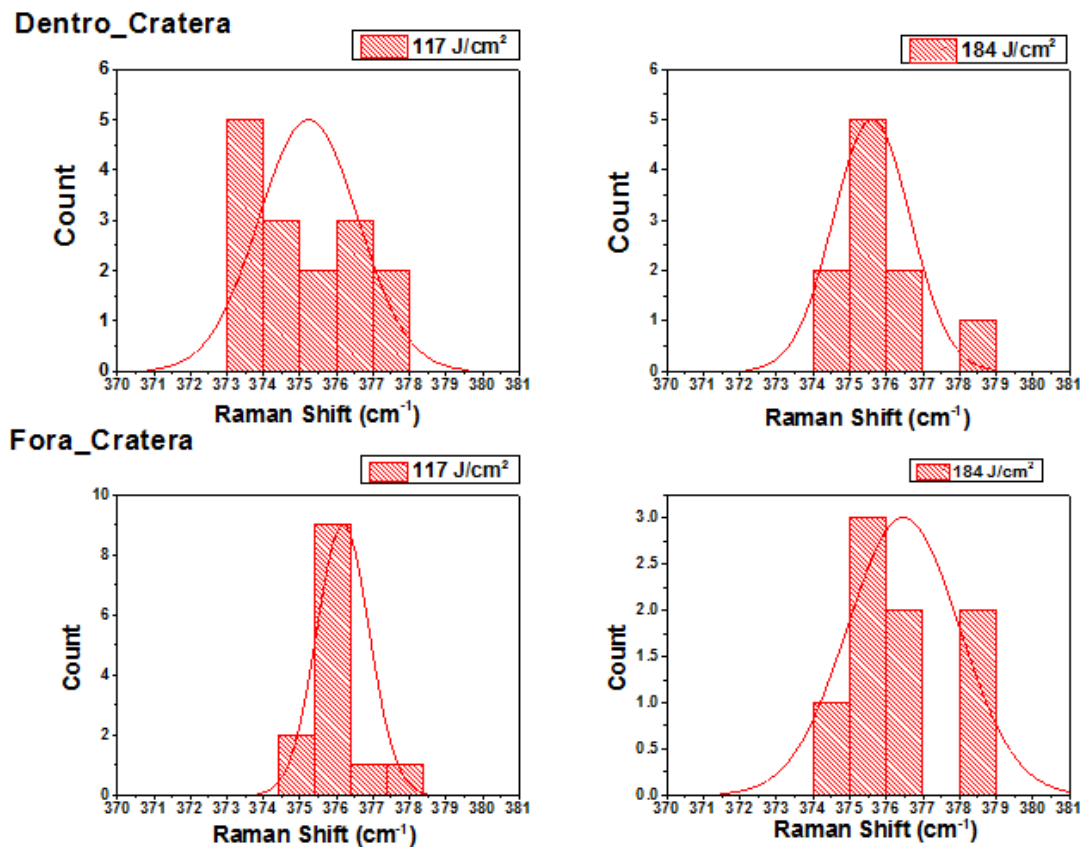


Figura 5.20 - Distribuições dos centros de bandas de absorção entre 370 cm^{-1} e 381 cm^{-1} da jadeíta antes e pós irradiada no ar.

Todos os valores dos centros das bandas podem ser vistos na tabela 5.2. Note que as curvas vermelhas mostradas nas figuras 5.20, 5.21 e 5.22 apresentam a distribuição normal com o mesmo desvio meio padrão do correspondente conjunto de dados. Estes dados também estão reportados na tabela 5.2.

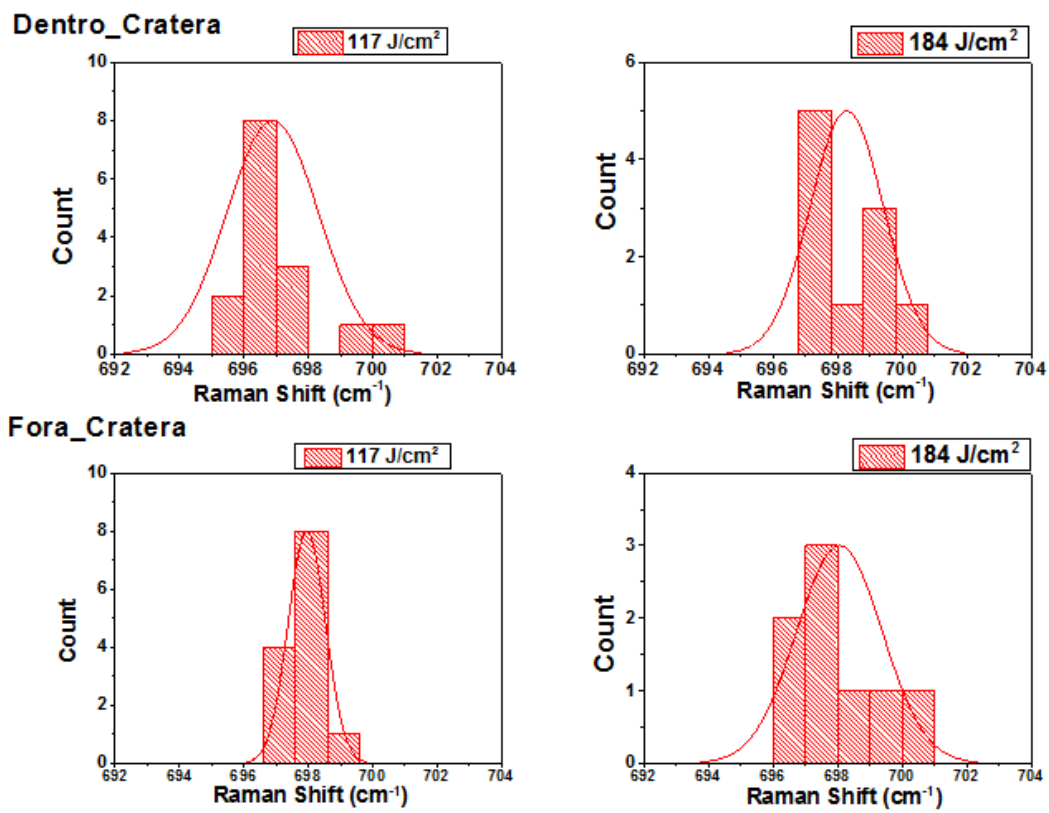


Figura 5.21 - Distribuições dos centros de bandas de absorção entre 692 cm⁻¹ e 704cm⁻¹ da jadeíta antes e pós irradiada no ar.

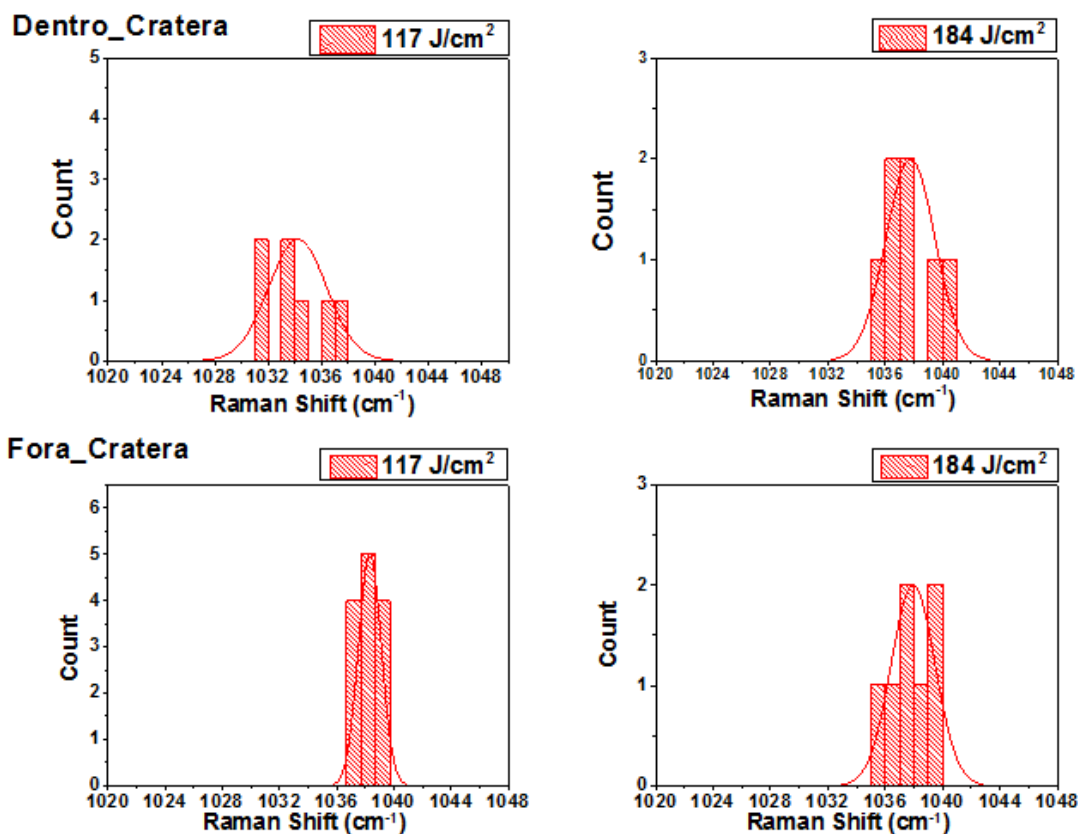


Figura 5.22 - Distribuições dos centros de bandas de absorção entre 1020 cm^{-1} e 1048 cm^{-1} para a jadeíta antes e pós irradiada no ar.

Ablação em H₂O

Foram analisados os espectros Raman da jadeíta irradiada em H₂O deionizada para as fluências de 102 J/cm^2 e de 184 J/cm^2 . Repetindo o método anterior, os espectros foram divididos em três faixas de número de onda para analisar os centros das bandas de absorção em cada faixa, dentro e fora das crateras.

Nas figuras 5.23, 5.24 e 5.25, sobre medições correspondentes ao interior das crateras, observa-se que existem deslocamentos dos centros das bandas de absorção para números de onda menores em ambas as fluências consideradas. Como no caso da ablação no ar, os deslocamentos podem ser explicados pelo aumento da desordem estrutural que apresenta a jadeíta depois da ablação (ou seja, exposição a alta temperatura).

As curvas vermelhas mostradas nas figuras representam a distribuição normal com o mesmo desvio médio padrão do correspondente conjunto de dados. A tabela 5.2 fornece o número total de espectros analisados e os valores das médias e dos desvios padrão das distribuições dos centros das bandas, para cada faixa de número de ondas considerada.

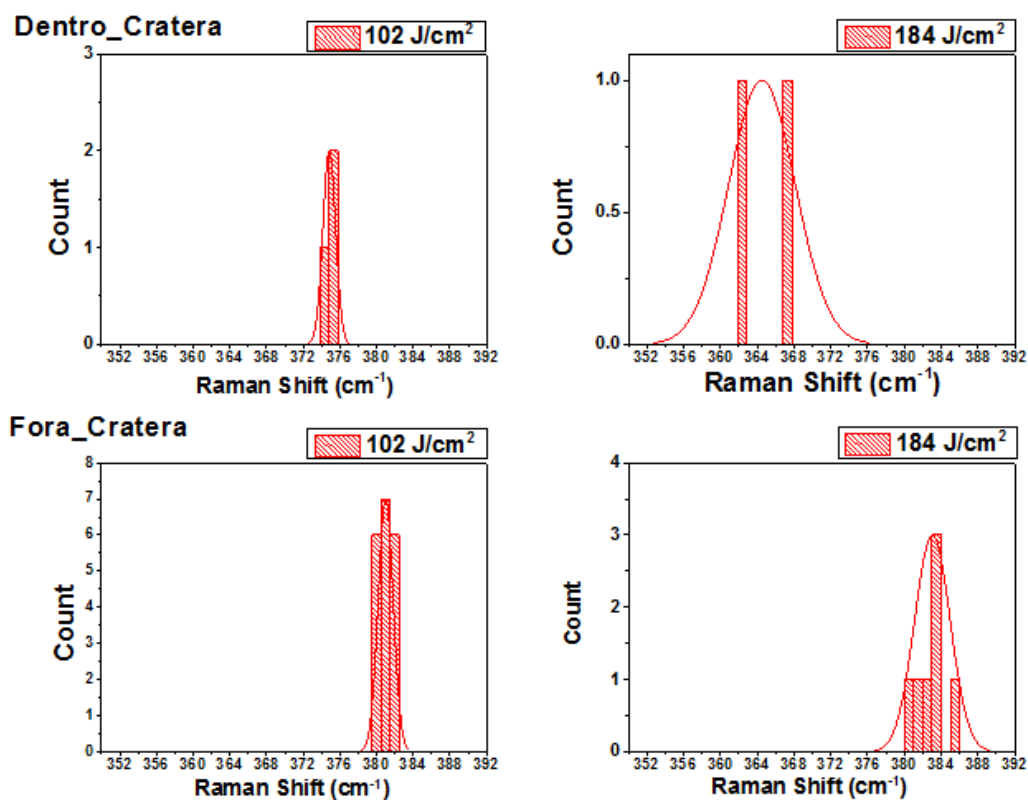


Figura 5.23 - Distribuições dos centros de bandas de absorção entre 352 cm^{-1} e 392 cm^{-1} da jadeíta antes e pós irradiada em H_2O deionizada.

