

**APOSTILA DO CURSO “PRINCÍPIOS DA CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS POR
ESPECTROSCOPIA, DIFRAÇÃO E IMAGEM” (PQI-5841)**

PARTE 1 – PRINCÍPIOS GERAIS

PARTE 2 – CARACTERIZAÇÃO DE BENS CULTURAIS

Augusto Camara Neiva

Departamento de Engenharia Química da EPUSP

Primeiro semestre de 2010

**APOSTILA DO CURSO “PRINCÍPIOS DA CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS POR
ESPECTROSCOPIA, DIFRAÇÃO E IMAGEM” (PQI-5841)**

PARTE 1 – PRINCÍPIOS GERAIS

Augusto Camara Neiva

Departamento de Engenharia Química da EPUSP

Primeiro semestre de 2010

CONTEÚDO

1. Introdução
2. Estrutura dos materiais e ligações químicas
 - 2.1 Grupos de materiais
 - 2.2 Tipos de ligações químicas e de arranjos espaciais dos átomos
 - 2.3. Orbitais atômicos
 - 2.4 Átomos e íons agrupados
 - 2.4.1 Introdução
 - 2.4.2 Orbitais moleculares
 - 2.4.3 Bandas de energia
 - 2.4.4 Moléculas e cristais
3. Princípios gerais das técnicas de caracterização
 - 3.1 Espectroscopias
 - 3.1.1 Introdução
 - 3.1.2 Classificação com base nos fenômenos envolvidos
 - 3.1.3 Outra classificação: espectroscopias atômicas e moleculares
 - 3.1.4 Grandezas e unidades
 - 3.1.5 Fenômenos envolvidos nas transições quânticas
 - 3.2 Difratométricas
 - 3.2.1 Introdução
 - 3.2.2 Radiações e partículas utilizadas
 - 3.2.3 Raios X, elétrons ou nêutrons?
 - 3.3 Microscopias
 - 3.3.1 Introdução
 - 3.3.2 Classificações e características importantes

1. INTRODUÇÃO

Existe uma quantidade muito grande de técnicas de caracterização. O presente curso irá se aprofundar apenas em algumas delas, de uso amplo, mas inicialmente irá dar uma visão geral dos tipos de informação que se busca e dos princípios gerais que fundamentam as inúmeras técnicas. Para isso, começaremos fazendo uma descrição geral dos objetos e de seus materiais constitutivos.

Seja, por exemplo, um prego de aço. O aço é constituído principalmente dos elementos ferro e carbono, contendo também impurezas e adições em diferentes teores. Uma informação importante sobre o aço é sua composição química elementar, ou seja, os teores dos elementos presentes. Para sabermos como o prego foi feito, contudo, precisamos observar sua microestrutura. As peças metálicas são formadas por grãos, cuja distribuição e geometria são determinados pela técnica de fabricação. Neste caso, observam-se grãos de ferro e grãos de carbonetos. Nas proximidades da superfície, eles são alongados, pois foram deformados durante um processo de forjamento.

Se observarmos um prego de ferro mais antigo, anterior ao domínio da fabricação do aço, o teor de carbono certamente será maior, pois os processos de redução de minérios de ferro introduzem grandes quantidades deste elemento no produto obtido.¹ A microestrutura também será diferente, com a presença de grafita e das chamadas inclusões, que são compostos diversos provenientes, por exemplo, das escórias utilizadas no processamento do material. A forma dos grãos, contudo, poderá ser semelhante, pois os pregos metálicos sempre foram feitos por forjamento.

Os materiais metálicos usualmente são cristalinos². Em um aço comum, a maior parte dos grãos é constituída por cristais de ferro razoavelmente puro, com estrutura cristalina cúbica de corpo centrada, entremeados com cristais de carboneto de ferro. Em alguns aços inoxidáveis, contudo, os cristais de ferro tem estrutura cristalina cúbica de corpo centrado. Assim, identificar e caracterizar estruturas cristalinas pode ser importante.

Materiais cerâmicos apresentam semelhanças e diferenças em relação aos materiais metálicos. A principal semelhança é o fato de que eles apresentam uma quantidade elevada de cristais. Estes cristais, contudo, são sempre de compostos, como, por exemplo, Al_2O_3 (alumina) ou SiO_2 (sílica), enquanto que nos metais eles são majoritariamente formados por um elemento único, como ferro, cobre, alumínio, etc³. Por isso, as estruturas cristalinas majoritárias nas cerâmicas usualmente são mais complexas que as majoritárias nos metais. Para uma mesma composição química, diferentes estruturas cristalográficas destes compostos são possíveis. Assim, mais ainda que no caso dos metais, a identificação e caracterização da estrutura cristalina pode ser importante. Uma outra diferença entre os materiais cerâmicos e os metálicos

¹ O aço usualmente é obtido pela retirada de parte do carbono do ferro-gusa, que é o produto obtido na redução de minérios de ferro em altos-fornos.

² Uma exceção são os chamados “vidros metálicos”, que tem estrutura amorfa, à semelhança dos vidros comuns.

³ Os materiais metálicos frequentemente são ligas, ou seja, contém um ou mais metais adicionais. Neste caso, podem conviver estruturas cristalinas simples, semelhantes às dos metais puros, com as estruturas mais complexas dos chamados compostos intermetálicos.

reside na presença de fases amorfas (ou seja, sem estrutura cristalina) entre os grãos cerâmicos, o que raramente se observa nos metais.

Por outro lado, frequentemente os materiais metálicos são revestidos com tintas. Seja, por exemplo, uma tinta a óleo. Os pigmentos, tanto os orgânicos como os inorgânicos, são constituídos por moléculas, ou seja, conjuntos de átomos com composição, geometria e tamanho definidos.⁴ O óleo também é formado por moléculas – neste caso, apenas orgânicas – assim como os vernizes. Para descrever estes materiais, interessam-nos tanto suas composições químicas elementares⁵ como a descrição das moléculas presentes.

Para identificar as propriedades descritas nestes exemplos simples, já podemos listar alguns grupos de técnicas analíticas:

- **Análises químicas elementares**

Fornecem composições elementares, ou seja, teores de elementos. Neste curso, daremos destaque a técnicas de análise elementar baseadas no espectro de raios X característicos emitidos pelos elementos, como PIXE, XRF e EDXA (em microscópio eletrônico de varredura).

- **Análises moleculares**

Fornecem informações que permitem identificar moléculas. Algumas destas técnicas baseiam-se nas energias vibracionais características das ligações químicas presentes nestas moléculas, como é o caso das espectroscopias vibracionais moleculares, como a espectrografia de infra-vermelho e a espectrografia Raman. Outras técnicas baseiam-se na energia de orbitais moleculares, como as espectrografias de ultra-violeta.

- **Análises cristalográficas**

Fornecem informações sobre a estrutura cristalina. As técnicas mais usuais baseiam-se no fenômeno da difração, principalmente de raios X, mas também de elétrons ou de nêutrons. Há ainda técnicas baseadas nas chamadas Linhas de Kikuchi, nos microscópios eletrônicos de varredura.

- **Microscopias**

Fornecem informações sobre a microestrutura, ou seja, sobre o arranjo espacial dos componentes microscópicos. As principais técnicas baseiam-se nas interações da luz com a matéria, como no caso da microscopia óptica (luz visível) e da microscopia de ultra-violeta, ou então na interação dos elétrons com a matéria, como no caso da microscopia eletrônica de varredura e da microscopia eletrônica de transmissão. São também usuais as microscopias baseadas em varreduras por meio de agulhas sensoras, como é o caso da microscopia de força atômica e da microscopia de tunelamento.

⁴ Os cristais podem ter composição definida – como Al_2O_3 – mas, diferentemente das moléculas, tem tamanho indefinido, usualmente compreendendo milhões de átomos. Em contraste, uma molécula de água, por exemplo, pode ter existência individual e tem exatamente três átomos. Isto não impede que um conjunto de moléculas forme um cristal, como no caso do gelo.

⁵ No caso de moléculas orgânicas, a composição química elementar frequentemente é de pequena utilidade, pois todas elas são formadas principalmente por carbono e hidrogênio, e saber os teores destes elementos pouco ajuda na identificação das moléculas.

É importante destacar que freqüentemente técnicas analíticas estão associadas a técnicas microscópicas. A espectroscopia Raman, por exemplo, pode ser efetuada em um microscópio óptico, permitindo-se que se defina como objeto de análise uma pequena região da amostra. Os microscópios eletrônicos de varredura, por outro lado, quase sempre incluem com acessório um detector de raios X para análise elementar na região da amostra definida pelo usuário. A fonte de excitação, neste caso, é o próprio feixe de elétrons responsável pela obtenção da imagem.

2. ESTRUTURA DOS MATERIAIS E LIGAÇÕES QUÍMICAS

2.1 Grupos de materiais

É usual classificar os materiais entre orgânicos e inorgânicos.

É também usual classificar os materiais construtivos em três grandes grupos: materiais metálicos, materiais cerâmicos e materiais poliméricos.

	Elementos principais	Ligações	Estrutura cristalina	Exemplos
metálicos	metais	metálicas	Cristalina Eventualmente amorfa	Aços, ferros fundidos, ligas de cobre, ligas de alumínio
poliméricos	Principais: C, H, Si	Covalentes Secundárias	Polímeros	Plastômeros (teflon, PVC, PET), elastômeros (borrachas)
cerâmicos	Metais, O, C, etc	Covalentes Iônicas	Cristalina Amorfa	Alumina, sílica, magnésia

Esta classificação tem um forte vínculo com as propriedades mecânicas destes materiais. Se olharmos, por exemplo, um gráfico relacionando a elasticidade com a densidade dos materiais (Figura 2.1), vemos regiões correspondentes aos seguintes grupos:

- Materiais metálicos
- Materiais poliméricos
 - não-porosos
 - porosos (espumas)
 - medianamente porosos (madeiras)
- Materiais cerâmicos
 - de alta tecnologia (alta densidade aparente)
 - tradicionais (baixa densidade aparente)

Outras propriedades também os diferenciam. Os materiais metálicos usualmente são bons condutores térmicos e elétricos, e podem ser deformados com facilidade. Os materiais cerâmicos usualmente apresentam alta resistência química e dureza, porém alta fragilidade. Os materiais poliméricos podem possuir boas propriedades plásticas ou elásticas, são fáceis de moldar e podem apresentar elevada resistência química, mas são muito suscetíveis a temperaturas elevadas.