No gráfico da figura 5.24 observa-se que nas medidas “dentro cratera” existem deslocamentos para números de onda menores, para ambas as fluências: 102 J/cm^2 e 184 J/cm^2 .

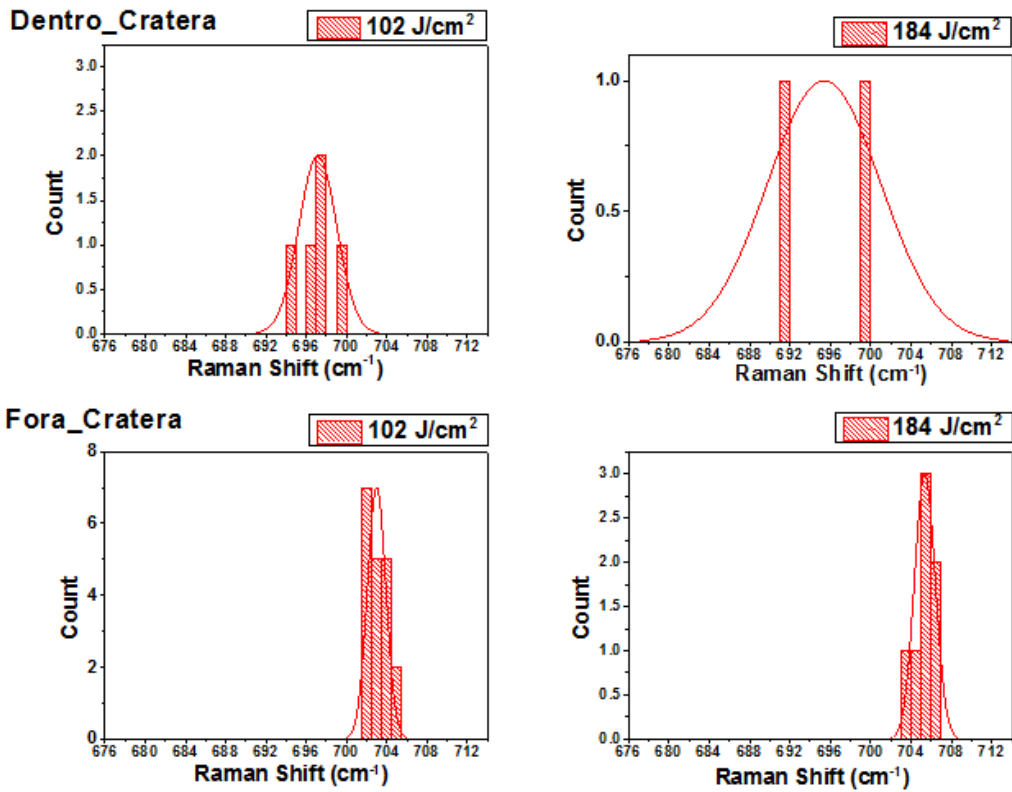


Figura 5.24 - Distribuições dos centros de bandas de absorção entre 676 cm^{-1} e 712 cm^{-1} da jadeíta antes e pós irradiada em H_2O deionizada.

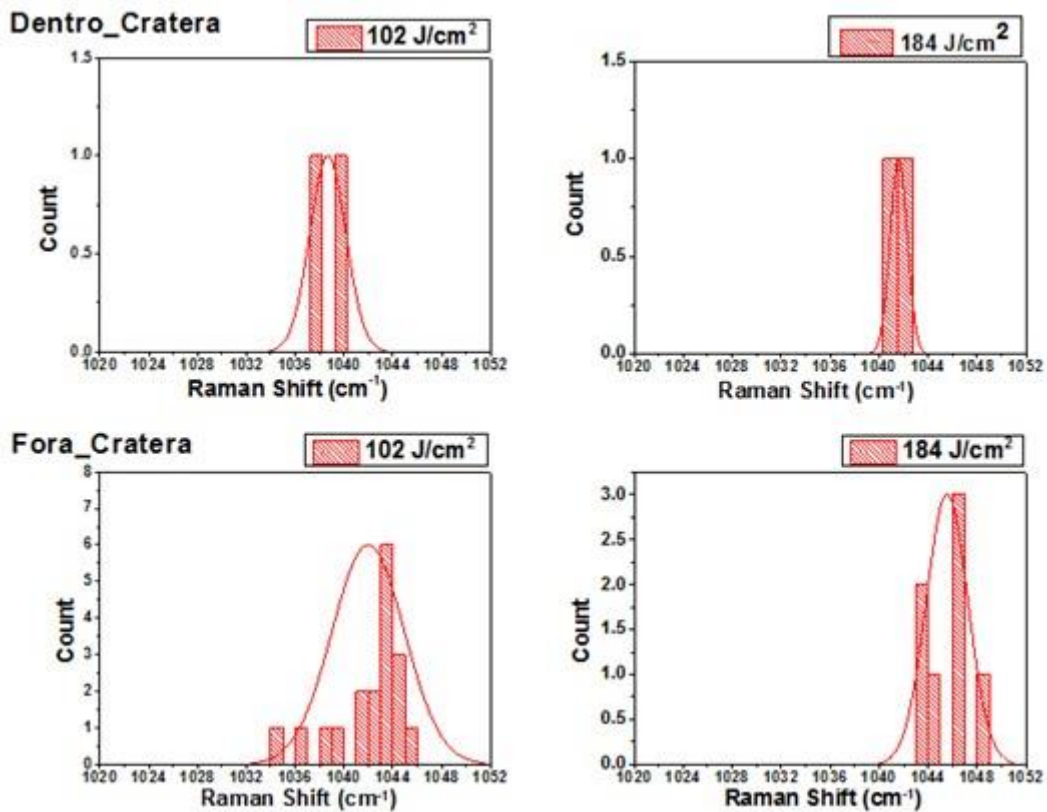


Figura 5.25 - Distribuições dos centros das bandas de absorção entre 1020 cm^{-1} e 1052 cm^{-1} da jadeíta antes e pós irradiada em H_2O deionizada.

TABELA 5.2 - Dados do tratamento estatístico dos espectros Raman da Jadeíta antes e pós ablação nos dois meios, ar e H₂O, em diferentes fluências do laser pulsado

Faixas de número de onda (cm ⁻¹)	Dentro da cratera (irradiada)		Fora da cratera (não irradiada)		Δ Shift
	# espectros	Média (Desvio padrão)	# espectros	Média (Desvio padrão)	
	Fluência 117 J/cm², no ar				
370-381	15	375,2 (1,4)	13	376,2 (0,7)	-1,0
692-704	15	696,9 (1,4)	13	698 (0,6)	-1,1
1020-1048	7	1033,8 (2,2)	13	1038,3 (0,8)	-4
Fluência 184 J/cm², no ar					
370-381	10	375,6 (1,1)	8	376,5 (1,5)	-1,0
692-704	10	698,3 (1,1)	8	698,1 (1,3)	0,2
1020-1048	7	1037,8 (1,7)	7	1037,9 (1,5)	0,1
Fluência 102 J/cm², em H₂O					
350-392	3	374,8 (0,7)	19	381 (0,8)	-6,2
676-714	5	697,1 (1,9)	19	703 (0,9)	-5,9
1020-1052	2	1038,7 (1,5)	18	1042 (2,9)	-3,3
Fluência 184 J/cm², em H₂O					
350-392	2	364,5 (3,6)	7	383,0 (1,9)	- 18,
676-714	2	695,4 (5,6)	7	705,4 (1,0)	-10
1020-1052	2	1041,6 (0,7)	7	1045,6 (1,7)	-4

- **Quartzo**

Ablação no ar

Em seguida foram analisados os espectros Raman do quartzo irradiado no ar com uma fluência de 184 J/cm². Foram selecionadas três faixas de número de onda por cada espectro para melhor estudar a distribuição estatística dos centros das bandas de absorção em cada faixa.

Nas figuras 5.26 e 5.27 pode-se observar que depois das irradiações (Dentro_Cratera) com a fluência citada, ocorre um pequeno deslocamento dos centros das bandas para números de onda menores. Este efeito já foi observado por outro autor: o quartzo cristalino submetido a altas temperaturas se desordena e se caracteriza por ter deslocamentos para números de ondas menores (Mikhail Ostrooumov, 2012).

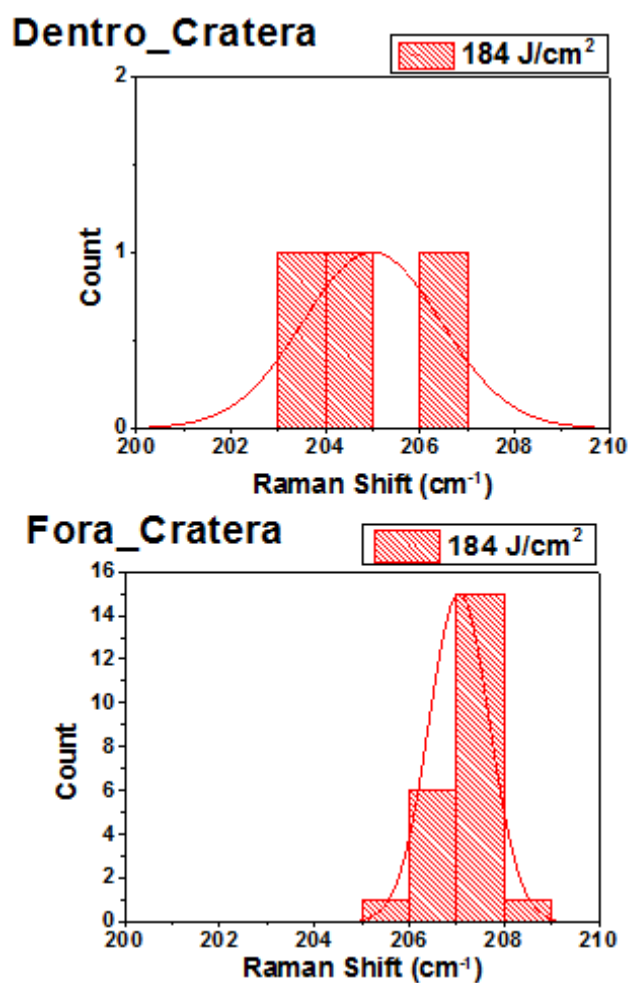


Figura 5.26 - Distribuição dos centros das bandas de absorção entre 200 cm⁻¹ e 210 cm⁻¹ do quartzo irradiado no ar.

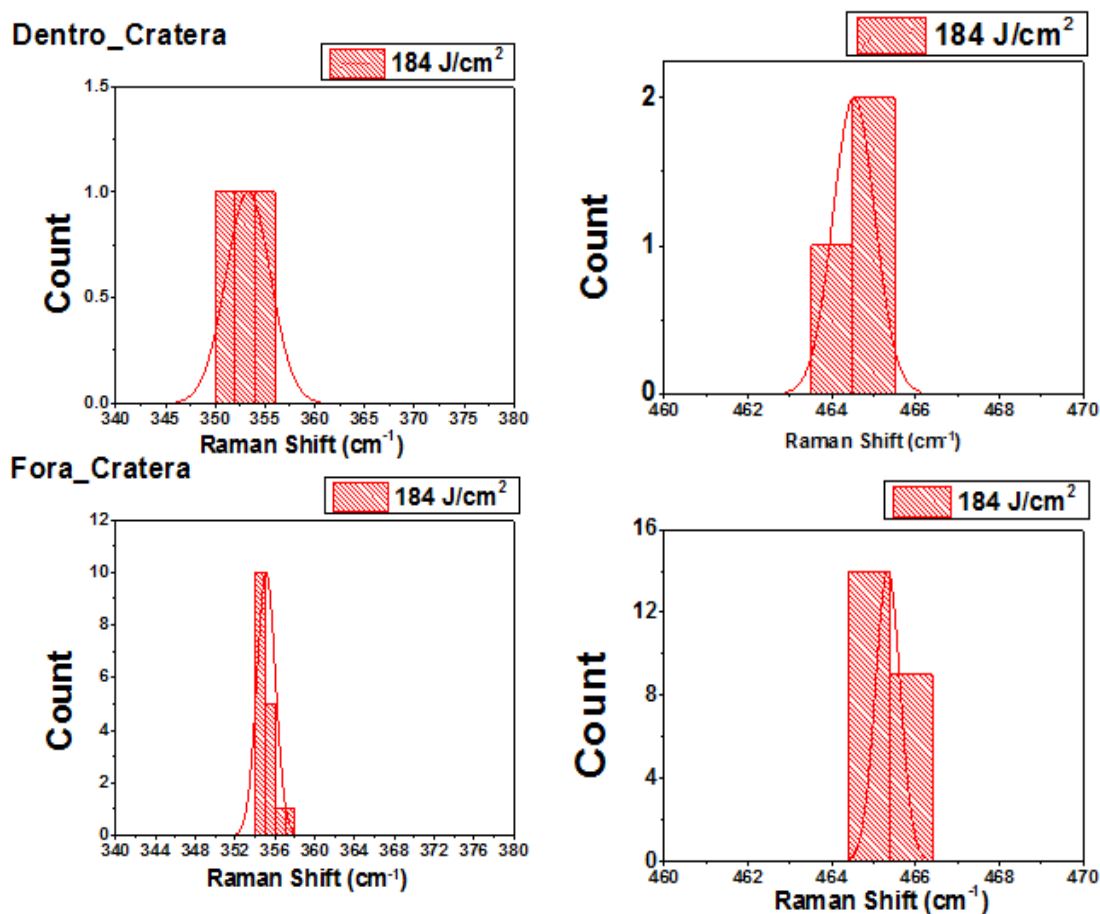


Figura 5.27 Distribuição dos centros das bandas de absorção entre 340 cm^{-1} e 380 cm^{-1} e 460 cm^{-1} e 470 cm^{-1} do quartzo irradiado no ar.

Ablação em H₂O

Na figura 5.28 pode-se observar que depois da irradiação (Dentro_Cratera), com a fluência de 184 J/cm^2 , para o Quartzo que foi irradiado na H₂O deionizada, não se observam deslocamentos dos centros das bandas, na tabela 5.3 observa-se um pequeno shift que pode ser atribuído a erros estatísticos. Os valores dos centros das bandas podem ser vistos na tabela 5.3.

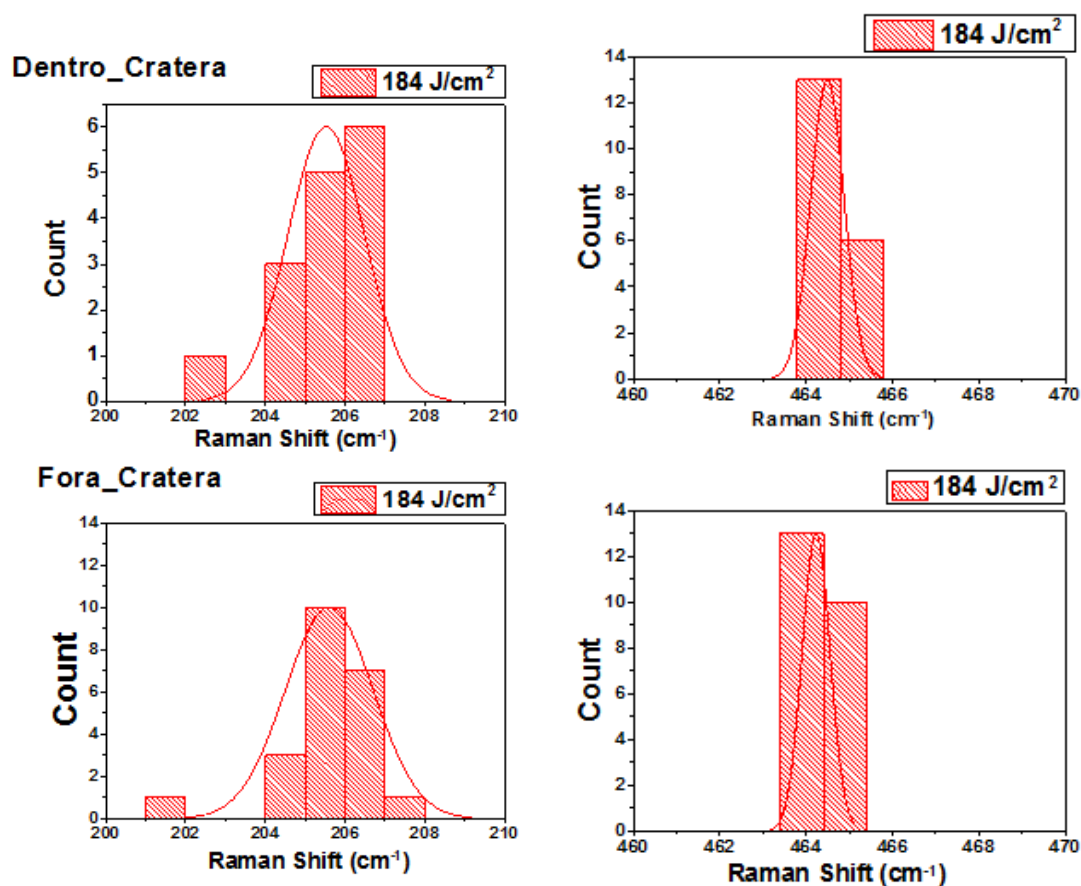


Figura 5.28 Distribuição dos centros das bandas de absorção entre 200 cm^{-1} e 210 cm^{-1} e 460 cm^{-1} e 470 cm^{-1} do quartzo irradiado em H_2O deionizada.

TABELA 5.3 - Dados do tratamento estatístico dos espectros Raman do Quartzo antes e pós irradiação nos dois meios, ar e H_2O , apenas uma fluência.

Faixas de número de onda (cm-1)	<i>Dentro da cratera (irradiada)</i>		<i>Fora da cratera (não irradiada)</i>		ΔShift
	# espectros	Média (Desvio padrão)	# espectros	Média (Desvio padrão)	
Fluência 184 J/cm^2, no ar					
<i>200-210</i>	3	205 (1,5)	23	207,1 (0,6)	-2,1
<i>340-380</i>	3	353,3 (2,2)	18	356,1 (4,4)	-2.8
<i>460-470</i>	3	464,5 (0,5)	23	465,3 (0,3)	-0.8
Fluência 184 J/cm^2, em H_2O					
<i>200-210</i>	15	205,5 (1)	22	205,6 (1,1)	-0,1
<i>460-470</i>	19	464,5 (0,4)	23	464,2 (0,3)	0,3

- **Feldspato**

Ablação no ar

Foram analisados os espectros Raman do feldspato irradiado no ar com as fluências de 117 J/cm^2 e de 184 J/cm^2 . Foram selecionadas quatro faixas de número de onda por cada espectro para melhor estudar a distribuição estatística dos centros das bandas de absorção em cada faixa.

Nas figuras 5.29 e 5.30 (fluência = 167 J/cm^2) pode-se observar que depois das irradiações (Dentro_Cratera) ocorrem deslocamentos dos centros das bandas para números de onda menores. Os valores dos centros das bandas estão reunidos na tabela 5.4. Para a fluência 184 J/cm^2 os resultados são contraditórios, dependendo da banda considerada. A Figura 5.31 mostra que o deslocamento depois da ablação é para números de onda menores para duas bandas do feldspato, enquanto a figura 5.32 mostra que o deslocamento é para números de onda maiores para outras duas bandas.

Como já mencionado, os silicatos podem apresentar desordens nas suas estruturas pelas altas temperaturas atingidas em função da ablação (seção 5.2). Isto pode fazer com que ocorram deslocamentos dos centros das bandas Raman para números de onda menores. Os deslocamentos para números de onda maiores são contraditórios com os deslocamentos vistos pelos outros minerais e podem ser associados ao aumento do grau de desordem de Al-Si (Makreski et al. 2009)

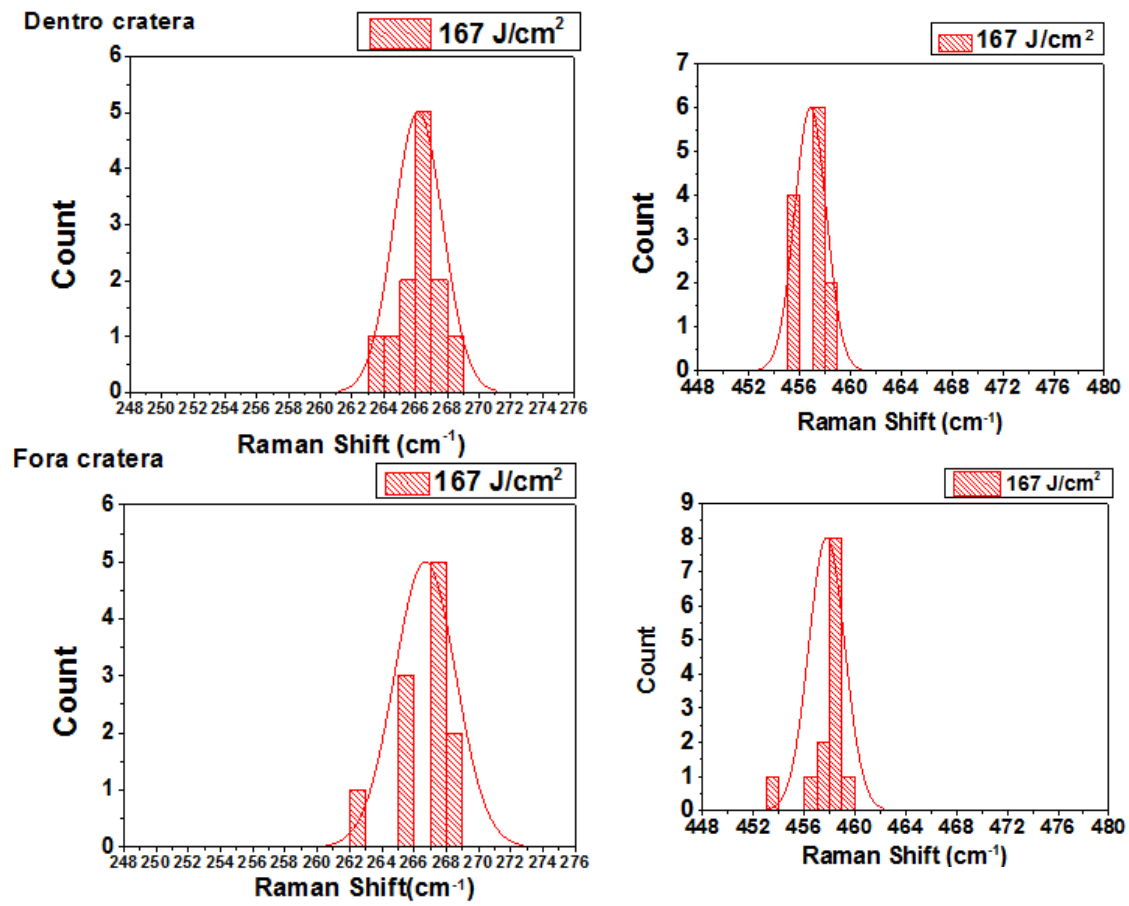


Figura 5.29 - Distribuição dos centros de bandas de absorção entre 248 cm⁻¹ a 276 cm⁻¹ e de 448 cm⁻¹ a 480 cm⁻¹ do feldspato irradiado no ar.