Um importante diferencial entre os três grandes grupos de materiais é o tipo de ligação química preponderante:

- Materiais metálicos → ligações metálicas
- Materiais poliméricos → ligações covalentes e de Van der Waals
- Materiais cerâmicos → ligações covalentes e iônicas

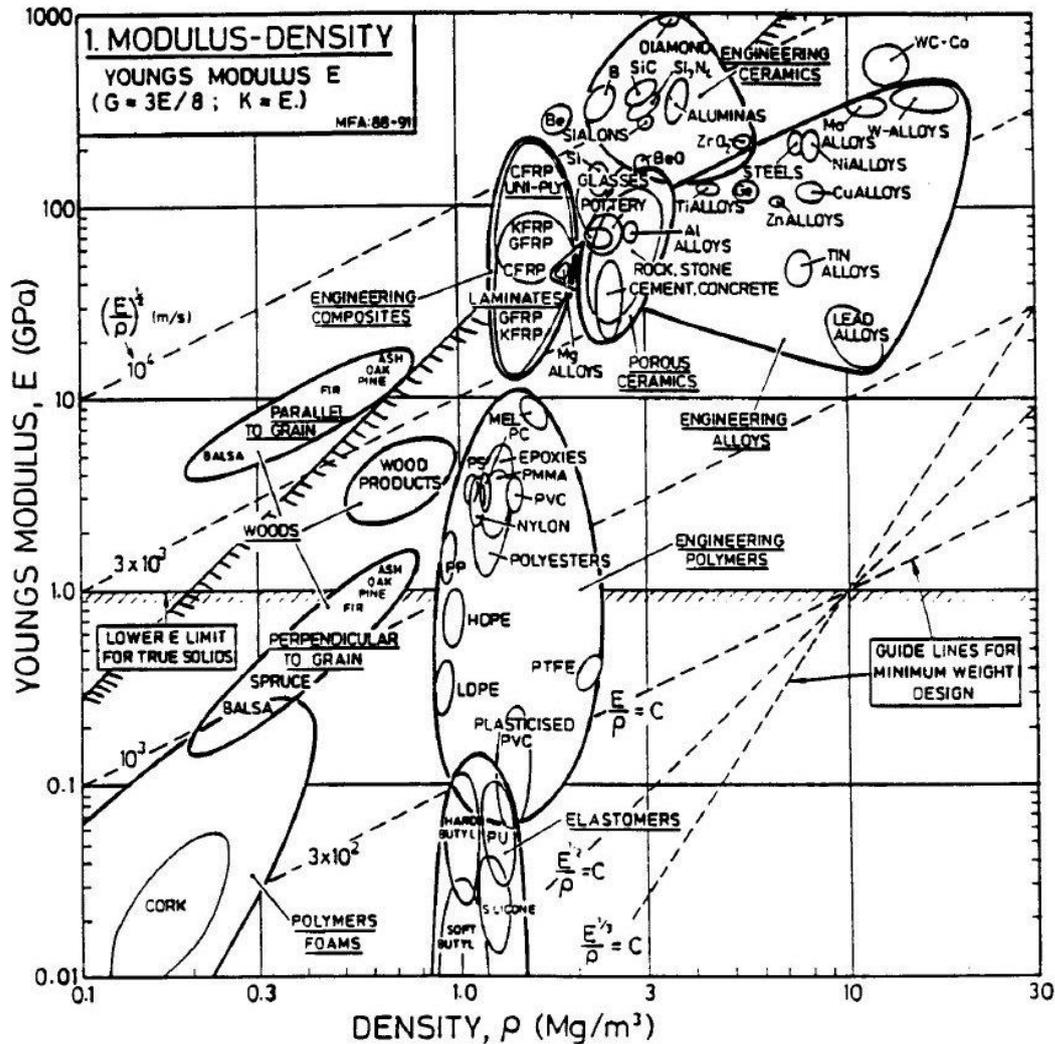


Figura 2.1 – Elasticidade (representada pelo Módulo de Young) em função da densidade (Ashby)

Recordemos agora a relação entre a tabela periódica e as ligações químicas. A formação de ligações iônicas, covalentes e metálicas depende da configuração da camada de valência dos elementos envolvidos, ou seja, depende de sua posição na tabela periódica. Mais precisamente, depende da relação entre as eletronegatividades dos elementos envolvidos (veja Figura 2.2).

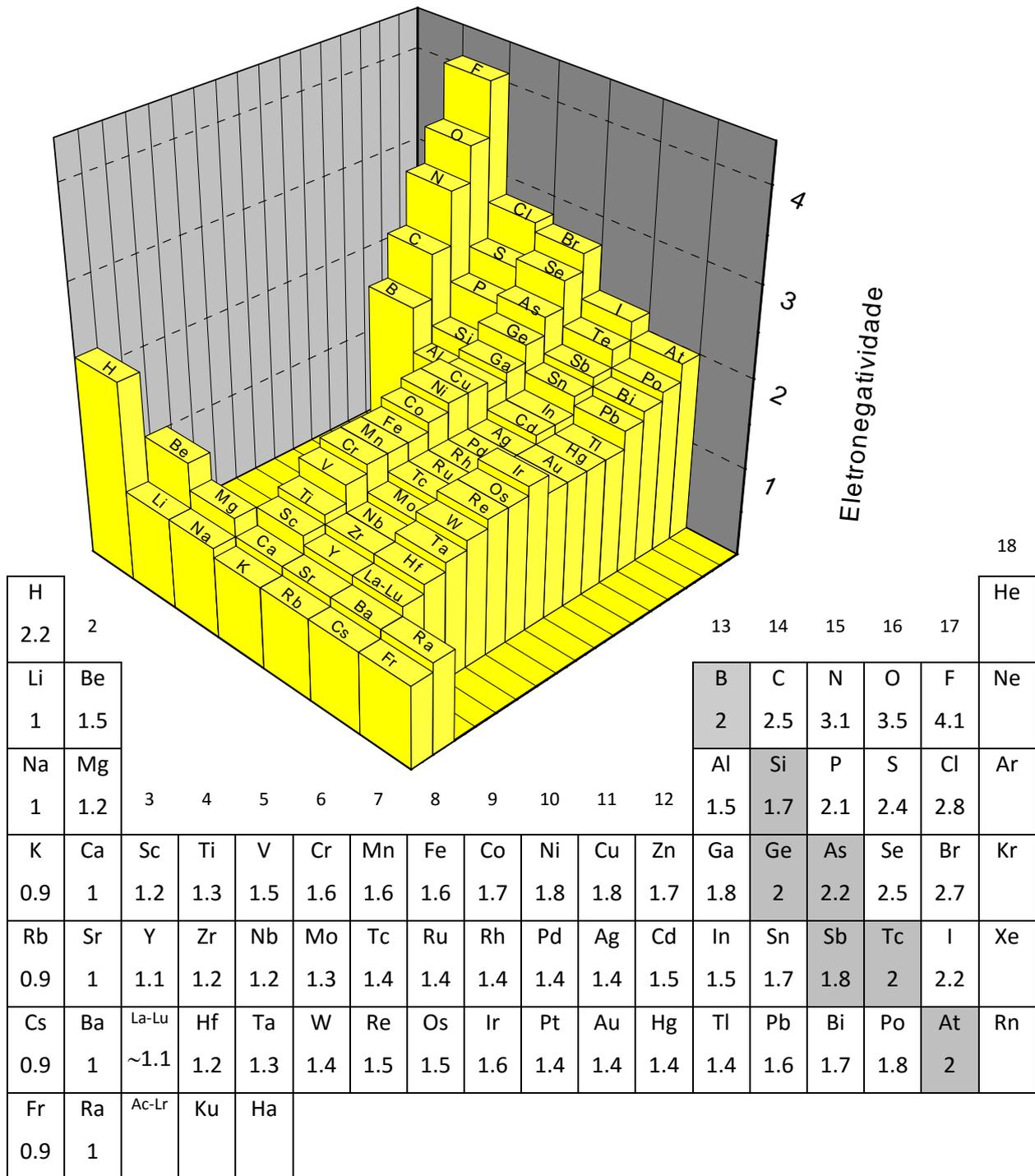


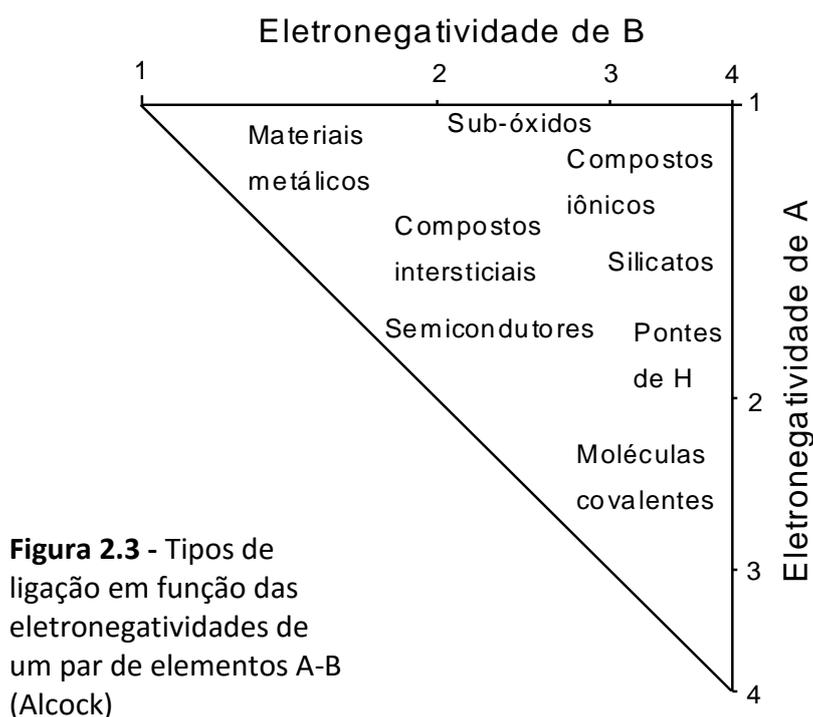
Figura 2.2 - Eletronegatividade dos elementos, pela escala de Alfred & Rochow

Leitura complementar: ELETRONEGATIVIDADE

A primeira escala de eletronegatividades foi proposta por Pauling e se baseava nas energias de ligação entre diferentes elementos. A diferença entre a energia de uma ligação A-B (de caráter iônico e covalente) e a média das ligações A-A e B-B (de caráter covalente) é atribuída à contribuição iônica à ligação A-B. A eletronegatividade corresponderia ao “poder de um átomo em uma molécula de atrair elétrons para si”. A diferença entre as eletronegatividades de dois elementos definiria o grau de caráter iônico da ligação entre eles. Atribuindo-se um valor arbitrário à eletronegatividade de algum dado elemento, pode-se então determinar valores para os demais elementos.

O diagrama da Figura 2.3 indica o tipo de ligação preponderante para um dado par de elementos, em função de suas eletronegatividades.

Para o par Fe+Co, por exemplo, as eletronegatividades são 1,6 e 1,7, respectivamente, e assim cairíamos na região das ligações predominantemente metálicas. Para Na+Cl, teríamos 1,0 e 2,8, e cairíamos na região das ligações iônicas. Com elementos puros, estaríamos sobre a hipotenusa e a ligação teria caráter metálico, covalente ou misto, mas não iônico. Para Cl puro (ou seja, Cl+Cl), por exemplo, a eletronegatividade é 2,8, e cairíamos na região de ligações covalentes. Para Ge, cuja eletronegatividade é 2,0, teríamos ligações com características covalentes e metálicas.⁶



Na Tabela 2.1, apresentamos um resumo das propriedades associadas aos vários tipos de ligação. Estas questões serão detalhadas nos capítulos subsequentes, sendo recomendável retornar a ela após sua leitura.

⁶ O Si, com eletronegatividade 1,7, estaria mais próximo dos metais de transição que dos semi-metais. Na verdade, poder-se-ia esperar para o Si uma eletronegatividade intermediária entre as do Ge (2,0) e do C (2,5) e o seu comportamento químico realmente seria mais realisticamente representado por valores em torno de 2,0 a 2,1. Esta anomalia na escala de eletronegatividade de Alfred & Rochow também se observa com Al, P e S, e se deve à redução do volume atômico de Ga, Ge, As e Se em relação a Al, Si, P e S, provocada pelos orbitais 3d.