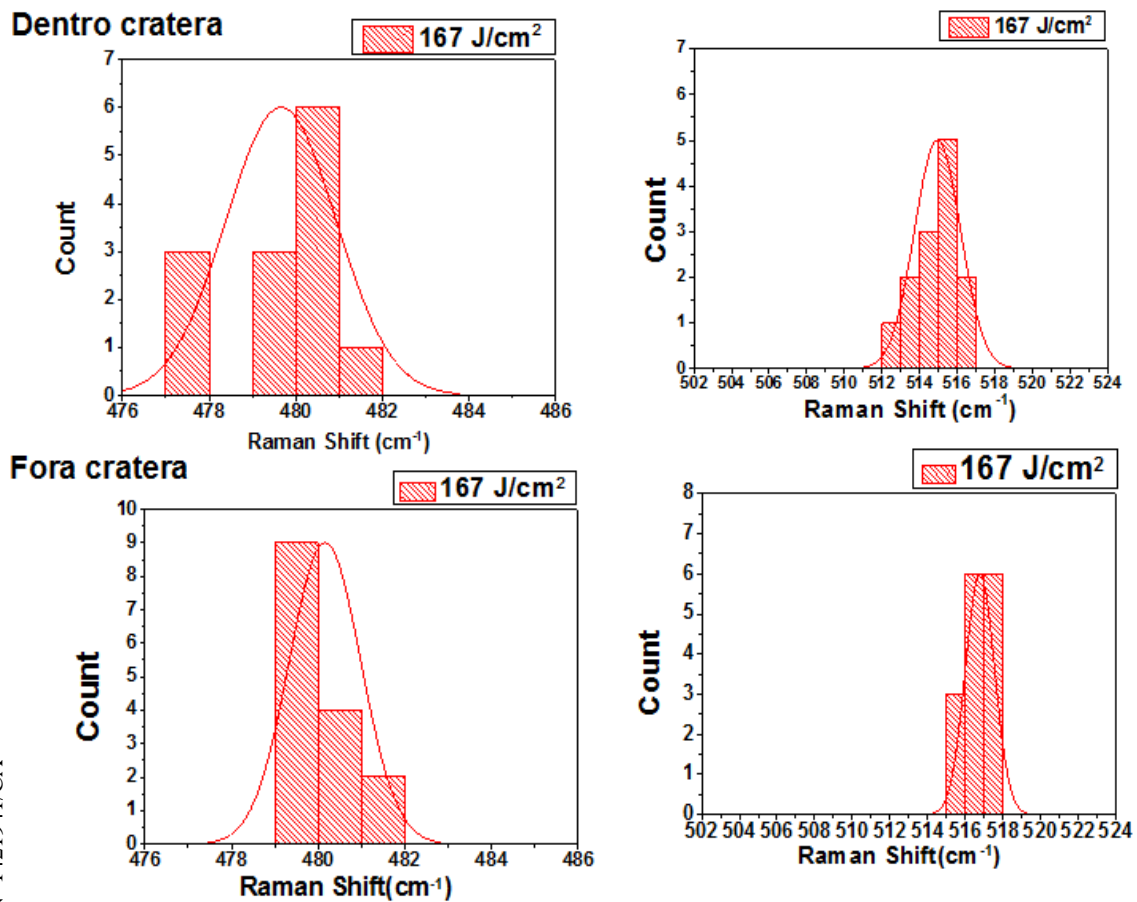


Figura 5.30 - Distribuição dos centros das bandas de absorção entre 476 cm⁻¹ a 486 cm⁻¹ e de 502 cm⁻¹ a 524 cm⁻¹ do feldspato irradiado no ar.

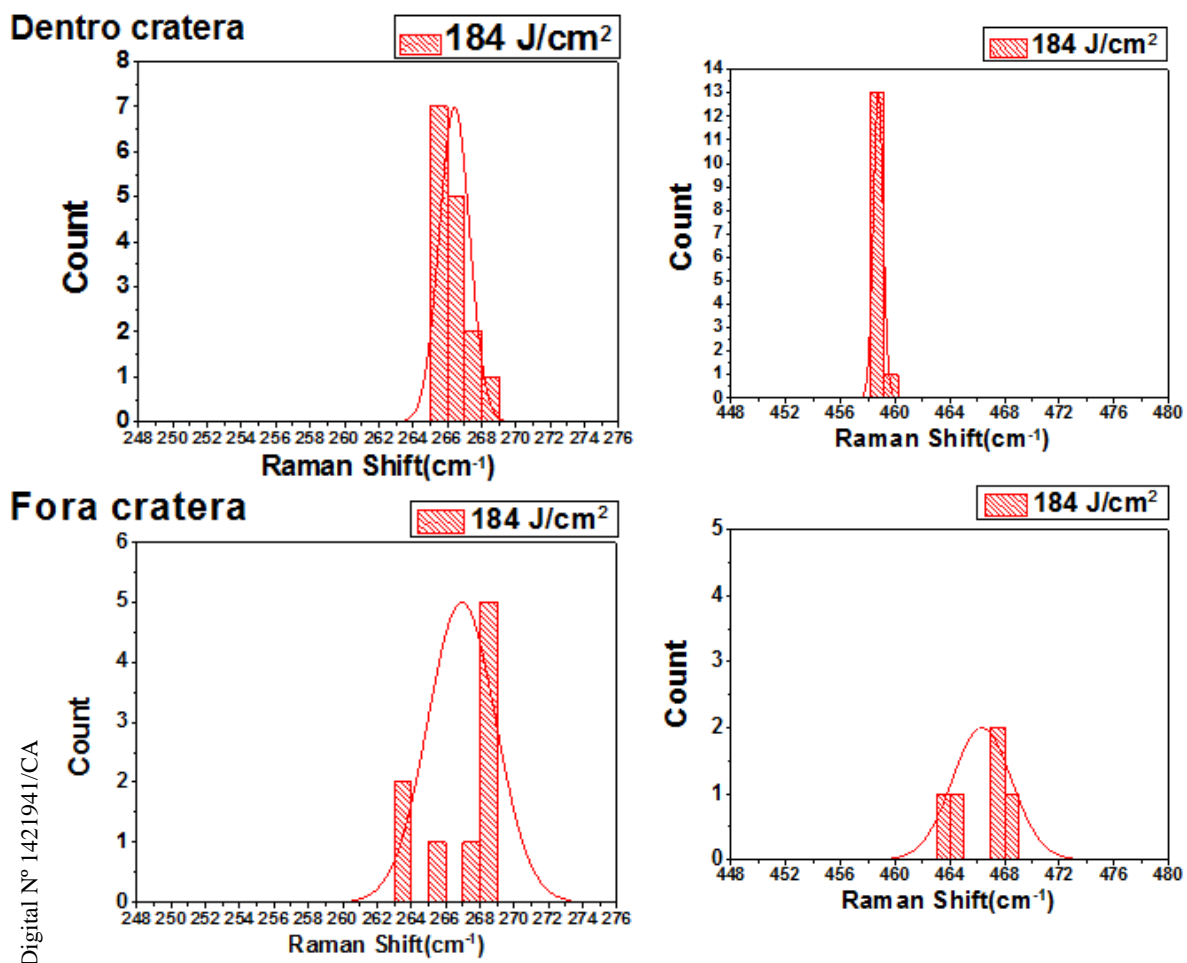


Figura 5.31 - Distribuição dos centros das bandas de absorção entre 248 cm^{-1} a 276 cm^{-1} e de 448 cm^{-1} a 480 cm^{-1} do feldspato irradiado no ar.

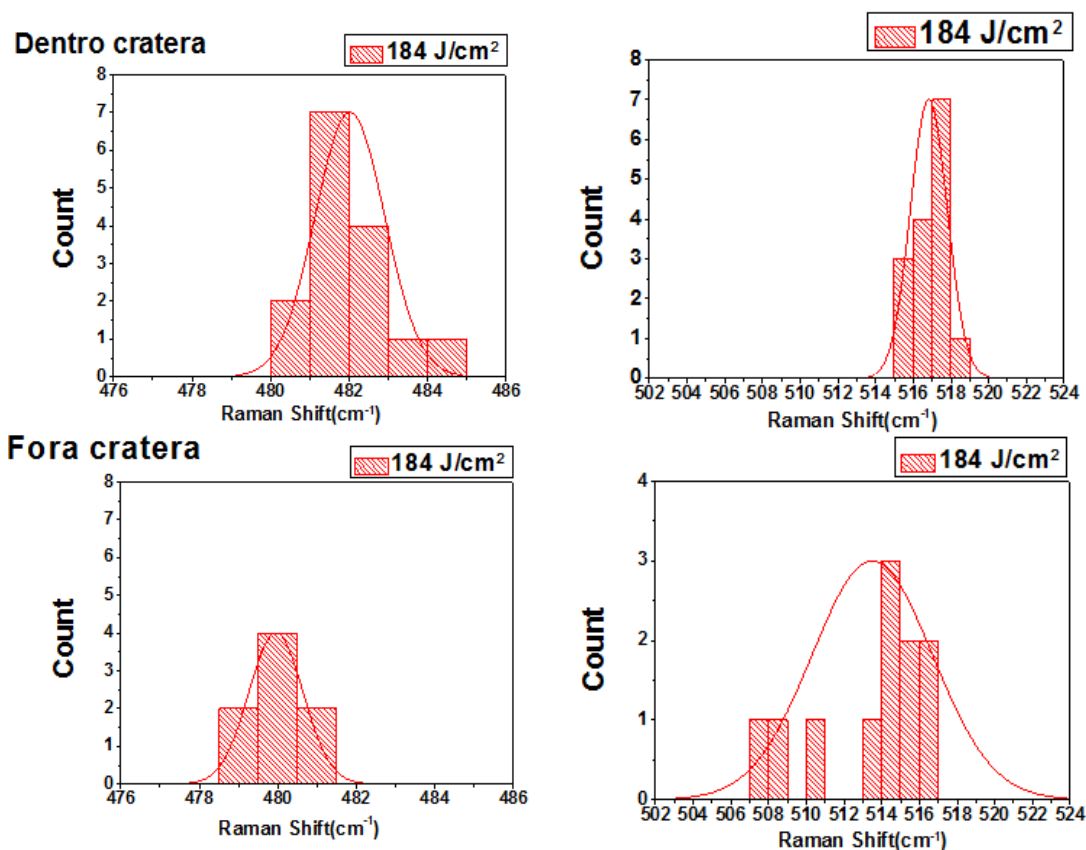


Figura 5.32 - Distribuição dos centros das bandas de absorção entre 476 cm^{-1} a 486 cm^{-1} e de 502 cm^{-1} a 524 cm^{-1} do feldspato irradiado no ar.

Ablação em H₂O

Por último foram analisados os espectros Raman do feldspato irradiado na H₂O deionizada. Aqui também foram selecionados para as análises quatro faixas de número de onda por cada espectro para melhor estudar a distribuição estatística dos centros das bandas de absorção em cada faixa.

Para fluência de 102 J/cm^2 (Figuras 5.33 e 5.34) não se viu nenhum deslocamento dos centros dentro da cratera, dentro dos erros estatísticos. Em concordância, para fluência de 137 J/cm^2 (Figuras 5.35 e 5.36) também não se pode ver nenhum deslocamento estatisticamente significativo. A tabela 5.4 apresenta o número total de espectros analisados para cada uma das fluências e os valores da média e do desvio padrão para cada uma das faixas de números de onda em que foram divididos os espectros.

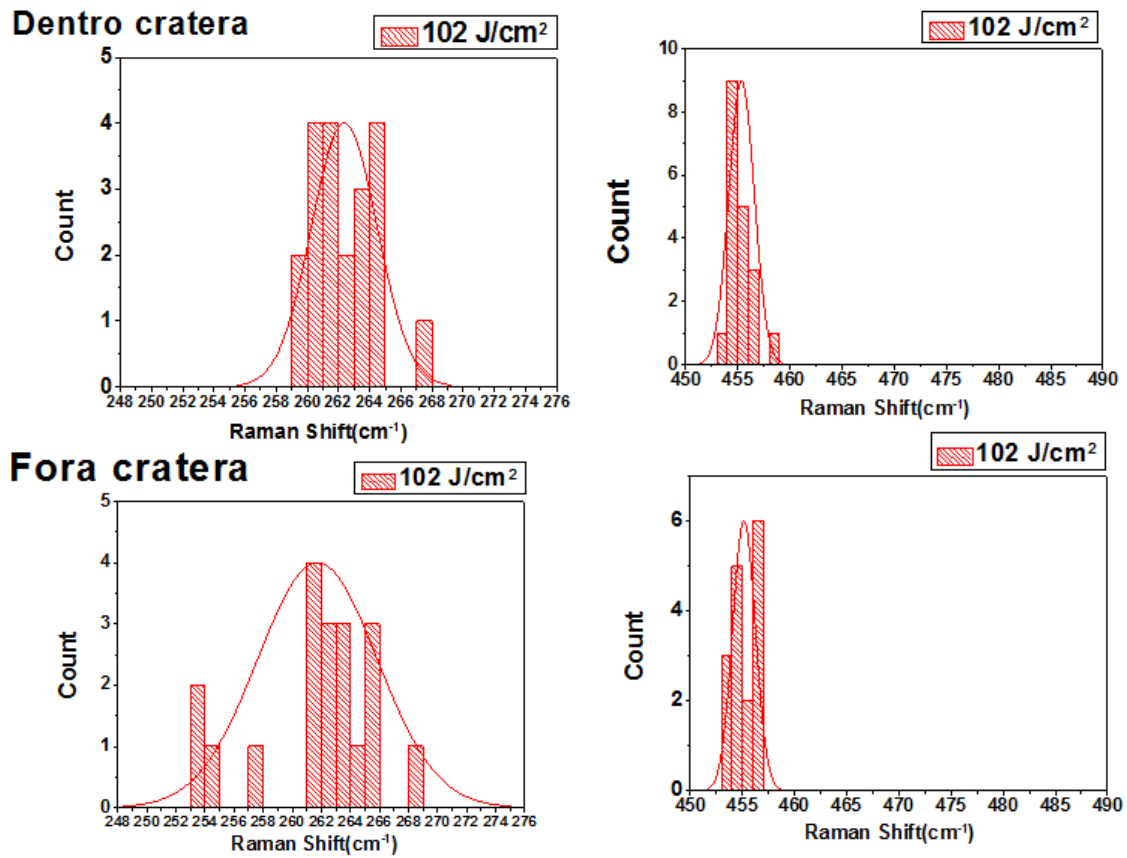


Figura 5.33 - Distribuição dos centros das bandas de absorção entre 248 cm^{-1} e 276 cm^{-1} e entre 450 cm^{-1} e 490 cm^{-1} do feldspato irradiado em H_2O deionizada.