Tabela 2.1 - Exemplos de propriedades conferidas pelos principais tipos de Ligações Químicas

PROPRIEDADE	TIPO DE LIGAÇÃO			Van der Waals (residual)
	Iônica (eletrostática)	Covalente (compartilhamento de elétrons)	Metálica	
Força da ligação	Forte	Muito forte	Força variável, mas geralmente moderada	Fracas
Mecânicas	- Dureza - moderada a alta, dependendo da distância interiônica e da carga; - Frágeis.	- Grande dureza; - Frágeis.	- Dureza - geralmente de baixa a moderada; - Desliza facilmente; - Alta plasticidade;	Cristais macios e relativamente plásticos.
Elétricas	- Baixa condutividade no estado sólido; - Quando fundidos ou em solução, conduzem por	Isolantes tanto em estado sólido como em estado líquido.	- Bons condutores; - A condução se faz por transporte de elétrons	Isolantes tanto em estado sólido como líquido.
Térmicas - (Pont: o de Fusão P.F.; Coeficiente de Expansão Térmica:	- PF de moderados a elevados - os valores dependem da distância interiônica e da carga; - Baixo Coef.	- PF elevado; - Baixo Coef; - Fornece átomos e moléculas quando fundidos.	- PF variável; - Coef variável; - Quando fundido fornece átomos.	- PF baixo; - Coef elevado; - Quando fundidos fornecem
Solubilidade	- Solúvel em solventes polares, fornecendo soluções contendo íons.	Muito baixa.	- Insolúvel, exceto em ácidos ou álcalis via reação química.	- Solúveis em solventes orgânicos dando
Estruturais	- Não direcionais; - Origina estruturas com alto grau de coordenação e simetria.	- Altamente direcional; - Origina estruturas com baixo grau de coordenação e de	- Não direcionais; - Origina estruturas de altíssima coordenação e	- Não direcionais; - Baixa simetria devido à
Exemplos	Haleto (NaCl); calcita (CaCO_3); fluorita (CaF_2); a maioria dos minerais	Diamante (C); moléculas de O_2 ; moléculas orgânicas.	-Cobre (Cu); Prata (Ag); Ouro (Au); ligas metálicas.	Iodo (I_2); compostos orgânicos; grafite

Fonte: C. Klein and C.S. Hurlbut Jr., *Manual of Mineralogy*, 1985 John Wiley and Sons, Inc. Retirado com modificações do site www.britannica.com

Leitura complementar: QUEM DETERMINA A ELASTICIDADE E A DENSIDADE

A **elasticidade** (representada pelo Módulo de Young) da maioria dos materiais depende de dois fatores: a rigidez das ligações químicas, e a densidade de ligações por área. As ligações covalentes são rígidas, as metálicas e as iônicas são um pouco menos rígidas, e as de van der Waals são muito pouco rígidas. O diamante é muito rígido porque suas ligações são covalentes e a densidade de ligações é elevada (pois seus átomos são pequenos). Os metais também apresentam módulos razoavelmente elevados, pois suas densidades de ligações químicas são altas (em vista do empacotamento bastante compacto) e as ligações metálicas são razoavelmente fortes. Já os polímeros apresentam baixos módulos de Young. Eles são formados por ligações covalentes e por ligações de van der Waals. Ao sofrer tracionamento, são estas últimas que, por serem fracas, são deformadas.

A **densidade** de um sólido depende de três fatores: a massa atômica média de seus átomos ou íons, seu tamanho médio e o modo como eles estão empilhados. O maior átomo da tabela periódica tem aproximadamente o dobro do tamanho do menor átomo. O empacotamento mais denso, igualmente, apresenta aproximadamente o dobro de aproveitamento de espaço que o dos empacotamentos menos densos. Ou seja, estes dois fatores juntos afetam a densidade por um fator de, no máximo, 4. Já a massa atômica varia imensamente ao longo da tabela periódica (1 para o hidrogênio e 207 para o chumbo, por exemplo). Assim, os metais são densos porque são feitos de átomos pesados, empilhados com empacotamentos bastante compactos. Os polímeros apresentam baixas densidades porque são feitos com átomos leves e empacotamentos menos compactos. As cerâmicas, em sua maioria, são menos densas que os metais, por conterem elementos leves como O, N ou C. (Obs.: Estamos falando da densidade *real* de sólidos, mas não devemos esquecer que na Figura 2.1 o que aparece são densidades *aparentes*, que são afetadas pela presença de poros.)

Leitura complementar: ESCOLHENDO UM MATERIAL

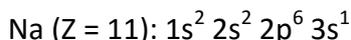
Nós apresentamos o quadro da Figura 2.1 com o intuito de motivá-los ao nosso primeiro tema, as ligações químicas. Mas, se alguém ficou curioso sobre o uso daquele gráfico para seleção de materiais, damos algumas dicas. A barra mais leve que suporta uma dada carga sem exceder uma dada deflexão é a que tiver o máximo valor de E/ρ . Como os eixos do gráfico são $\log(E)$ e $\log(\rho)$, um dado valor de E/ρ corresponderia a uma reta com inclinação 1 (45° , se as escalas fossem iguais). Valores maiores de E/ρ correspondem a retas paralelas a ela, situadas mais acima, e vice-versa. Para $E/\rho=10^3$, por exemplo, a maioria das madeiras (mesmo que sofressem esforços perpendiculares às fibras) e inúmeros polímeros já dariam conta do recado, e todos os materiais metálicos e cerâmicos atenderiam às exigências com folga. Para uma exigência maior, como $E/\rho=10^4$, apenas algumas cerâmicas “de engenharia” (cerâmicas com microestrutura controlada, preparadas com cuidados especiais) e alguns compósitos resolveriam. Em uma faixa intermediária de exigência, os materiais metálicos e as cerâmicas tradicionais poderiam também ser utilizados.

Se o componente a ser fabricado for uma coluna que vá sofrer esforços de compressão, então o critério passa a ser o máximo valor de $E^{1/2}/\rho$. As retas correspondentes a $E^{1/2}/\rho$ constante têm inclinação 2, ou seja, são mais inclinadas que as anteriores, mas o raciocínio é idêntico.

Se o componente for um painel que deva suportar uma dada pressão com o mínimo de deflexão, então o critério passa a ser o máximo valor de $E^{1/3}/\rho$, e as retas passam a ser ainda mais inclinadas. Para um painel, observa-se que a faixa de utilização dos polímeros seria correspondente à dos materiais metálicos.

2.2. Tipos de ligações químicas e de arranjos espaciais dos átomos

Conhecemos bem a estrutura eletrônica dos elementos, que é a base da Tabela Periódica. Assim, por exemplo, temos:



(Para mais detalhes sobre distribuição eletrônica e números quânticos, leiam o texto de revisão no Anexo 1)

Entretanto, esta é a estrutura de **átomos isolados**, que raramente encontramos na natureza. Informalmente, poderíamos dizer que:

- os átomos não gostam daquelas estruturas⁷, e
- os átomos sempre fazem o que gostam, nos limites estabelecidos pelas condições externas.

Ou seja, aquelas estruturas eletrônicas têm **alta energia**. Se houver condições para que os átomos assumam configurações de menor energia, eles o farão. Por isso, é importante compreender estas configurações.

O tipo de configuração assumida depende de qual é o próprio elemento e de quais são os seus vizinhos. Se tivermos, por exemplo, apenas átomos de Na, Fe ou Mn, tanto sozinhos como misturados eles formarão ligações com características **predominantemente metálicas**, como mostrado na Figura 3. Este conjunto de elementos são os chamados metais. Pelo contrário, se tivermos, por exemplo, apenas átomos de não-metais (Figura 1), como O, N ou Cl, tanto sozinhos como misturados, teremos ligações **predominantemente covalentes**. Finalmente, se tivermos metais misturados com não-metais, teremos ligações **predominantemente iônicas**.

A principal diferença entre estes três tipos de ligação está no **compartilhamento de elétrons**:

- Nas ligações puramente iônicas, **não há compartilhamento**.
- Nas ligações metálicas, **uma parte dos elétrons é compartilhada por todos os átomos** do cristal ou da peça.
- Nas ligações covalentes, **pares de elétrons são compartilhados** entre dois átomos (ou um número um pouco maior de átomos).

Mais adiante, discutiremos separadamente as características de cada uma destas ligações. As discussões sobre ligações envolverão o conceito de **estabilidade e energia** das diversas configurações. Usualmente, costumamos descrever cada tipo de ligação como se elas fossem originadas a partir de átomos isolados. Para explicar o cloreto de sódio, por exemplo, dizemos que o sódio “perdeu” um elétron e o cloro “ganhou” um elétron, “tornando-se” íons que se atraem eletrostaticamente. Possivelmente, contudo, o caminho para a formação deste sal não partiu de átomos isolados, mas sim de outras ligações químicas. Da mesma forma, descrevemos os orbitais moleculares como se fossem formados a partir dos orbitais atômicos, o que igualmente pode não ter ocorrido. E assim por diante. Ainda assim, a comparação das configurações presentes nas ligações químicas com as presentes em átomos isolado pode ser muito útil para calcularmos a estabilidade e a energia de uma ligação. Ou seja, o átomo isolado, embora raro na vida real, é um estado de referência importante. Mas é bom

⁷ ... a menos que eles sejam gases nobres.

lembrar que muitos destes átomos ou íons podem ter passado grandes períodos sem ter assumido a configuração de átomos isolados.

Outros conceitos que farão parte das discussões são os **tipos de arranjo formados entre os átomos ou íons**. Dois deles são particularmente importantes:

- As **moléculas**, que são conjuntos de átomos com quantidades definidas⁸ de cada elemento, como H₂, CO₂, etc, e geometria definida. Elas são formadas por ligações covalentes.
- Os **cristais**, que são arranjos tridimensionais de tamanho indefinido.⁹ A maioria deles são formados por ligações iônicas, como NaCl, ou por ligações metálicas, como Fe. Entretanto, alguns cristais, como o de silício ou o de diamante, são formados por ligações covalentes. Outros, ainda, são formados por conjuntos covalentes agregados por forças de Van der Waals, como é o caso da grafita. Finalmente, outros cristais são formados pela justaposição de moléculas longas, como é o caso de inúmeros polímeros.

As **moléculas** podem ter tamanhos muito diferentes. H₂, O₂, CO, CO₂, H₂O, por exemplo, correspondem a poucos átomos. Algumas cadeias poliméricas, as proteínas, o DNA, pelo contrário, podem envolver milhares de átomos. As **moléculas menores** assumem o estado de agregação **gasoso** em temperatura ambiente, e só assumem o estado líquido ou sólido em temperaturas muito baixas (H₂O é uma exceção, explicada pelas suas pontes de hidrogênio). As **moléculas maiores** apresentam estado de agregação **sólido** em temperatura ambiente, e as **intermediárias** podem assumir o estado gasoso, líquido ou sólido. Em qualquer destes casos, o que garante a agregação nos estados sólido e líquido são as **forças de Van der Waals** e as **pontes de hidrogênio**. É importante notar que as moléculas em si permanecem **intactas** nestes três estados. Elas só se desfazem em temperaturas muito elevadas, ou então através de reações químicas.

Os **cristais** também podem ter tamanhos muito variados. Em peças solidificadas muito rapidamente, por exemplo, podem existir cristais de dimensões nanométricas. No extremo oposto, encontramos cristais naturais ou artificiais com dimensões da ordem de centímetros ou decímetros, como é o caso dos cristais de quartzo encontrados na natureza, ou das palhetas das turbinas de aviação (que são monocristais), ou ainda dos cristais de Fe nas chapas de Fe-Si dos transformadores. A maioria dos materiais metálicos e cerâmicos, contudo, têm cristais da ordem de alguns microns a algumas centenas de microns.

⁸ Há autores, contudo, que consideram como moléculas, por exemplo, os planos dos cristais de grafita. Neste caso, seu tamanho é indefinido.

⁹ Um cristal sempre pode ganhar ou perder átomos ou íons sem perder suas características intrínsecas. Uma molécula, pelo contrário, deixa de ser o que era se perder ou ganhar átomos.

Leitura complementar: sólidos amorfos

Quando não ocorre um arranjo tridimensional que mantenha as relações de simetria a médias e longas distâncias, considera-se que se tem um arranjo amorfo. Os líquidos e os gases, por exemplo, são amorfos.

Grande parte dos sólidos, pelo contrário, forma cristais. Alguns, contudo, não os formam. É o caso dos vidros, é o caso de algumas ligas metálicas solidificadas por meio de resfriamento muito rápido, é o caso de muitos polímeros.

2.3. Orbitais atômicos

Nos primeiros modelos atômicos desenvolvidos no século XIX, imaginou-se que os elétrons desenvolvessem trajetórias circulares, com raios crescentes para energias crescentes. Este é o chamado modelo de Bohr. O desenvolvimento da física quântica, contudo, deixou claro que não se consegue determinar qual é a trajetória de um elétron, mas sim, apenas, a **probabilidade** que ele tem de ocupar uma determinada região do espaço.

Os modelos quânticos partem do princípio de que os elétrons estão em contínuo movimento e em constante interação eletrostática com outras cargas, possuindo a cada instante uma diferente **energia cinética**, associada à sua velocidade, e uma diferente **energia potencial**, associada à sua posição. Tanto uma como outra variam continuamente, mas a soma delas só pode assumir alguns determinados **valores discretos**. Para **átomos isolados**, os valores discretos permitidos de energia correspondem aos **orbitais** descritos na Tabela Periódica: 1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3d, etc, denominados **orbitais atômicos** (OAs). O valor da energia associada a cada um destes orbitais, por sua vez, é característico de cada elemento químico, e cresce ao longo da Tabela Periódica (Figura 2.4).

A descrição da probabilidade de se encontrar um elétron em um dado ponto do espaço é obtida a partir da aplicação da equação de Schrödinger¹⁰ a átomos isolados.

Para **orbitais do tipo s**, por exemplo, esta probabilidade depende apenas da distância da região considerada até o centro do átomo, como exposto na Figura 5-a. Ou seja, estes orbitais têm simetria esférica. Se delimitarmos a região do espaço com, digamos, 95% de probabilidade de se encontrar aquele elétron, esta região será uma esfera (Figura 5-b). O tamanho da esfera e o número de máximos da distribuição de probabilidades crescem como o número quântico principal (n).

¹⁰ A formulação geral da equação de Schrödinger é dada pela integral de ψ^2 de $-\infty$ a $+\infty$ em relação a $dx dy dz$. Não iremos detalhar seu significado, nem o de ψ . Para maior aprofundamento, consultem livros sobre Estrutura da Matéria, Física do Estado Sólido, etc.

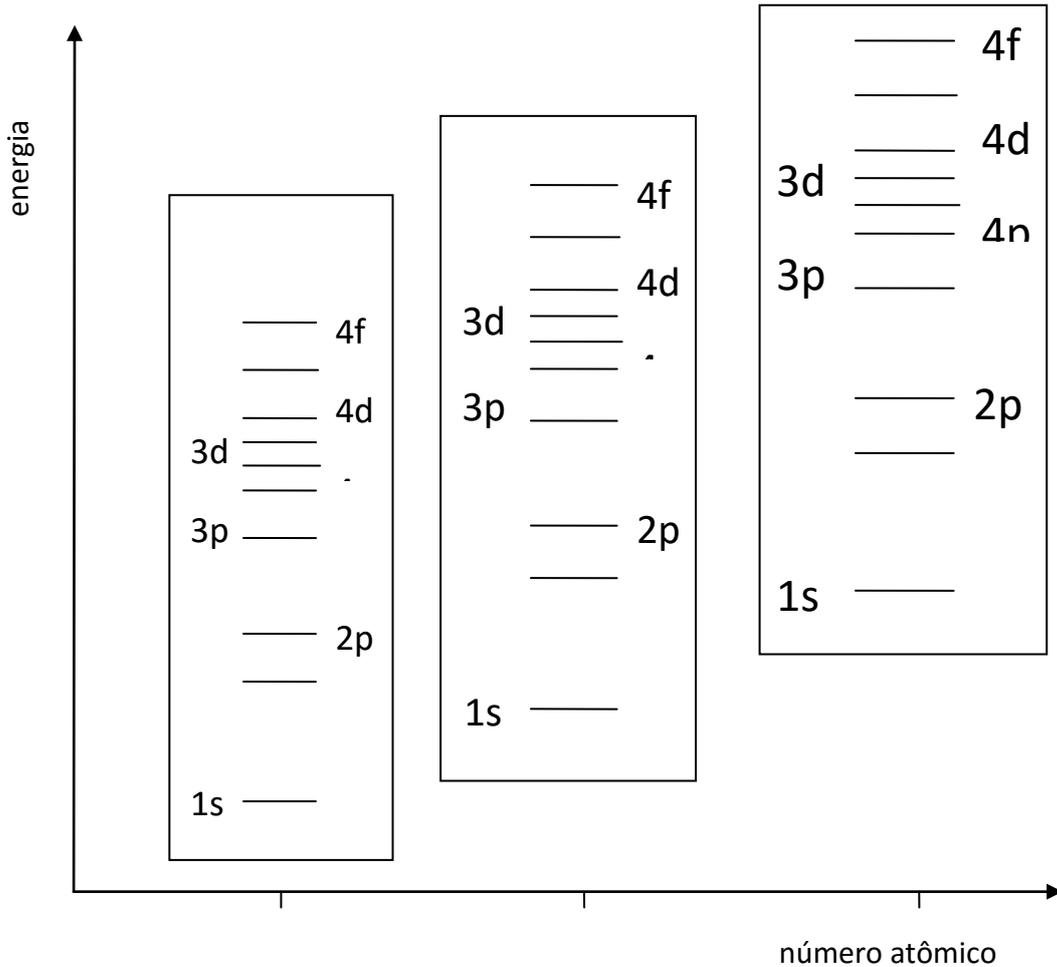


Figura 2.4 – Energias dos orbitais atômicos. Representação esquemática das energias dos orbitais dos níveis 1, 2, 3 e 4 para três elementos consecutivos na Tabela Periódica. Observe-se que a energia de um dado tipo de orbital cresce com Z . Observe-se também que, para cada elemento, a energia do orbital 4s é menor que a do 3d

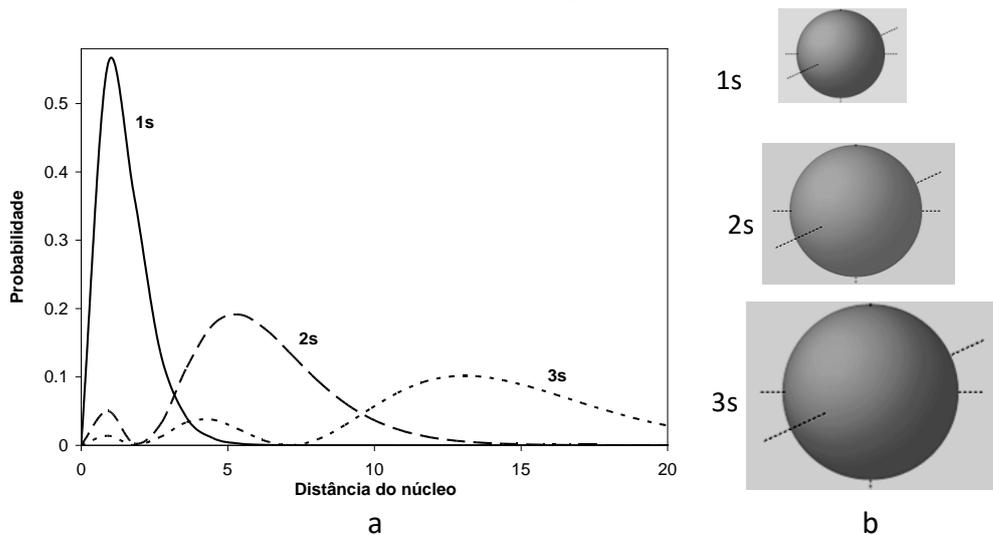


Figura 2.5 – Orbitais do tipo s. a) Probabilidade de se encontrar o elétron em função da distância ao núcleo. b) Regiões com 95% de probabilidade de se encontrar o elétron.

Para **orbitais do tipo p**, a distribuição de probabilidades não depende apenas da distância ao centro, mas também da direção no espaço. Assim, a simetria deixa de ser esférica. A região com 95% de probabilidade de se encontrar o elétron de um orbital p é ilustrada na Figura 2.6. Na verdade, como se vê, são *duas* regiões no espaço. Este orbital apresenta dois tipos de simetria: a) uma das duas regiões corresponde à reflexão da outra por um espelho que passa pelo centro do átomo, e b) ambas as regiões têm simetria de rotação em torno de um eixo perpendicular àquele espelho, passando pelo centro do átomo. Como os orbitais p têm uma orientação no espaço, pode haver diferentes orbitais p com o mesmo tamanho e energia em um dado átomo. Eles são três, triortogonais, e costumamos designá-los como p_x , p_y e p_z . Estas três direções correspondem aos três valores assumidos pelo número quântico magnético para orbitais p : -1, 0 e +1.

Para **orbitais do tipo d**, existem cinco configurações ou orientações diferentes no espaço. A Figura 2.7 ilustra um orbital $3d_{xy}$, que se divide em quatro subregiões. Os orbitais $3d_{xz}$ e $3d_{yz}$ são semelhantes ao $3d_{xy}$. Os outros dois orbitais do tipo d têm geometrias diferentes.¹¹

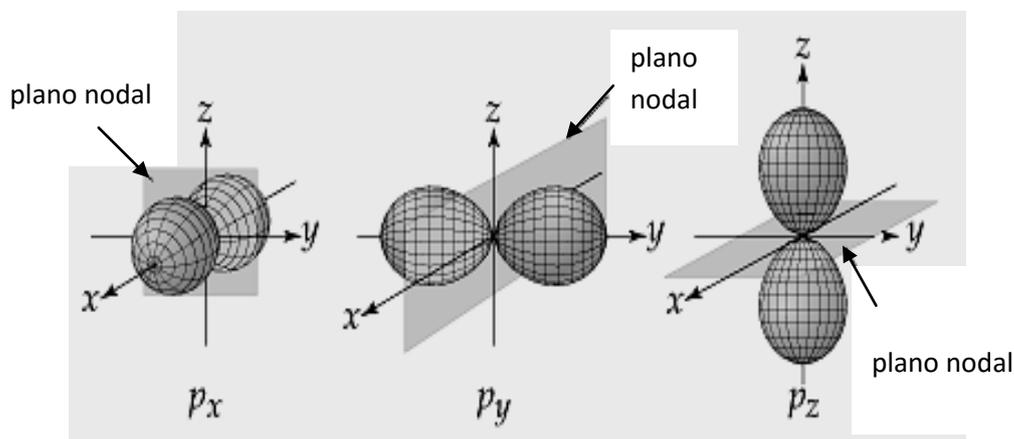
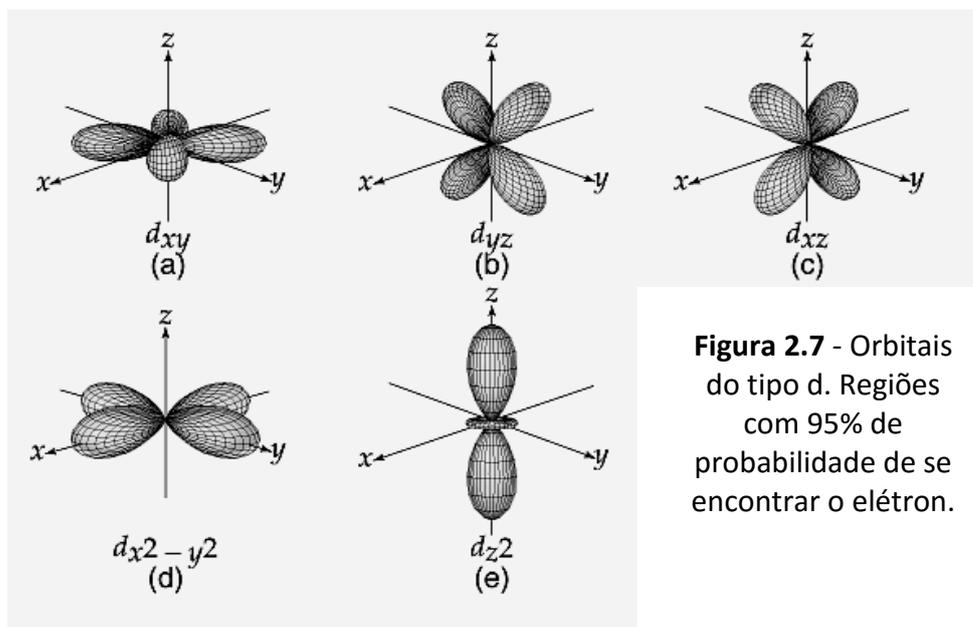


Figura 2.6 - Orbitais do tipo p . Regiões com 95% de probabilidade de se encontrar o elétron.