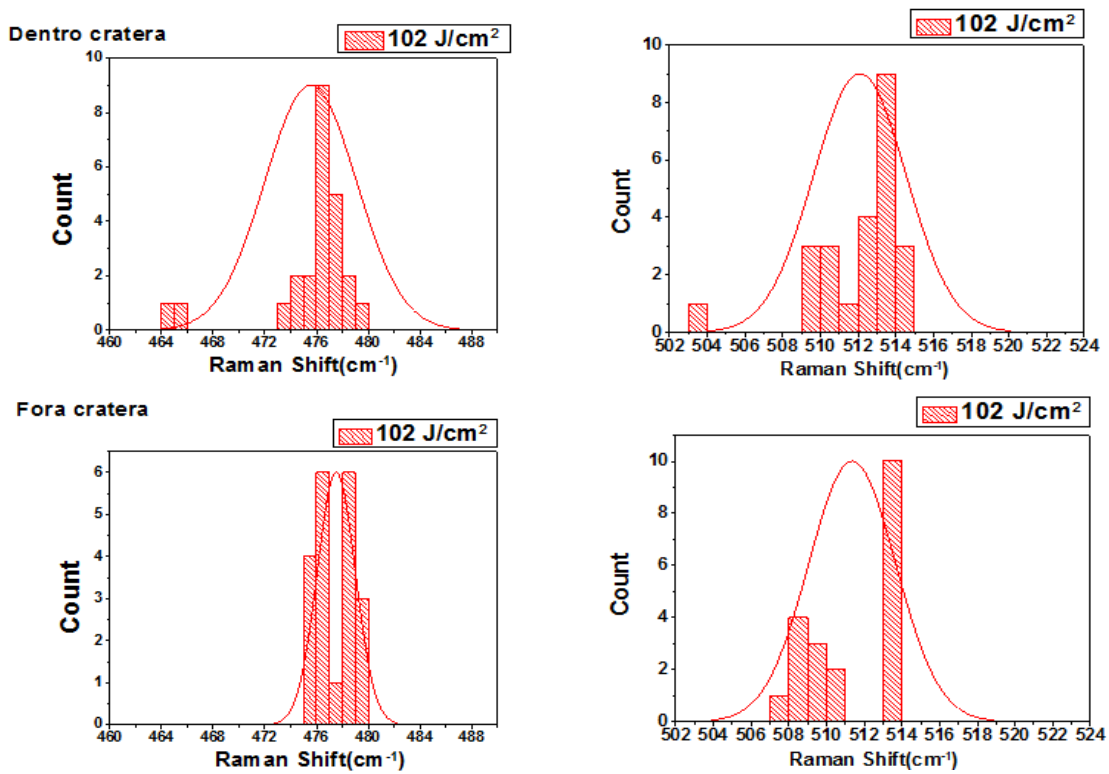


Figura 5.34 - Distribuição dos centros das bandas de absorção entre 460 cm^{-1} e 488 cm^{-1} e entre 502 cm^{-1} e 524 cm^{-1} do feldspato irradiado em H_2O deionizada.

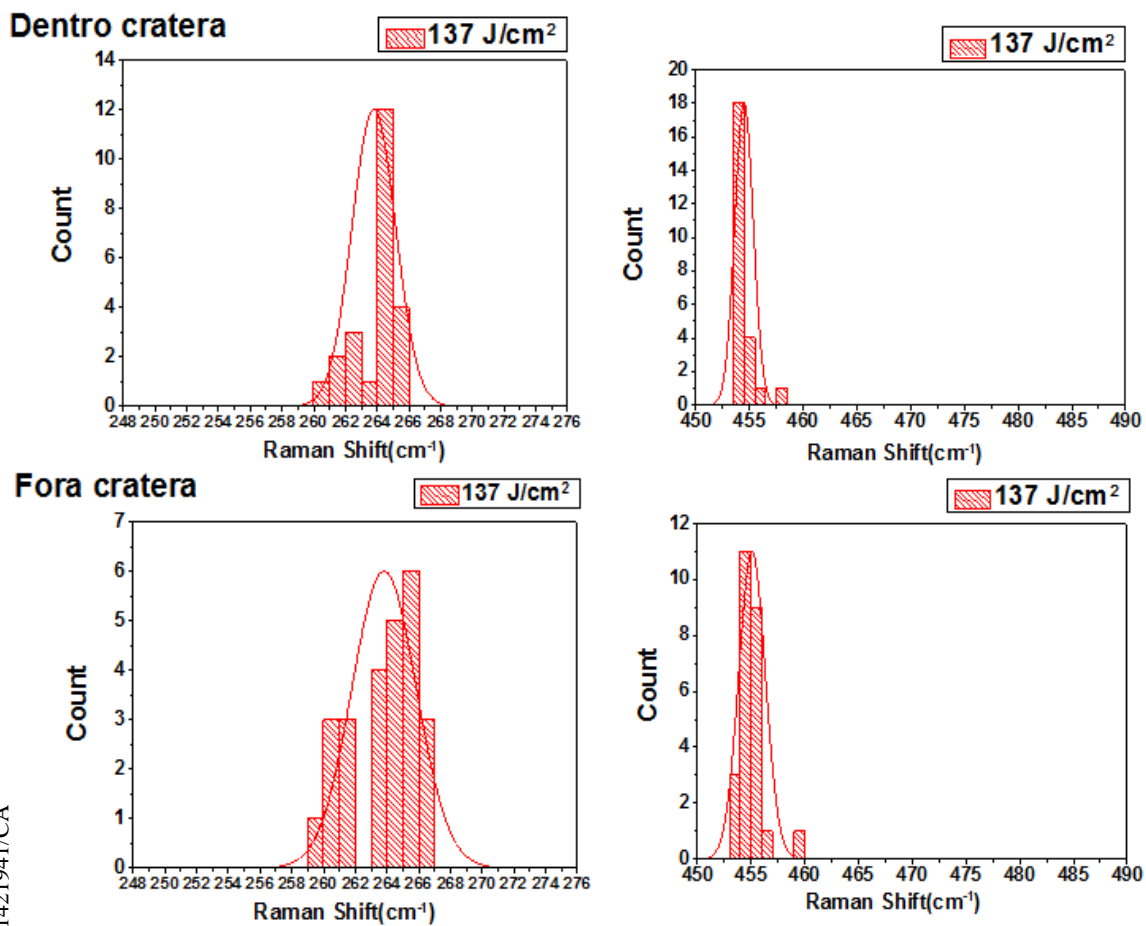


Figura 5.35 - Distribuição dos centros das bandas de absorção entre 248cm^{-1} e 276cm^{-1} e entre 450cm^{-1} e 490cm^{-1} do feldspato irradiado em H_2O deionizada.

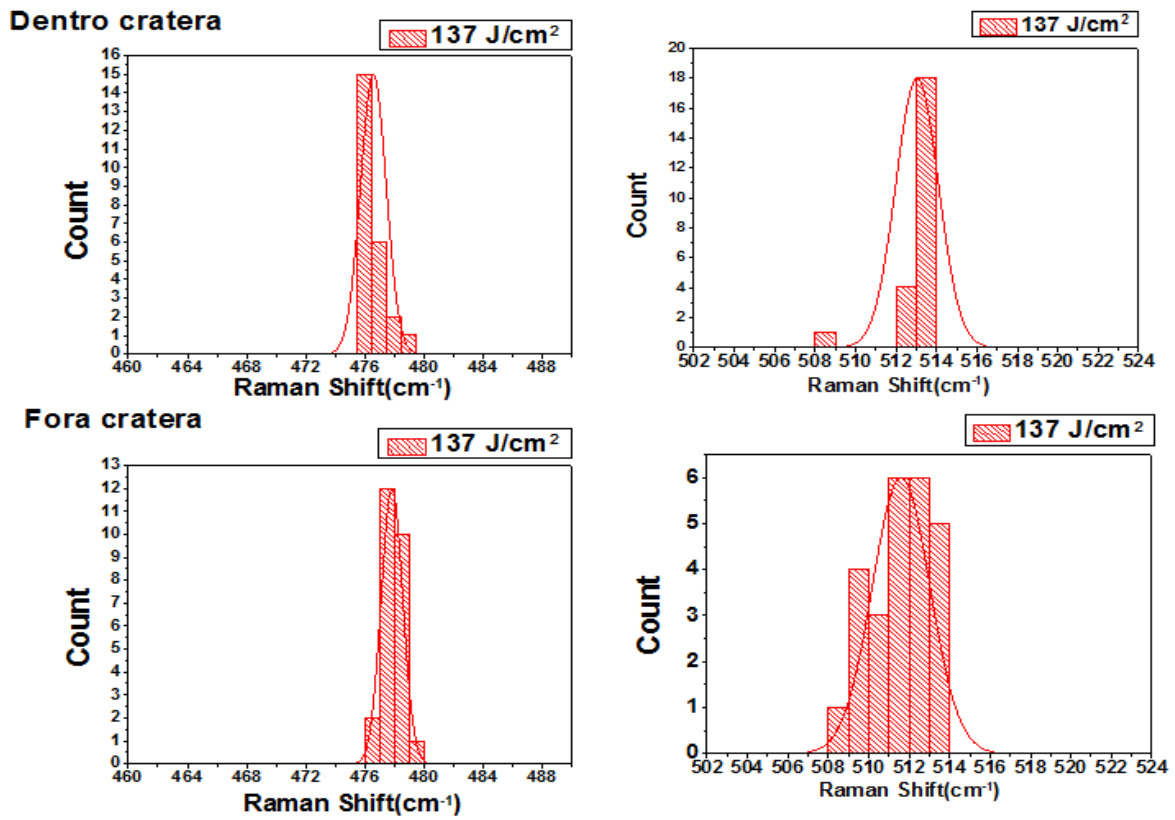


Figura 5.36 - Distribuição dos centros das bandas de absorção entre 460 cm^{-1} e 488 cm^{-1} e entre 502 cm^{-1} e 524 cm^{-1} do feldspato irradiado em H_2O deionizada.

TABELA 5.4 - Dados do tratamento estatístico dos espectros Raman do Feldspato antes e pós ablação nos dois meios, ar e H₂O, em diferentes fluências do laser pulsado

Faixas de número de onda (cm ⁻¹)	<i>Dentro da cratera (irradiada)</i>		<i>Fora da cratera (não irradiada)</i>		ΔShift
	# espectros	Média (Desvio padrão)	# espectros	Média (Desvio padrão)	
Fluência 167 J/cm², no ar					
248-276	12	266,2 (1,5)	11	266,7 (1,9)	-0,5
448-480	12	456,8 (1,2)	13	457,8 (1,4)	-1
476-486	13	479,7 (1,3)	15	480,2 (0,8)	-0,5
502-524	13	514,9 (1,2)	15	516,8 (0,8)	-1,9
Fluência 184 J/cm², no ar					
248-276	15	266,4 (0,9)	9	267 (1,9)	-0,6
448-480	14	458,8 (0,4)	5	467,9 2,2	-9,1
476-486	15	482 (0,9)	8	480 (0,7)	2
502-524	15	516,8 (1)	11	513,5 (3,2)	3,3
Fluência 102 J/cm², H₂O					
248-276	20	262,4 (2,1)	19	261,7 (4,1)	0,7
450-490	19	455,4 (1,2)	16	455,2 (1,1)	0,2
460-490	24	475,5 (3,6)	20	477,5 (1,5)	-2
502-524	24	512,1 (2,5)	20	511,4 (2,3)	0,7
Fluência 137 J/cm², em H₂O					
248-276	23	263,8 (1,4)	25	263,8 (2,2)	0
450-490	24	454,5 (0,9)	25	455,1 (1,2)	-0,6
460-490	24	476,6 (0,9)	25	477,8 (0,7)	-1,2
502-524	23	513,0 (1,1)	25	511,6 (1,4)	1,4

Neste quinto capítulo foram apresentados e comentados os resultados que foram obtidos para cada um dos silicatos que foram irradiados tanto no ar como na água deionizada. O próximo capítulo estará dedicado às conclusões e perspectivas para pesquisas futuras.