Os **orbitais do tipo f** têm sete configurações ou orientações diferentes. Como seria de se esperar, sua geometria é ainda mais complicada, e não vale a pena representá-la aqui.

¹¹ Além de diferentes, as outras duas geometrias d são menos intuitivas: os três primeiros orbitais d parecem preencher simetricamente espaços vagos deixados pelos três orbitais p , mas os outros dois não se encaixam nesta visão simplista.



2.4 Átomos e íons agrupados

2.4.1 Introdução

Quando os átomos ou íons se agrupam, tanto a distribuição espacial como a energia das nuvens eletrônicas se alteram. Em termos de **distribuição espacial**, podemos distinguir três situações:

- **Orbitais atômicos** – Orbitais semelhantes aos descritos para os átomos isolados, ou seja, orbitais atômicos, continuam presentes nos **íons** e nas **camadas internas** dos átomos que participam de ligações covalentes e metálicas.
- **Orbitais moleculares** – Distribuições correspondentes ao compartilhamento dos elétrons entre dois átomos (ou eventualmente um número um pouco maior), os orbitais moleculares estão presentes tanto em moléculas como em cristais covalentes.
- **Compartilhamento geral de elétrons** – Distribuições presentes nas ligações metálicas, ou em elétrons livres de semi-condutores, em cristais, quase-cristais e sólidos amorfos .

Em termos de **energia**, duas situações se apresentam:

- **Níveis discretos** – Encontrados em átomos ou íons isolados, em moléculas, e nas camadas eletrônicas *internas* de cristais, semi-cristais e sólidos amorfos.
- **Bandas de energia** – Encontrada nas camadas eletrônicas externas de cristais, semi-cristais e sólidos amorfos, sejam eles metálicos, iônicos ou covalentes.

Fica claro, destas classificações, que *não se pode estabelecer um vínculo direto entre distribuição espacial e energia*. Por exemplo, um orbital molecular em uma

molécula de O_2 pode ter uma distribuição espacial muito semelhante à de um orbital molecular em um cristal de silício ou de diamante. No O_2 , contudo, este orbital terá uma energia única, discreta. No silício ou no diamante, haverá uma faixa de energias associadas a este orbital.

Da mesma forma, os orbitais atômicos do NaCl apresentam grandes semelhanças aos do Na e do Cl isolados, com diferenças apenas na ocupação das camadas mais externas e, eventualmente, em uma leve distorção de forma. Em termos de energia, contudo, os níveis eletrônicos mais externos do cristal formarão bandas, em lugar dos níveis discretos dos átomos isolados.

Vejamos com mais detalhe, então, a distribuição espacial dos orbitais moleculares, a energia dos mesmos em moléculas isoladas, e as bandas de energia.

2.4.2 Orbitais moleculares

Quando os elétrons são compartilhados por um pequeno conjunto de átomos (usualmente dois), a distribuição espacial de probabilidades destes orbitais moleculares pode, simplificada, ser entendida como a **soma** das distribuições espaciais de orbitais atômicos que lhes teria dado origem.

Na molécula de H_2 , por exemplo, o orbital ocupado pelos dois elétrons teria uma forma alongada, correspondente à soma dos orbitais $1s$ de cada átomo de hidrogênio (Figura 8-a). Da mesma forma, dois orbitais p que se juntassem *frente a frente* formariam também um orbital alongado, desta vez com três regiões distintas (Figura 8-b). Em ambos os casos, os orbitais apresentam uma simetria de rotação em torno do eixo que liga dos dois núcleos, o que é uma característica dos **orbitais moleculares do tipo σ** .

Quando, porém, dois orbitais p se juntam *lado a lado*, o orbital obtido não tem simetria de rotação em torno do eixo, mas sim uma simetria especular em relação a um plano que passa por este eixo (Figura 9). Esta é uma característica dos **orbitais moleculares do tipo π** .

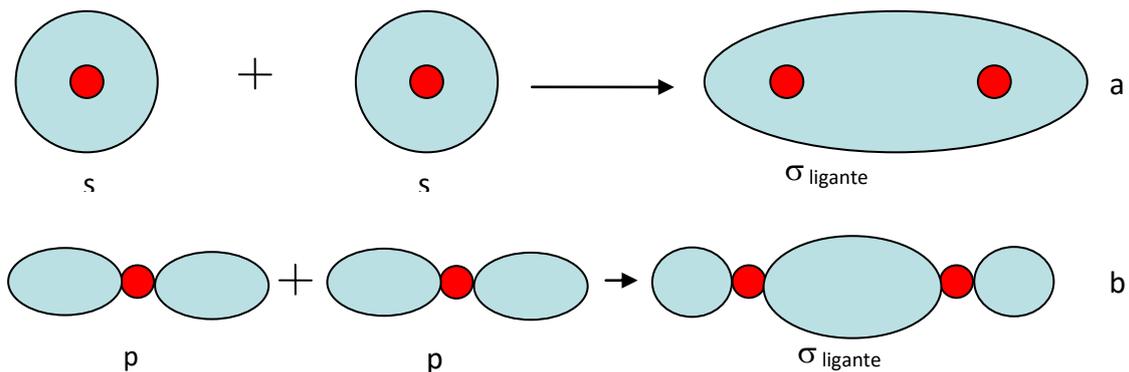


Figura 2.8 – Orbitais ligantes do tipo σ : a) a partir de $s + s$; b) a partir de $p + p$. Forma-se σ também a partir de $s + p$.

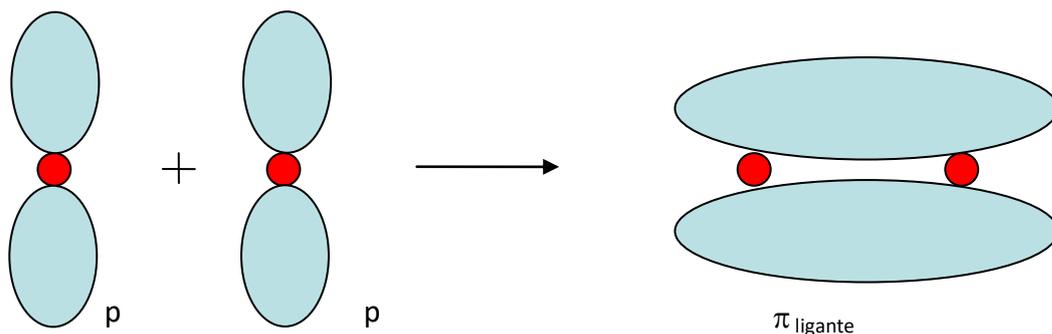


Figura 2.9 – Orbitais ligantes do tipo π , a partir de $p + p$.

Nas Figuras 2.8 e 2.9 representamos apenas os orbitais ditos **ligantes**, cuja energia é *menor* que a dos orbitais que lhes deram origem. Entretanto, a soma de dois orbitais atômicos dá origem também a um orbital **antiligante**, cuja energia é *maior* que as dos orbitais de origem.¹² A geometria de orbitais antiligantes para o orbital σ da Figura 8-a é mostrada na Figura 10 (para outros orbitais moleculares, a tendência é semelhante à desta). Um esquema que mostra as energias dos orbitais atômicos de origem e dos orbitais moleculares obtidos é mostrado na Figura 2.11, para uma molécula isolada (no exemplo, H_2). Caso a ligação covalente ocorra em um **crystal**, haverá a formação de uma **banda de energia**, que trataremos adiante.

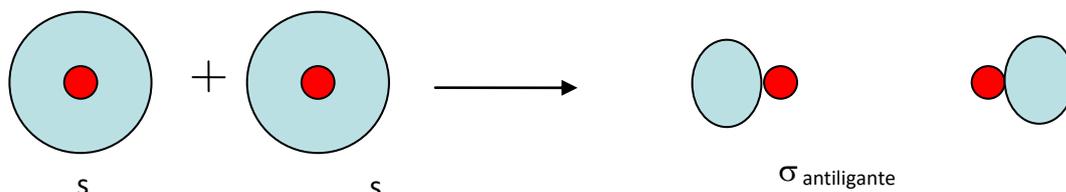


Figura 2.10 – Orbital antiligante do tipo σ , a partir de $s + s$.

2.4.3 Bandas de energia

Em contraste com o pequeno número de níveis de energia observados nos átomos isolados, moléculas isoladas e camadas eletrônicas internas em geral, um número muito grande de níveis de energia é observado nas camadas eletrônicas externas dos sólidos cristalinos, quase-cristalinos e amorfos, **qualquer que seja o tipo de ligação química envolvido**. Este número é tão grande que não se consegue distinguir um nível de outro e se considera que existem **bandas contínuas de energia**. Cada banda tem uma energia mínima e uma energia máxima, e entre as bandas existem **faixas proibidas de energia**.

Uma visão simplificada da formação de uma banda de energia pode ser dada a partir de um esquema semelhante ao da Figura 12, agora com mais participantes. Para ser um exemplo realista, colocaremos um metal $3s^1$, formando um cristal com ligações metálicas, no lugar de hidrogênio. Mas poderíamos também, por exemplo, substituir o

¹² Como veremos mais adiante, uma ligação química covalente será estável se houver mais orbitais ligantes ocupados que orbitais antiligantes ocupados.

hidrogênio por carbono, que forma cristais covalentes, ou então por Na e Cl, que formam cristais iônicos.

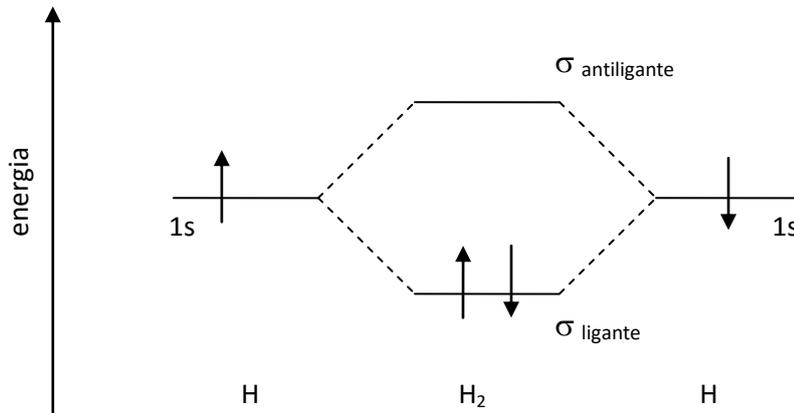


Figura 2.11 – Energia de orbitais atômicos 1s em átomos de hidrogênio e dos orbitais moleculares σ resultantes (ligante e antiligante)

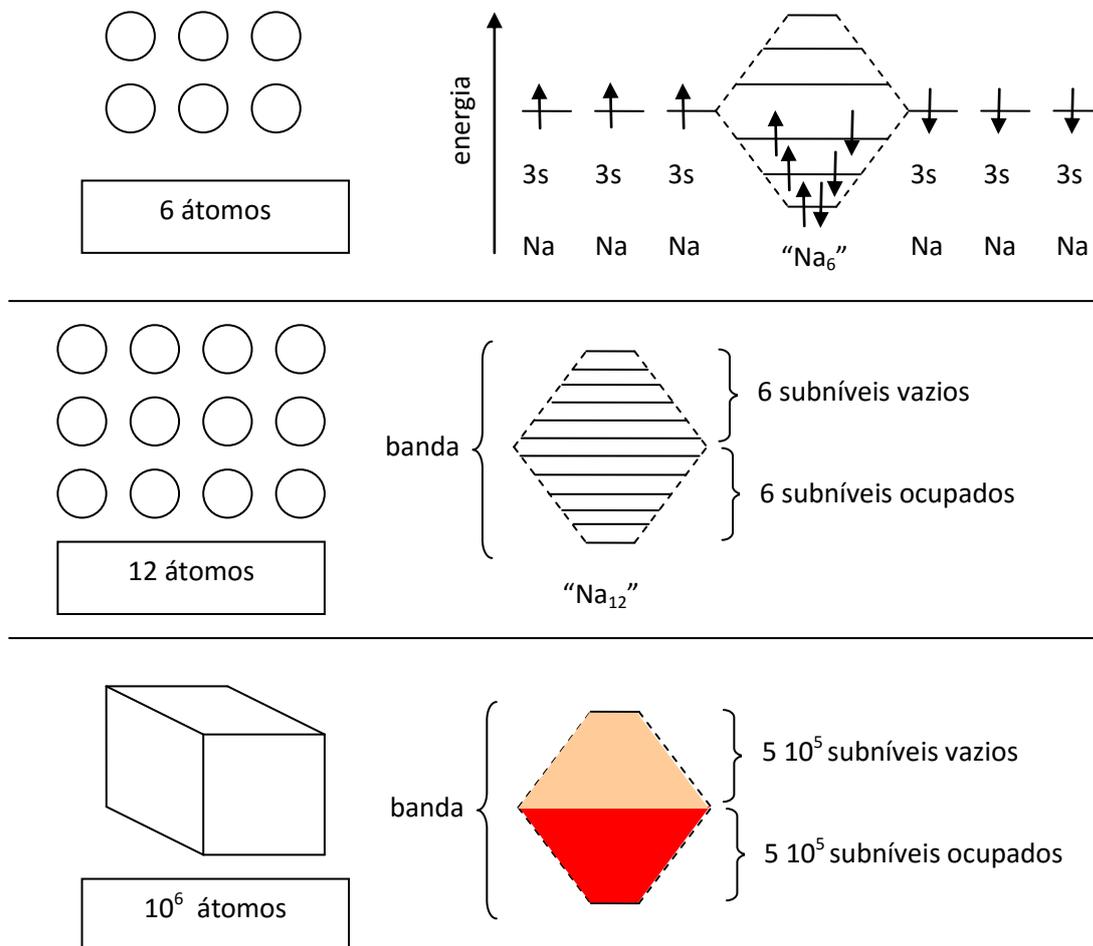


Figura 2.12 – Visão esquemática da formação de uma banda 3s, em um cristal de Na com 10^6 átomos. As etapas com 6 e 12 átomos são irrealistas e têm objetivo puramente didático. A distribuição de energias da banda final é simplificada: em cristais reais ela pode não ser simétrica em relação à energia do orbital 3s.

No exemplo da Figura 2.12, temos, como já mencionado, um **metal**. Neste caso, os elétrons originalmente pertencentes às camadas eletrônicas atômicas mais externas passam a ser compartilhados por um grande número de átomos, tornando-se **deslocalizados**. Neste caso, é razoavelmente intuitivo entender que eles não podem conservar aquele nível único de energia inicial, uma vez que são muitos os elétrons a serem compartilhados e, de acordo com a Regra de Pauli, apenas dois deles podem ocupar cada nível. O cristal de sódio ($Z = 11$) do exemplo tem um milhão de átomos e, portanto, onze milhões de elétrons, dos quais dez milhões permanecem em orbitais atômicos ($1s^2$, $2s^2$ e $2p^6$). Os demais elétrons, 9,1% do total, ficam deslocalizados. Eles pertenceriam ao orbital 3s caso os átomos estivessem isolados, mas no cristal têm uma situação diferente: eles são compartilhados por todos os átomos do conjunto. Como mencionado, apenas cada dois destes elétrons podem ter um mesmo valor de energia. Assim, são necessários 500 mil diferentes níveis de energia para abrigar este milhão de elétrons.¹³ Existem ainda outros 500 mil níveis que permanecem **desocupados**.¹⁴ Estes 1.000.000 níveis de energia são muito próximos entre si e pertencem à **banda de energia** 3s do cristal de sódio. Esta banda, portanto, está **parcialmente ocupada**.

Se adotarmos o mesmo raciocínio para o metal seguinte (Mg, $Z=12$), veremos que sua banda 3s estará **totalmente ocupada**. Ou seja, um milhão de átomos correspondem a dois milhões de elétrons 3s, que ocupam todos os subníveis criados (um milhão).

Para cristais covalentes e iônicos, o mesmo raciocínio se aplica, ainda que não haja um compartilhamento geral de elétrons.

Bandas e condutividade elétrica

Quando submetido a uma diferença de potencial elétrico, um elétron tem a tendência a se mover em direção ao pólo positivo. Para que isto aconteça, dois fatos são necessários:

- ele não pode estar “preso” a um orbital local
- ele precisa aumentar sua energia

Assim, para um material ser condutor, *não basta ter elétrons deslocalizados*. É também necessário que eles possam ter sua energia aumentada. Se o material tiver uma banda **parcialmente ocupada**, ele poderá aumentar um pouco sua energia, pois haverá subníveis disponíveis acima do seu. Ou seja, ele será **condutor** (Figura 13-a).

Se, contudo, ele estiver em uma banda **completamente preenchida**, ele só conduzirá se seus elétrons puderem saltar para outra banda, desocupada. Neste caso, três situações podem ocorrer:

- Existe uma banda desocupada cuja faixa de energia se sobrepõe parcialmente à da banda ocupada. Neste caso, o material também é **condutor** (Figura 13-b).

¹³ No caso dos orbitais mais internos, atômicos, os elétrons de cada átomo não interagem com os núcleos e elétrons dos outros átomos, e portanto não precisam obedecer coletivamente à Regra de Pauli, mas sim apenas localmente. Entretanto, um orbital um pouco mais externo, mesmo que não seja compartilhado, pode-se apresentar como uma banda de energia.

¹⁴ Estes níveis desocupados na banda 3s do sódio decorrem do fato de o orbital 3s do átomo isolado de sódio possuir apenas um elétron.

- A banda desocupada mais próxima não se sobrepõe, mas não exige um salto de energia muito grande para ser atingida. Neste caso, o material é **semicondutor** (Figura 13-c).
- A banda desocupada mais próxima exige um salto muito grande de energia. Neste caso, o material é **isolante** (Figura 13-d).

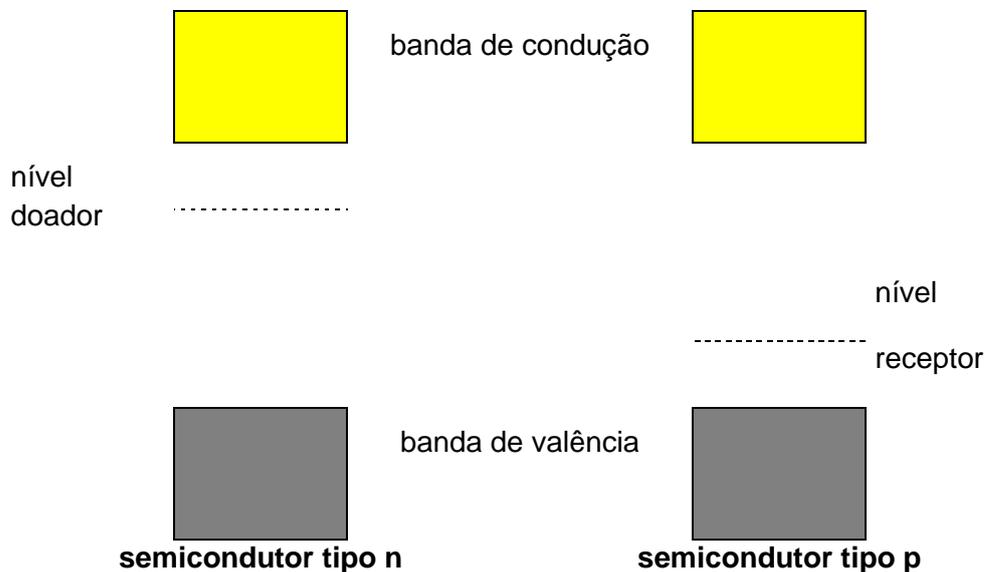
Leitura complementar: SEMICONDUTORES INTRÍNSECOS E EXTRÍNSECOS

Já mencionamos que o silício e o germânio apresentam uma banda proibida pequena o suficiente para que, na temperatura ambiente, haja certo número de elétrons na banda de condução. Sua condutividade cresce rapidamente com a temperatura. Estes semicondutores elementares são classificados como **semicondutores intrínsecos**.

Quando se adicionam pequenas quantidades de outros elementos (denominados **dopantes**) que modificam as características de condução destes semicondutores, temos os **semicondutores extrínsecos**. Eles são de dois tipos: **tipo n**, nos quais predominam portadores negativos de carga, e **tipo p**, nos quais predominam os portadores positivos.

O fósforo é um dopante negativo para o silício. Pela Tabela Periódica, vemos que o fósforo tem cinco elétrons de valência, e o silício quatro. Quando se adicionam alguns átomos de fósforo ao silício, quatro de seus cinco elétrons de valência são necessários para as ligações com os átomos vizinhos de silício (esta é uma solução sólida **substitucional**, com ligações covalentes). O quinto elétron fica extremamente instável e cria um **nível doador** um pouco abaixo da banda de condução do cristal. Como a diferença energética entre o nível doador e a banda de condução é pequena, os elétrons do nível doador facilmente saltam para a banda de condução.

O alumínio, pelo contrário, é um dopante positivo para o silício. Possuindo apenas três elétrons na camada de valência, sua introdução no cristal de silício deixa uma ligação covalente incompleta. Assim, cria-se um nível energético não-preenchido, ávido por elétrons, denominado **nível receptor**. Este nível está um pouco acima da banda preenchida do silício. Assim, os elétrons desta banda saltam para o nível receptor, deixando **vazios positivos** na banda.



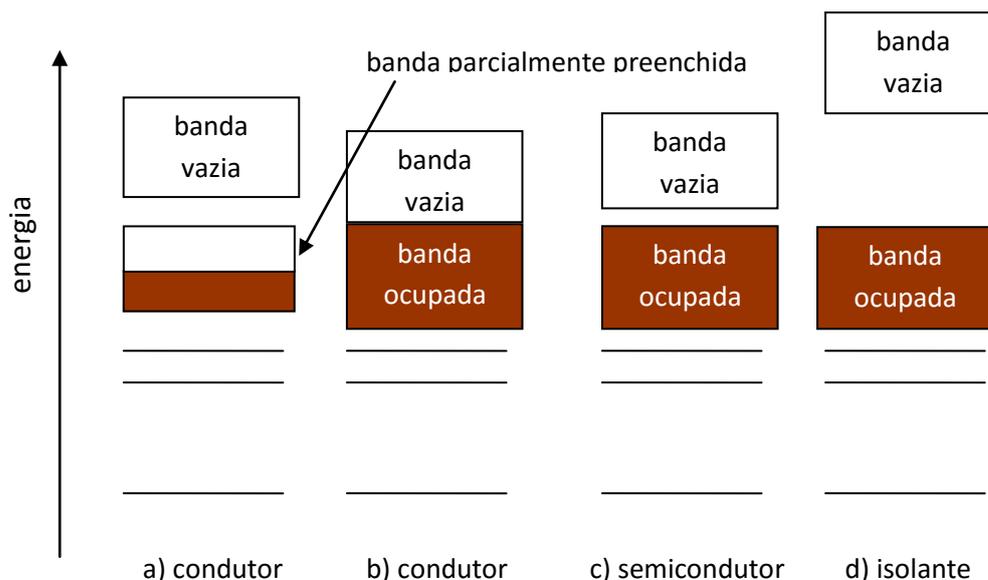


Figura 2.13 – As bandas eletrônicas e a condutividade elétrica

2.4.4 Moléculas e cristais

Como já mencionamos, um determinado tipo de molécula tem uma quantidade determinada de átomos de cada elemento, enquanto que um determinado tipo de cristal pode ter qualquer extensão.