6. Conclusões e Perspectivas

6.1 Conclusões

Os micrometeoritos participam dos processos de erosão da superfície terrestre e, por isso, são estudados para se ter uma melhor compreensão da evolução do nosso planeta e do Sistema Solar. Neste contexto, o trabalho desenvolvido durante o Mestrado teve como motivações principais: 1) desenvolver um método experimental para simular os impactos de micrometeoritos com a superfície terrestre e 2) analisar as mudanças nas características morfológicas, espectrais e mineralógicas causadas pelos impactos. Com estes propósitos, foram escolhidas as amostras de silicatos mais abundantes na crosta terrestre (Feldspato, Quartzo e Jadeíta) para serem expostas à ablação por laser. Todos os minerais foram irradiados em dois meios diferentes ar e H₂O.

A primeira conclusão do trabalho é que a técnica de ablação por laser mostrou-se razoavelmente boa para simular os impactos dos micrometeoritos com a crosta terrestre, a despeito da natureza diferente dos impactos - por fótons e por partículas. De fato, do ponto de vista energético, as fluências de radiação fornecidas pelo laser utilizado são muito próximas das fluências dos impactos dos micrometeoritos de massas entre 10⁻⁶ kg e 10⁻⁹ kg. Além disso, do ponto de vista das características morfológicas das crateras provocadas por impactos de meteoritos e de micrometeoritos, as análises por perfilometria das crateras obtidas por ablação por laser mostraram que as razões entre a profundidade e o diâmetro das crateras ($\Delta Z/D$) estão entre 1:1 e 1:3 para as crateras feitas na Jadeíta, entre 1:2 e 1:3 para as crateras feitas no Quartzo e entre 1:2 e 1:6 para as crateras feitas no Feldspato, tanto no ar como em H₂O. Os valores de $\Delta Z/D$ obtidos indicam que as crateras provocadas por ablação se assemelham na morfologia às crateras simples que fazem os meteoritos e os micrometeoritos na superfície terrestre.

A segunda conclusão é que cada mineral responde de forma diferente ao impacto de micrometeoritos. Em termos energéticos, a menor fluência com que foi observada uma cratera, nos casos da Jadeíta e do feldspato, foi de 102 J/cm², diferentemente do quartzo que só foram observadas crateras a partir da fluência 184 J/cm², sendo esta a fluência máxima atingida com o laser utilizado.

Por fim, com a técnica de análise principal utilizada neste trabalho, a espectroscopia Raman, foi possível fazer a caracterização mineralógica das amostras de silicatos antes e pós ablação por laser, comparando as alterações nos espectros obtidos em pontos sem ablação (fora das crateras) e em pontos irradiados (dentro das crateras). Depois da ablação, tanto no ar como em H₂O deionizada, os silicatos irradiados apresentaram modificações na intensidade, na largura e na posição do centro de várias das suas bandas Raman. As modificações na posição do centro das suas bandas principais foram analisadas estatisticamente. Os maiores deslocamentos dos centros das bandas ocorreram para a Jadeíta em água, com fluências de 102 J/cm² e 184 J/cm². Esses deslocamentos dos centros das bandas foram para números de onda menores. Os menores deslocamentos dos centros das bandas ocorreram para a Jadeíta pós ablação no ar, para o Quartzo pós ablação tanto no ar como em água e temos o caso especial do Feldspato onde o deslocamento do centro das bandas foi pequeno e aconteceu tanto para número de onda menores quanto, as vezes, para número de ondas maiores. É razoável supor que estas modificações espectrais sejam devidas a desordem na estrutura cristalina dos minerais induzidas pelas altas temperaturas a que foram submetidos durante a ablação por laser. A resposta diferente de cada mineral a ablação por laser é um assunto interessante e que precisará de mais investigação para ser entendido adequadamente. Os resultados da análise por espectroscopia Raman são encorajantes para a utilização desta técnica na caracterização e interpretação das mudanças espectrais e estruturais na superfície terrestre depois do impacto de micrometeoritos.

6.2 Perspectivas futuras

Em vista do caráter inovador desta linha de pesquisa, não há dados disponíveis na literatura para comparar com os resultados obtidos neste trabalho. Razão pela qual, o presente trabalho deve ser considerado como um ponto de partida para simular no laboratório os impactos dos micrometeoritos com a superfície terrestre. A perspectiva é dar continuidade a esta linha de pesquisa, aumentando o número de experimentos de ablação por laser e estendendo a análise das amostras irradiadas a outras técnicas de caracterização (espectroscopia UV-Vis-NIR, FTIR,...) que poderiam fornecer informações complementares às da espectroscopia Raman.

No contexto da mesma espectroscopia Raman, numa fase futura de estudo, os espectros Raman serão estendidos até 4000 cm^{-1} (no presente trabalho chegaram até 1200 cm^{-1}), para estudar a potencial interação entre H_2O e a superfície dos silicatos irradiados. De fato, tem se referenciado na literatura que a água pode interagir com os silicatos e formar ligações com bandas Raman visíveis no intervalo de 3000 cm^{-1} até 3700 cm^{-1} (Stone, 1982; E. Gallei, 1972).

Além disso, numa fase futura de estudo, serão estudadas amostras mais complexas, onde material orgânico será adicionado aos silicatos já estudados. Esta última possibilidade nos permitirá estudar as eventuais reações químicas induzidas pelos impactos na interface mineral / orgânico e estudar se os impactos de micro-meteoritos podem justificar a evolução de moléculas simples para complexas.

7. Referências bibliográficas

Base de dados de espectros, disponível em: rruff.info

BETH ELLEN CLARK et al. **Asteroid Space Weathering and Regolith Evolution.**

B HAPKE et al. **Space weathering from Mercury to the asteroid belt.** Journal of Geophysical Research: Planets, 2001.

BROWN, MATTHEW S., and CRAIG B. ARNOLD. **"Fundamentals of laser-material interaction and application to multiscale surface modification."** *Laser precision microfabrication.* Springer Berlin Heidelberg, 2010. 91-120.

BROWNLEE, D. E. **Extraterrestrial components.** In *The sea.* pp. 733–762. 1981.

BROWNLEE, D. E. **Taxonomy of Asteroids.** 1978.

BURBINE et al. **Meteorite Parent Bodies.** 2002

BURNS et al. **Visible-Region Absorption Spectra of a Ti₃ + Fassaite from the Allende Meteorite: A Discussion.** 1972

C. M. PIETERS et al. **Distinctive space weathering on Vesta from regolith mixing processes.** 2012

CEPLECHA et al. **Meteor Phenomena and bodies**

CHEN-LIN CHOU et al. **Trace element evidence regarding a chondritic component in howardite meteorites.** Proc. Lunar Sci. Conf. 7th (1976), p. 3501-3518

CJ BENNETT, C PIRIM, TM ORLANDO. **Space-weathering of solar system bodies: a laboratory perspective.** Chemical reviews, 2013

CLOUTIS et al. **Calibrations of Phase Abundance, Composition, and Particle Size Distribution for Olivine-Orthopyroxene Mixtures from Reflectance Spectra.** 1986

CORRÊA, J. A. S. **"Estudo de meteoros e investigações de seus efeitos na Ionosfera com dados do Radar SKiYMET e GPS."** (2003).

DA SILVA PEREIRA, JEAN MICHEL. **Análise de meteoritos por espectrometria de massa e por espectroscopia de Raios X e de infravermelho.** Dissertação de Mestrado. Departamento de Física.

D. MARGARONE, L. LÁSKA, **Studies of craters' dimension for long-pulse laser ablation of metal targets at various experimental conditions.** (2007)

EDWARD A. CLOUTIS. **Calibrations of Phase Abundance, Composition, and Particle Size Distribution for Olivine-Orthopyroxene Mixtures From Reflectance Spectra.** Journal of Geophysical Research, Vol. 91, NO. B11, Pages 11,641-11,653, October 10, 1986.

EDWARD BOWELL et al. **Taxonomy of Asteroids.** *Icarus* 35, (1978)

- EWEN SMITH et al. **Modern Raman Spectroscopy-A practical approach.** 2005.
- G. BRIANI et al. **Simulations of micrometeoroid interactions with the Earth atmosphere.** A&A 552, A53 (2013)
- G. CREMONESE, P. BORIN, E. MARTELLATO, F. MARZARI, and M. BRUNO. **NEW CALIBRATION OF THE MICROMETEOROID FLUX ON EARTH** (2012)
- HARILAL, SIVANANDAN S., et al. "**Femtosecond laser ablation: Fundamentals and applications.**" *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy.* Springer Berlin Heidelberg, 2014. 143-166.
- J.M. ALBELLA; A.M. **Introducción a la ciencia de los materiales.** Consejo superior de investigaciones científicas (CSIC). Madrid, 1993.
- J STONE, AR CHRAPLYVY, CA BURRUS - **Optics letters,** (1982) - osapublishing.org
- KLAUS KEIL. **Thermal alteration of asteroids: evidence from meteorites.** Planetary and Space Science 48 (2000).
- MC CORD. **Asteroid Vesta: Spectral Reflectivity and Compositional Implications.** (1970).
- MICHAEL ZOLENSKY, PHIL BLAND, PETER BROWN, IAN HALLIDAY. **Flux of Extraterrestrial Materials.** (2006)
- MILLARD H. T.Jr. **The rate of arrival of meteorites at the surface of the Earth.** J. Geophys. Res., 68, 4297-4303 (1963)
- MJ GAFFEY et al. **Space weathering and the interpretation of asteroid reflectance spectra.** Icarus, 2010
- M MAURETTE - **Origins of Life and Evolution of the Biosphere,** 1998
- N. G. RUDRASWAMIL, M. SHYAM PRASADL. **EVALUATING CHANGES IN THE ELEMENTAL COMPOSITION OF MICROMETEORITES DURING ENTRY INTO THE EARTH'S ATMOSPHERE.** (2015)
- N. T. BOBROVNIKOFF. **THE SPECTRA OF MINOR PLANETS.** LICK OBSERVATORY BULLETIN, NUMBER 407
- P ROCHETTE, J GATTACCECA, L BONAL..... & Planetary Science, (2008)
- R BRUNETTO, F ROMANO, A BLANCO, S FONTI, M MARTINO. **Space weathering of silicates simulated by nanosecond pulse UV excimer laser.** Icarus, 2006
- R BRUNETTO, TL ROUSH, AC MARRA, V OROFINO. **Optical characterization of laser ablated silicates.** Icarus, 2007
- RUBINSON, KENNETH A. ED.PRETINCE Hall. **Análisis instrumental.** 2001.

RUBINSON JUDITH F.; RUBINSON KENNETH A. Ed Pearson educación. **Química analítica contemporánea**. primera edición, 2000.

R. KELLNER, J.-M. MERMET, M. OTTO, M. VALCÁRCEL, H.M. WIDMER. Ed. Wiley-vdh, second edition. **Analytical Chemistry**. 2004.

ROCBN G. et al. **Visible-Region Absorption Spectra of a Ti^{3+} Fassaite from the Allende Meteorite: A Discussion**. American Mineralogist, Volume 58, pages 955-961, 1973

RICHARD P. BINZEL et al. **Physical Properties of Near-Earth Objects**. (2002)

SKOOG, D. A., HOLLER, F. J., & NIEMAN, T. A. (1998). **Principles of instrumental analysis**.

SA SANDFORD - **Proceedings of the International Astronomical Union**, 2011 - cambridge.org

S. MARCHI et al. **Collisional evolution and reddening of asteroid surfaces:**

S. G. LOVE and D. E. BROWNLEE. **A Direct Measurement of the Terrestrial Mass Accretion Rate of Cosmic Dust**. (1993)

TAYLOR, S., LEVER, J. H., HARVEY R. P. **Numbers, types, and compositions of an unbiased collection of cosmic spherules**. Meteoritic Planet Science 35:651–666. 2000.

THOMAS H. BURBINE et al. **Meteoritic Parent Bodies: Their Number and Identification**

The problem of conflicting timescales and the role of size-dependent effects. (2013)

WANG et al. **RAMAN SPECTROSCOPIC CHARACTERIZATION OF THE FELDSPARS – IMPLICATIONS FOR IN SITU SURFACE MINERAL CHARACTERIZATION IN PLANETARY EXPLORATION**. 2003

YADA, T., TOMOKI NAKAMURA, NOBUO Takaoka, TAKAAKI Noguchi, KENTARO Terada, HAJIME Yano, TAKAKIYO Nakazawa, and HIDEYASU Kojima. **The global accretion rate of extraterrestrial materials in the last glacial period estimated from the abundance of micrometeorites in Antarctic glacier ice**. Earth Planets Space 56:67–79. 2004.