Assim, em termos de composição química, a molécula pode ser descrita por esta quantidade, enquanto os cristais são descritos pela proporção entre as quantidades de cada elemento. Por exemplo, qualquer que seja seu tamanho, um cristal de NaCl tem uma quantidade igual de íons de sódio e de cloro, um cristal de Fe tem apenas átomos de ferro, um cristal de Fe₂O₃ tem três átomos de ferro para cada dois de oxigênio, etc. No caso das estruturas moleculares, cada molécula de, digamos, C₁₀H₂₂ terá exatamente esta quantidade de átomos.

Em termos de arranjo espacial, o mesmo ocorre. No caso das moléculas, descrevemos a **molécula como um todo** (ao menos conceitualmente). Um exemplo é mostrado na Figura 14. No caso dos cristais, descrevemos apenas a **unidade mínima** que se repete indefinidamente nas três direções do espaço. Um exemplo de estrutura **cúbica de face centrada** é mostrado na Figura 15.

Os cristais, como já mencionado, podem ser formados por ligações metálicas, por ligações iônicas e, menos frequentemente, por ligações covalentes.

No caso das **ligações metálicas**, o cristal pode ser descrito simplificado como um conjunto de cátions imerso em um mar de elétrons (Figura 14).¹⁵ A agregação do cristal é mantida pela atração eletrostática entre os cátions e os

¹⁵ No caso do sódio, por exemplo, os cátions seriam formados pelos núcleos, de carga +11, e pelas camadas eletrônicas que permaneceram não-compartilhadas (1s², 2s² e 2p⁶), de carga total -10. O mar de elétrons, por sua vez, seria formado pelos elétrons da banda 3s.

elétrons. Como as forças eletrostáticas não são direcionais, elas não definem direções preferenciais no arranjo dos átomos. Ou seja, elas são **não-direcionais**. Assim, os cátions podem se organizar como se fossem, por exemplo, laranjas ou bolinhas de gude em uma grande caixa. Ou seja, os átomos podem procurar posições relativas que garantam os arranjos mais compactos e o maior número possível de vizinhos. O número máximo de vizinhos que se consegue arrumar desta forma é doze, que ocorre nas estruturas cúbicas de face centradas e nas hexagonais compactas, mostradas a seguir. Grande número dos metais puros apresenta uma destas duas estruturas cristalinas. Outros tantos apresentam a estrutura cúbica de corpo centrado, que é um pouco menos compacta, com oito vizinhos por átomo (Figura 18).

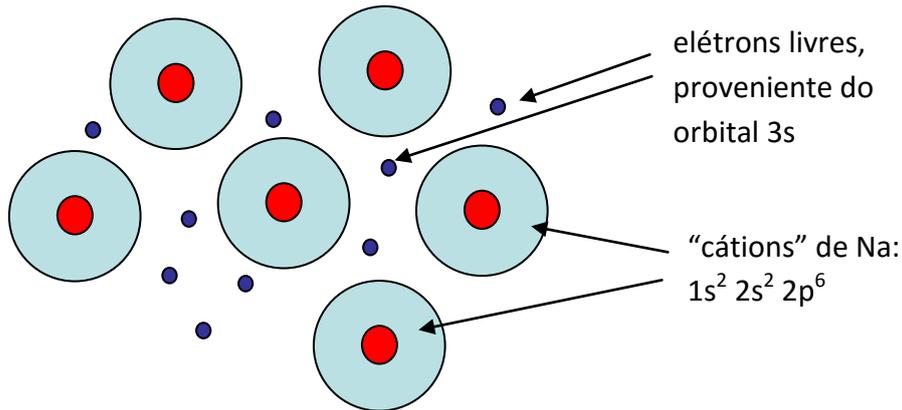


Figura 2.14 – Modelo simples da ligação metálica: cátions e elétrons livres

a) Cristais com arranjos compactos (hexagonal compacto e cúbico de face centrada)

Num arranjo de esferas idênticas (sejam laranjas ou átomos), o arranjo mais compacto corresponde ao empilhamento de planos como este (Figura 2.15):

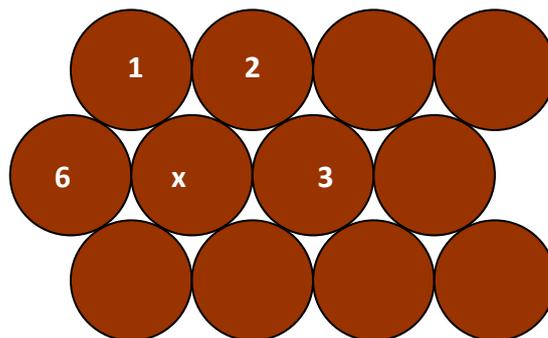


Figura 2.15 – Plano compacto (mostrando-se que o átomo x tem 6 vizinhos).

Vemos que neste plano (que chamaremos de Plano A) cada átomo tem 6 vizinhos próximos. Como mostra a Figura 16, se colocarmos um plano semelhante, mas deslocado (Plano B), sob o Plano A, o átomo x terá três vizinhos próximos no outro plano. Se colocarmos sobre o plano A um terceiro plano em posição semelhante à do Plano B, o átomo cinza terá outros três vizinhos próximos. Assim, no total, cada átomo terá **doze** vizinhos próximos (seis no próprio plano, três no cima e três no de baixo).

Este valor (12) é o chamado **número de coordenação**.

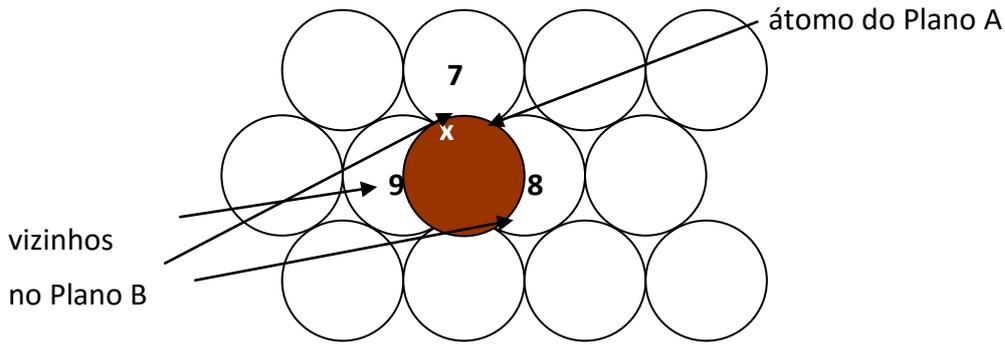


Figura 2.16 – Três vizinhos no plano compacto de baixo (átomos brancos)

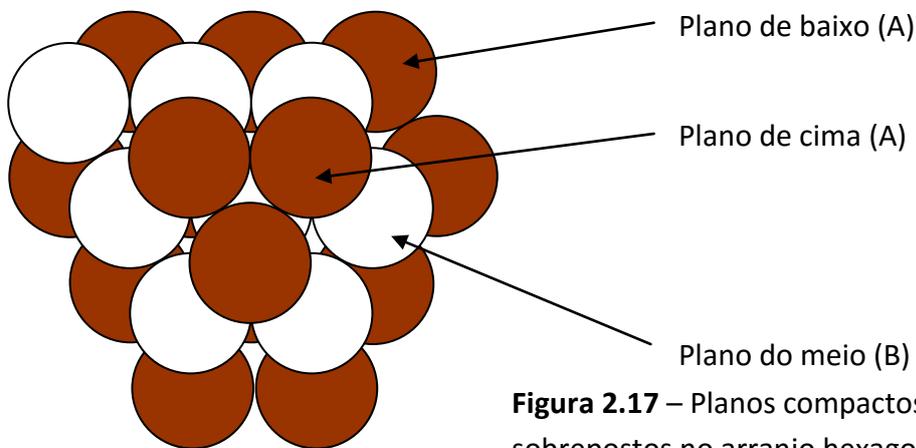


Figura 2.17 – Planos compactos sobrepostos no arranjo hexagonal compacto

Na Figura 2.17, observa-se que o plano de baixo e o plano de cima estão em posições equivalentes (ou seja, se não houvesse o plano do meio entre os dois, os átomos se tocariam topo a topo). Podemos dizer que ambos estão na posição A, e que o plano do meio está na posição B. Se prosseguirmos empilhando planos, teremos uma seqüência ABABAB..... Este tipo de arranjo cristalino é muito usual e se denomina **hexagonal compacto (HC)**. Sua célula unitária é mostrada na Figura 18. É um prisma romboédrico (com ângulos de 120° e 60° na base) que liga os centros de 8 átomos de dois planos de mesma posição.

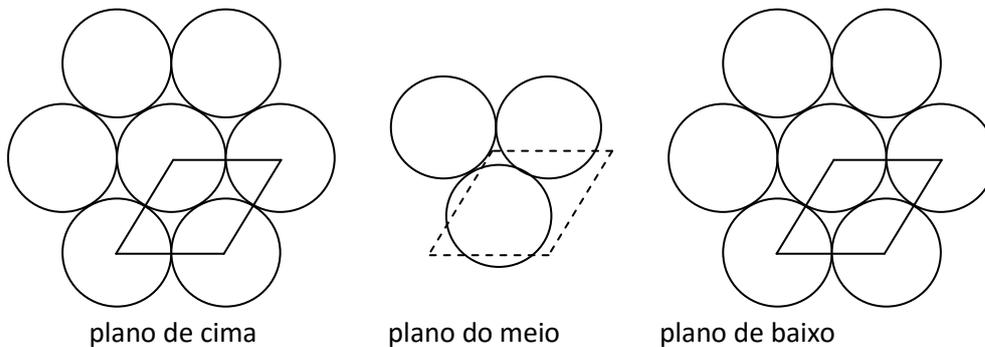


Figura 2.18 – Célula unitária do sistema hexagonal compacto

Um outro tipo de arranjo muito usual é o **cúbico de face centrada (CFC)**. Sua célula unitária é um cubo que une centros de átomos (Figura 2.19).