YAMADA et al. **Simulation of space weathering of planet-forming materials: Nanosecond pulse laser irradiation and proton implantation on olivine and pyroxene samples**. 1999

ZELLNER et al. **The Eight-Color Asteroid Survey: Results for 589 Minor Planets**. 1985

Apêndice A

Composição elementar e mineralógica das amostras

- **Jadeíta**

Os minerais Jadeitas têm composição variadas, eles são subdivididos nas seguintes espécies:

- Jadeita composto por silicatos de sódio e alumínio (Na AlSiO_3).
- Diopsídio-Jadeita: intermediário entre a Jadeita e o diopsídio ($(\text{Ca}(\text{Mg},\text{Fe})(\text{SiO}_3)_2$), mineral que pertence ao Grupo dos Clinopiroxênios), essencialmente formado por silicatos de sódio, cálcio e alumínio $[(\text{Na}, \text{Al}, \text{Ca}, \text{Mg}) \text{Si}_2\text{O}_6]$.
- Cloromelanita: intermediário entre a Jadeita e acmita ($\text{NaFe}^{+3}\text{Si}_2\text{O}_6$, mineral que pertence ao grupo dos inossilicatos piroxênios), Jadeita, acmita e diopsídio, essencialmente composto por silicato de sódio, cálcio, magnésio, ferro e alumínio. A presença de ferro substitui o cálcio e magnésio e afeta na coloração, verde muito escuro e em alguns casos preta, $(\text{Na}, \text{Al}, \text{Fe}) \text{Si}_2\text{O}_6$.

O metamorfismo das rochas ultramáficas (rochas ígneas com teor em sílica muito baixo, menos de 42%), denominado serpentinização, em presença de rochas sedimentárias e vulcânicas da crosta terrestre, fornece as condições físico-químicas necessárias para o estabelecimento do sistema Jadeita-Augita-Acmita (Jd-Au-Ac) mediante a qual, existem em equilíbrio as fases minerais que o conformam e que dão como resultado a formação do mineral que se conhece como Jade. O ponto de fusão da Jadeita é 1000°C . A estabilidade do sistema se deve ao fenômeno de substituição iônica na estrutura dos silicatos que o formam e que genericamente pertencem a família dos Piroxênios.

Os Piroxênios constituem um grupo de minerais que são afins, por ter propriedades físicas e químicas que são similares e por terem estrutura de cadeia simples de óxido de silício (Si_2O_6). A composição química dos piroxênios incluem silicatos de ferro, magnésio e cálcio, algumas vezes com alumínio, em quanto al-

gumas variedades contêm sódio e lítio. Muitos piroxênios têm composição de metasilicato, SiO_3R , onde R pode ser magnésio, ferro ou cálcio, raras vezes manganês ou zinco; em outros piroxênios ocorre substituição de silício por alumínio na fórmula $(\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_6\text{R}_2$, onde R pode ser magnésio, ferro (Fe^{2+} ou Fe^{3+}), cálcio, alumínio. Os piroxênios cristalizam nos sistemas rômboico, monoclinico e triclinico e possuem os ângulos do prisma vertical muito perto de 90° , razão pela qual a maioria dos piroxênios se caracterizam por uma “exfoliação prismática” perfeita.

Dentro da família dos piroxênios é possível a trocas dos cátions de ferro, cálcio, sódio e alumínio formando soluções sólidas, também chamadas séries isomórficas, na qual a composição química pode ser expressada em termos dos membros finais. Este tipo de sistema é comum nos piroxênios e permite observar a complexa distribuição química dos íons dos elementos presentes; distribuição que se reflete na composição química dos fluídos que acompanham o processo de metamorfismo. Por essa razão, quando se analisam amostras pertencentes a qualquer dos sistemas e necessário recalcular os resultados em função das séries isomórficas envolvidas. No caso específico do Jade, este sistema mineral apresenta uma variedade de soluções sólidas com o membro final Jadeita ($\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$).

- **Quartzo**

O Quartzo é branco transparente, em alguns casos pode apresentar reflexos rosa, vermelho e até preto, dependendo de seu grau de impurezas. Possui dureza 7 na escala de Mohs. Sua densidade é 2.65 g/cm^3 e sua temperatura de fusão é 1705°C .

Pela estrutura pode-se distinguir duas variedades de este mineral: o Quartzo α e o Quartzo β . O quartzo α , tem estrutura tetragonal e pode existir em temperaturas de até 600°C . Quando ultrapassa essa temperatura o mesmo quartzo se converte em quartzo β , estrutura é hexagonal e assim mantém-se estável até 870°C (Fron del, 1962). Acima de 870°C o quartzo β converte-se em tridimita β e em 1470°C transforma-se na estrutura cristalina cristobalita β .

Uma das propriedades que mais se destaca do quartzo é a sua resistência a meteorização. Isto significa em geologia que um mineral que apresenta uma estrutura determinada nas profundidades da terra, não se encontra alterado na superfície, pelo contato com a atmosfera, a hidrosfera e a biosfera. O quartzo também possui

propriedades piezelétricas, ou seja, capacidade de um cristal adquirir polarização elétrica ao ser submetido a uma pressão mecânica em sua massa.

Relacionado de maneira direta com as propriedades descritas, também possui propriedades piroelétricas, ou seja, capacidade de adquirir polarização elétrica produzida por mudanças de temperatura.

O quartzo é um mineral da classe dos silicatos com arranjo tetraédrico SiO_4 . Onde o centro é ocupado por um átomo de silício e em cada um dos quatro vértices se encontra um átomo de oxigênio (figura A.1)

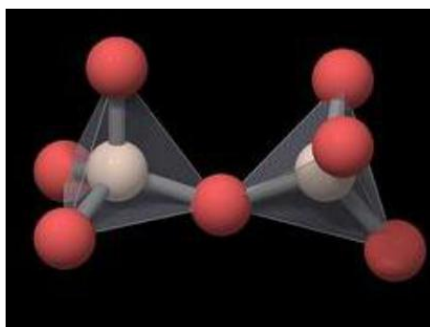


FIGURA A.1 Representação da estrutura tetraédrica do SiO_4 no quartzo (Akhavan, 2012)

De todos os minerais que formam rochas, o quartzo é um mineral relativamente puro no seu estado natural, embora possa conter impurezas estruturais ou defeitos de crescimento (Iwasaki et al. 1991; Salh, 2011)

O fenômeno que altera a cor do quartzo descrito no artigo publicado por Rossman em 1994 está relacionado com a substituição do silício tetravalente por íons de ferro e alumínio trivalentes provocando um desequilíbrio eletrônico, e a neutralidade eletrônica pode ser restabelecida com a presença de cátions que atuam como compensadores de carga.

- **Feldspato**

Os feldspatos são brancos ou incolores, embora em alguns casos possam apresentar colorações amarela, cinza, verde ou preto, que se devem a presença de outros minerais. O ponto de fusão dos feldspatos varia com composição e pode

variando de 1100°C até 1550°C. A dureza destes minerais é de 6,0 a 6,5 na escala de Mohz; embora possam ser encontradas algumas variedades mais duras, quando a composição do feldspato é alterada eles podem ser moles. O calor e o aumento da temperatura aumenta a condutividade elétrica dos feldspatos.

Em função da composição, os feldspatos podem ser divididos em três grandes grupos:

(1) feldspatos potássicos ou alcalinos. Este grupo se caracteriza porque seu elemento fundamental é o potássio como cátion, embora em alguns casos podem apresentar-se pequenas quantidades de sódio ou de bário. Dentro de este grupo se destacam a microlina (KAlSi_3O_8), a sanidina ($(\text{K},\text{Na})(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_8$), a Ortoclase (KAlSi_3O_8) e a anortoclase ($(\text{Na},\text{K})\text{AlSi}_3\text{O}_8$).

(2) Plagioclásio. São os feldspatos sódico - cálcico, onde os cátions presentes são cálcio e sódio e não contem potássio. São uma série de minerais cuja composição e propriedades variam em função da relação Sódio/Cálcio, que está em correspondência com a relação Alumínio/ Silício. Neste grupo se encontram albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), anortita ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), oligoclase ($(\text{Ca},\text{Na})(\text{Al},\text{Si})_4\text{O}_8$), Andesina ($(\text{Na},\text{Ca})(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_8$), labradorita ($(\text{Ca},\text{Na})(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_8$) e Bytownita ($(\text{Ca},\text{Na})[\text{Al}(\text{Al},\text{Si})\text{Si}_2\text{O}_8]$).

Se encontra também o grupo dos Feldspatos de bário onde o cátion principal é Ba^{+2} , sendo este um tipo de feldspato pouco frequente.

Apêndice B

Microscopia Óptica

Utilizou-se a técnica de microscopia óptica com o objetivo de observar as crateras feitas por ablação com laser pulsado. A microscopia óptica é uma técnica que permite observar amostras com ampliações entre 15 X e 1500 X. A estrutura de um microscópio óptico consiste de dois sistemas de lentes convergentes: a objetiva e a ocular. A lente objetiva é um conjunto de lentes compostas que apresenta pequena distância focal e que fornece uma imagem real aumentada do objeto a ser observado. A lente ocular é também constituída por lentes compostas e cria uma imagem virtual aumentada da imagem real que foi formada pela lente objetiva. Ambas as lentes estão montadas em uma estrutura com eixo perpendicular ao plano do porta-amostra. Um sistema de engrenagens permite o ajuste do foco pelo usuário através da variação da distância entre as lentes e a amostra. O microscópio óptico conta também com quatro tipos de filtros diferentes e de colimadores que permitem otimizar a qualidade da imagem gerada; além disso, conta com um sistema de iluminação formado por uma fonte de luz branca, um condensador de iluminação, um diafragma de campo, um espelho ajustável, um condensador de foco e um diafragma de abertura. O diafragma que equipa o condensador é responsável pelo controle de abertura angular para a iluminação da amostra. Existem outros modelos de diafragmas diferentes de acordo com a luz refletida (materiais opacos), luz transmitida (materiais translúcidos), assim como imagens por fluorescência, entre outros.

A ampliação do microscópio vai ser o produto obtido pela ampliação da lente ocular pela da lente objetiva. As ampliações das lentes objetivas do microscópio utilizado em nosso trabalho situam-se na faixa de 5 X a 100 X. Além da lente objetiva e da lente ocular, o sistema de amplificação do microscópio consiste de certo número de elementos ópticos individuais, como uma lente de campo que é instalada entre elas. Estas lentes de campo são frequentemente ajustadas com valores típicos da ordem de 1.0, 1.25, 1.5, 2.0 de amplificação.

Um microscópio óptico dispõe de dois sistemas de focalização da amostra; um sistema focalizador comum e um sistema de focalização fina. O primeiro sistema consiste de um mecanismo que move o plano da amostra; na maioria dos modelos modernos o movimento é feito pelo plano da amostra. A focalização fina permite movimentos controlados com precisão para se obter uma profundidade de foco em torno ao 0,2 μm quando objetivas de alta potência de ampliação são empregadas.

A Figura B1 apresenta fotografias do microscópio óptico do Laboratório Van de Graaff utilizado para analisar as crateras feitas nos silicatos pela ablação por laser.

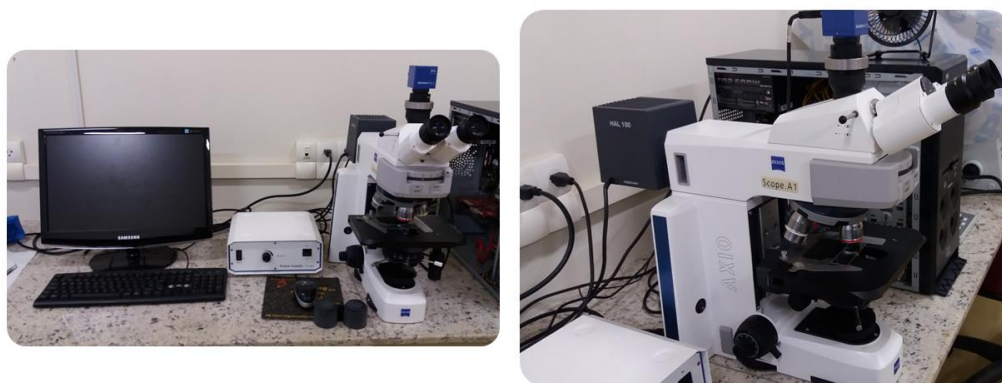


FIGURA B1 - Microscópio Óptico da Zeiss integrado com o programa da Axion Vision.

Exemplos da Análise das amostras por Microscopia Óptica

A técnica de microscopia óptica foi utilizada como uma técnica complementar com o objetivo de identificar as crateras feitas depois de serem sometidas a ablação por laser. A continuação serão apresentados alguns exemplos de crateras em nossas amostras de silicatos.

- **Jadeíta**

Ablação no ar atmosférico

Foto de microscopia óptica da amostra de pós ablação laser no ar para a fluência de 117 J/cm^2 e mostrada na Figura B2. As crateras começam a ser visíveis a partir da fluência de 117 J/cm^2 .

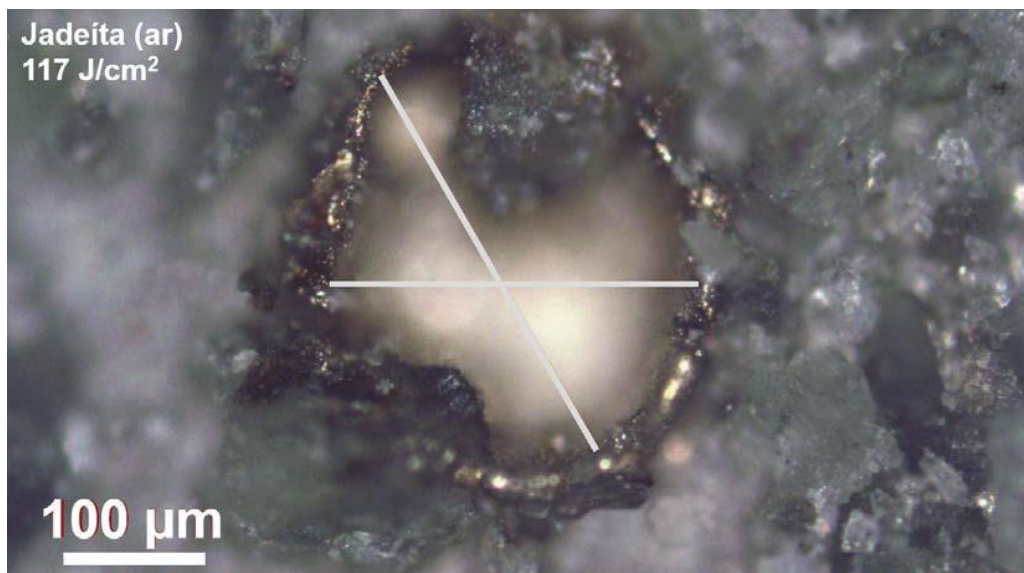


FIGURA B2 - Foto de microscopia óptica da amostra de jadeíta pós ablação laser no ar atmosférico para a fluência de 117 J/cm^2 .

Ablação em H₂O deionizada

As crateras começam a ser visíveis a partir de uma fluência de 102 J/cm^2 , isto pode ser devido ao grau de dureza da jadeíta (ver tabela 3.2). Na Figura B3 observa-se que a cratera não é bem definida para a fluência de 102 J/cm^2 . A razão pode ser pelo fato de que as partículas geradas durante a ablação podem estar cobrindo a superfície da cratera dificultando a sua visibilidade. A explicação poderia ser dada pelo fato de que o material ejetado pela ablação fique suspenso na água, diferentemente do que acontece na ablação no ar, e se re-deposite sobre as crateras com o passar do tempo.

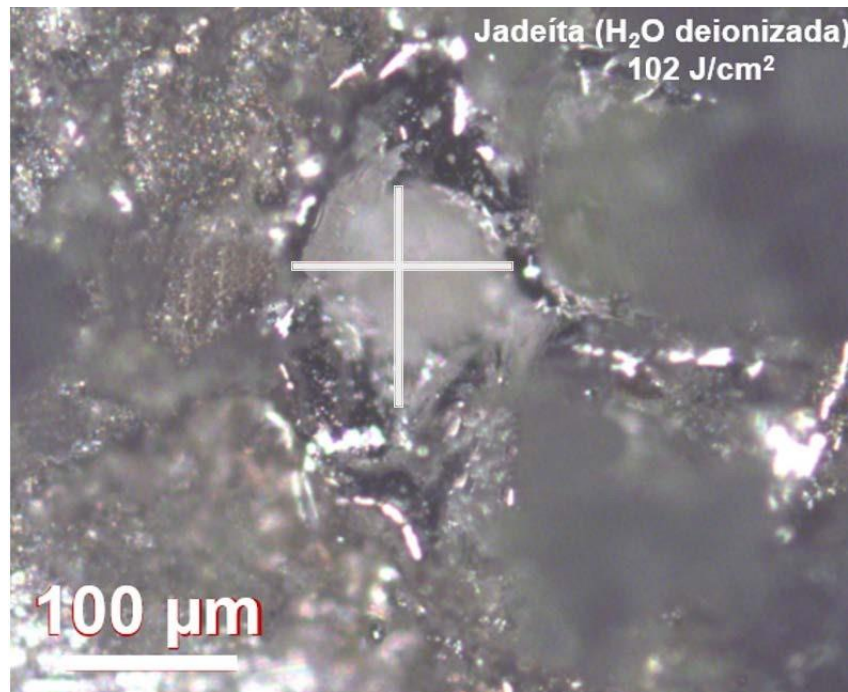


FIGURA B3 - Foto de microscopia óptica da amostra de jadeíta pós ablação laser em água deionizada para a fluência de 102 J/cm².

- **Quartzo**

Ablação no ar atmosférico

Para a amostra de quartzo pós ablação no ar, observou-se uma cratera bem definida para fluência de 184 J/cm² (Figura B4). Para as outras fluências utilizadas não foram observadas crateras. A explicação pode ser dada pelo fato de que as ligações moleculares do quartzo cristalino são muito fortes e difíceis de quebrar.

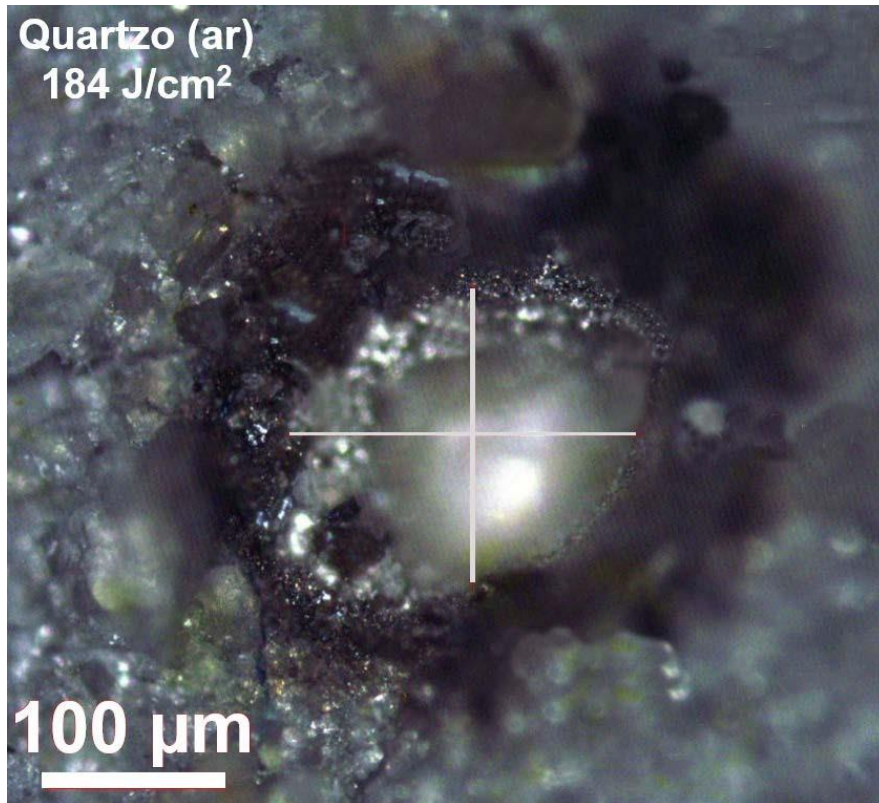


FIGURA B4 - Foto de microscopia óptica da amostra de quartzo pós ablação laser no ar atmosférico para a fluência de 184 J/cm^2 .

Ablação em H₂O deionizada

Semelhante ao caso da ablação em ar, na amostra de quartzo pós ablação em H₂O deionizada, a menor fluência para a qual observou-se a cratera foi de 184 J/cm^2 (Figura B5).

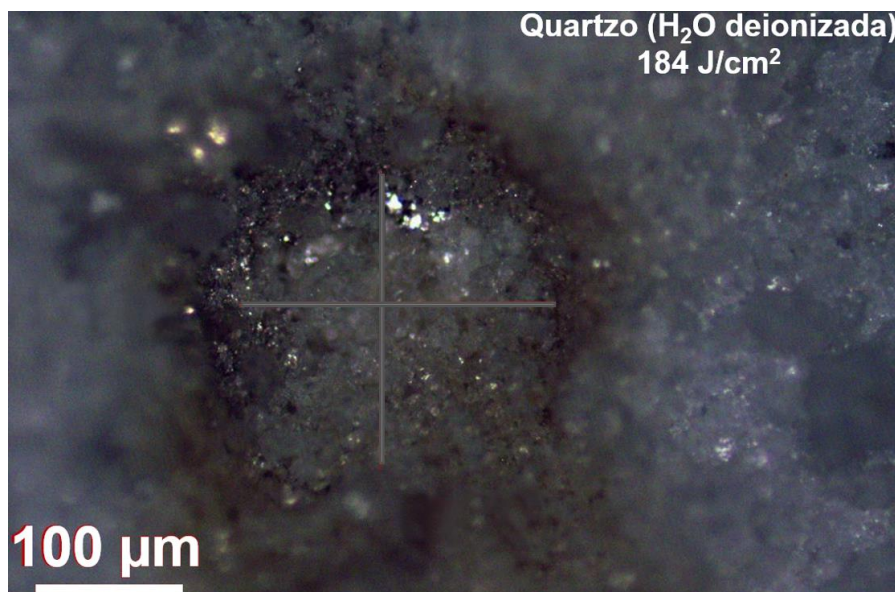


FIGURA B5 - Foto de microscopia óptica da amostra de quartzo pós ablação laser água deionizada para a fluência de 184 J/cm^2 .

- **Feldspato**

Ablação no ar atmosférico

No caso do feldspato no ar a menor fluência com a qual foi possível observar crateras foi de 167 J/cm^2 . A cratera pós ablação no ar para a fluência de 184 J/cm^2 é mostrada na Figura B6.



FIGURA B6- Foto de microscopia óptica da amostra de feldspato pós ablação laser no ar para a fluências de 184 J/cm^2 .

Observou-se que a menor fluência para gerar crateras é 102 J/cm^2 . Neste caso as crateras produzidas não são bem definidas como pode ser visto na Figura B7, para a fluências de 102 J/cm^2 .

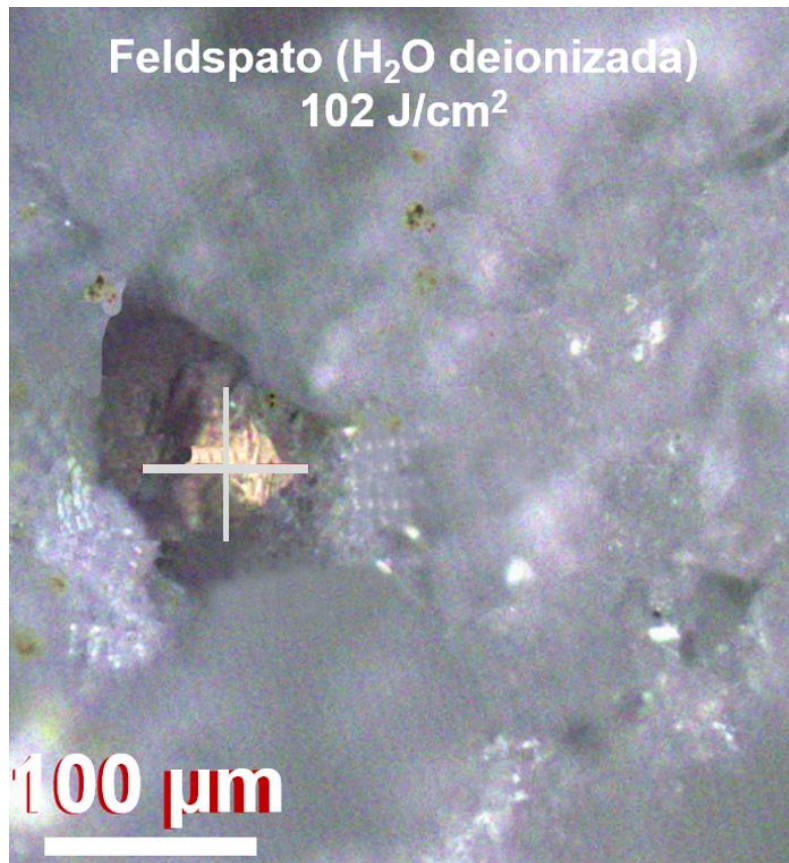


FIGURA B7 - Foto de microscopia óptica da amostra de feldspato pós ablação laser água deionizada para a fluência de 102 J/cm².