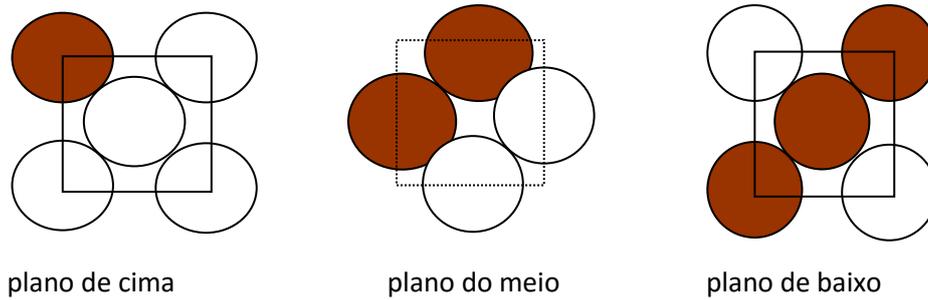


Figura 2.19 – Célula unitária do sistema cúbico de face centrada

Embora à primeira vista não pareça, este arranjo é tão compacto quanto o hexagonal compacto. O plano formado pelos seis átomos assinalados em cinza é um plano compacto igual aos do sistema hexagonal. A única diferença é que, ao invés de termos uma seqüência de empilhamento ABABAB..., agora temos ABCABC.... Ou seja, os planos compactos se alternam em três posições diferentes, ao invés de duas. É fácil ver a diferença ao compararmos a Figura 2.20 à Figura 2.17, diferentes apenas pelo deslocamento do plano mais de baixo:

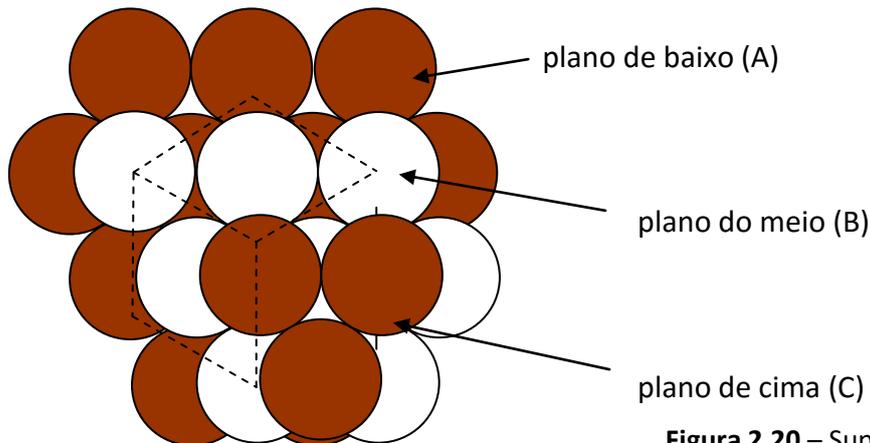
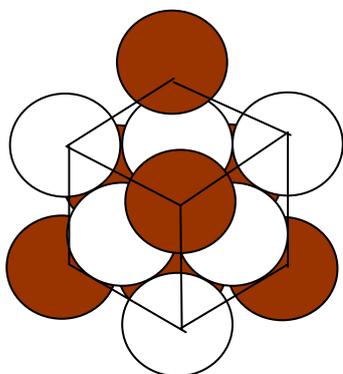


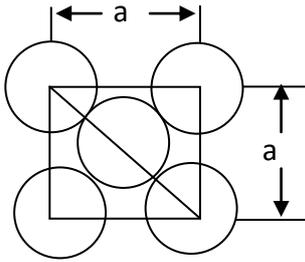
Figura 2.20 – Superposição de planos compactos no sistema CFC



Se, na Figura 2.20, selecionarmos átomos adequados, podemos ver uma célula unitária CFC. Tirando alguns átomos do caminho, temos a Figura 2.21. Observem que o desenho mostra 14 átomos (8 nos vértices e 6 nas faces). Entretanto, a célula unitária só contém 4 átomos, pois só 1/8 de cada átomo de vértice e só 1/2 de cada átomo de face está dentro da célula:

$$n_{\text{CFC}} = 8 \times 1/8 + 6 \times 1/2 = 4$$

Figura 2.21 – Célula CFC



Tomando-se a face do cubo (Figura 2.22), é fácil observar a relação entre o parâmetro de rede a (aresta do cubo) e o raio r dos átomos. Na diagonal do quadrado da face tem-se quatro raios atômicos. Assim, por Pitágoras:

$$(4r)^2 = a^2 + a^2 \Rightarrow r = a\sqrt{2} / 4$$

Figura 2.22 – Face CFC

É fácil verificar que o número de coordenação do CFC também é 12. A relação entre o “volume dos átomos” dentro da célula unitária e o volume da célula unitária é denominado **fator de empacotamento** e é igual a 0,74 tanto para o HC como para o CFC.

b) Cristais cúbicos de corpo centrado (CCC)

Existe um outro arranjo cristalino que é um pouco menos compacto que o HC e o CFC, mas também é muito usual para metais puros. É o sistema **cúbico de corpo centrado**, cuja célula unitária possui um átomo em cada vértice e um átomo no centro do cubo (Figura 2.23).

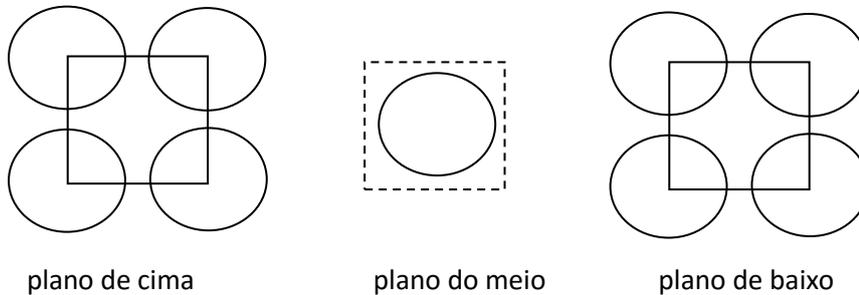


Figura 2.23 – Célula unitária do sistema cúbico de face centrada

Observa-se que os átomos das faces não se tocam. Os átomos se tocam nos planos diagonais, como representado na Figura 24. Podemos utilizar esta figura para calcular a relação entre o raio do átomo r e o parâmetro de rede a :

$$(4r)^2 = (a\sqrt{2})^2 + a^2 \Rightarrow r = a\sqrt{3} / 4$$

É fácil verificar que o **número de coordenação** do CCC é igual a 8, ou seja, é menor que o dos sistemas compactos. Correspondentemente, o **fator de empacotamento** — 0,68 — é também menor. A célula CCC possui 2 átomos (8 vezes $1/8$ nos vértices, e 1 no centro):

$$n_{\text{CCC}} = 8 \times 1/8 + 1 = 2$$

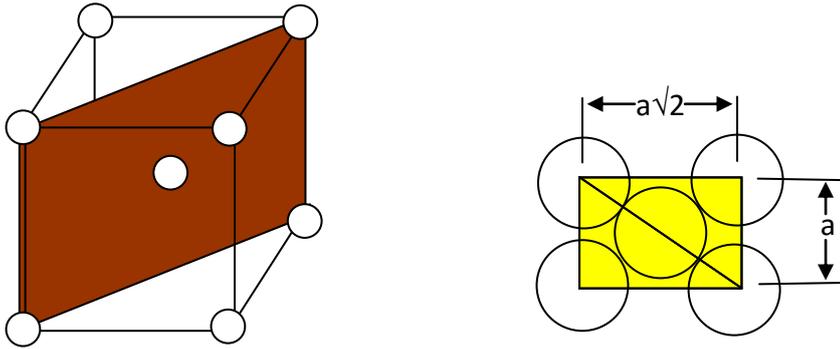


Figura 2.24 – Plano diagonal (no qual os átomos se tocam) no CCC

c) Outros cristais não-compactos

Quase todos os metais puros utilizam um dos três sistemas cristalinos descritos acima. Devemos registrar, contudo, que, além das simetrias cúbicas e hexagonais, existem outras simetrias possíveis, freqüentemente observadas em compostos intermetálicos, como as romboédricas, as tetragonais, as ortorrômbicas, as monoclinicas e as triclinicas.

d) Cristais iônicos

No caso dos **cristais iônicos**, a situação muda. O que mantém agregado o cristal é a atração entre íons de cargas opostas, que devem ficar vizinhos na estrutura. Íons de mesma carga, pelo contrário, se repelem, e não devem ficar vizinhos uns dos outros. Este fato impede, por exemplo, um arranjo com doze vizinhos por íon. Se, por exemplo, na Figura 15, a esfera x fosse um cátion, então as esferas 1, 2, 3, 4, 5 e 6 deveriam ser ânions, uma vez que, devido à repulsão, cátions não podem ser vizinhos de cátions. Mas as esferas 1 e 2, por exemplo, são vizinhas. Assim, elas não podem ser ambas ânions.

Deste modo, o número máximo de vizinhos em cristais iônicos deve ser menor que doze. Considerações geométricas e resultados experimentais mostram que este número máximo é oito, valor que se encontra, por exemplo, no CsCl (Figura 2.25). Quando os tamanhos relativos dos cátion e dos ânions se tornam mais diferentes, este arranjo deixa de ser possível, passando-se para seis vizinhos por íon (por exemplo, NaCl) ou quatro vizinhos por íon (por exemplo, ZnS), como será visto no capítulo sobre ligações iônicas.

No caso do CsCl, poderíamos ter a impressão inicial de que temos um sistema cúbico de corpo centrado. Afinal, a menos das cores diferentes, a Figura 2.25-a é semelhante à Figura 24. Entretanto, o sistema cristalino **não é CCC**, mas sim **cúbico simples**. Como os átomos de Cs e de Cl são diferentes, a unidade que se repete simetricamente em todas as direções é o **par Cs-Cl**, e não um átomo ou íon genérico. E, como deixa claro a Figura 2.25-b, o modo como um dado par Cs-Cl se repete no espaço corresponde a translações simples nas direções x, y e z, o que corresponde a um cubo simples.

Um outro modo de se entender a questão consiste em considerar o cristal formado pelos ânions Cl^- , que tem simetria cúbica simples, e considerar que os cátions

Cs^+ ocupam os interstícios octaédricos entre os ânions. Este tipo de abordagem será utilizado no capítulo sobre ligações iônicas. Como veremos, os cristais iônicos podem assumir, além da estrutura cúbica simples aqui apresentada, estruturas cúbicas de corpo centrado, cúbicas de face centrada, hexagonais, etc.

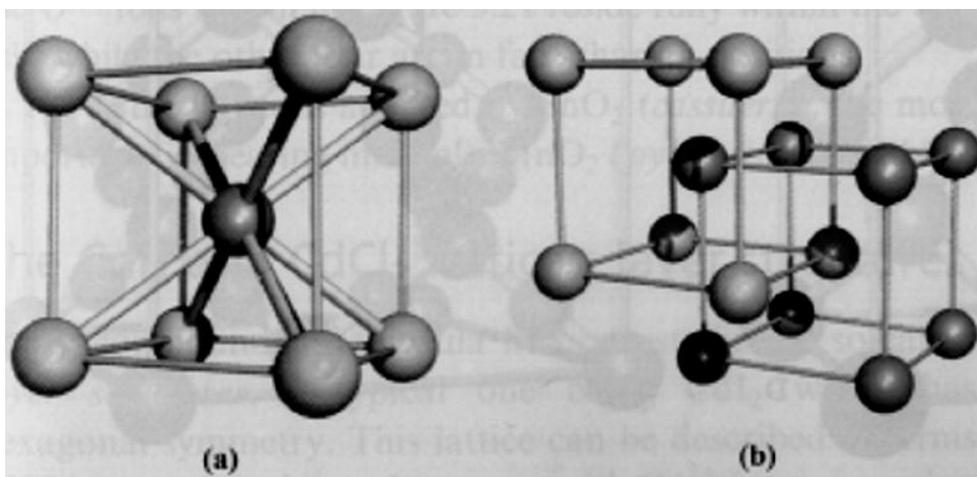


Figura 2.25 – Célula unitária de cristal iônico (CsCl)

d) Cristais covalentes

Tanto nos cristais metálicos como nos iônicos, a agregação é assegurada por forças eletrostáticas que, como mencionado, são não-direcionais (ou seja, sua intensidade só depende da distância). Nos cristais covalentes, pelo contrário, as ligações são **altamente direcionais**, pois elas estão vinculadas a orbitais moleculares. O diamante, o silício e o germânio são exemplos de cristais covalentes. Nestas estruturas, o C, o Si e o Ge apresentam quatro orbitais moleculares simétricos. Assim, a única estrutura possível é a mostrada na Figura 2.26. Ela apresenta simetria **cúbica de face centrada**. Da figura, tem-se inicialmente a impressão de que a estrutura é mais complicada que a CFC. Contudo, se observarmos um par C-C como o indicado na figura, verificamos que cada um destes átomos de carbono obedece à simetria CFC, e portanto o par obedece à mesma. Para ficar mais claro, apresentamos na Figura 2.27 os três planos superiores do cubo da Figura 2.26, e indicamos o par de átomos considerado. O átomo 1 evidentemente obedece à simetria CFC. O átomo 2 também obedece: para verificar, basta desenhar o seu plano de maneira mais completa, o que é feito na Figura 2.27b. Pode-se observar que este plano é semelhante ao do topo (e também ao de meia altura) e que, portanto, estes átomos de C seguem a simetria CFC.

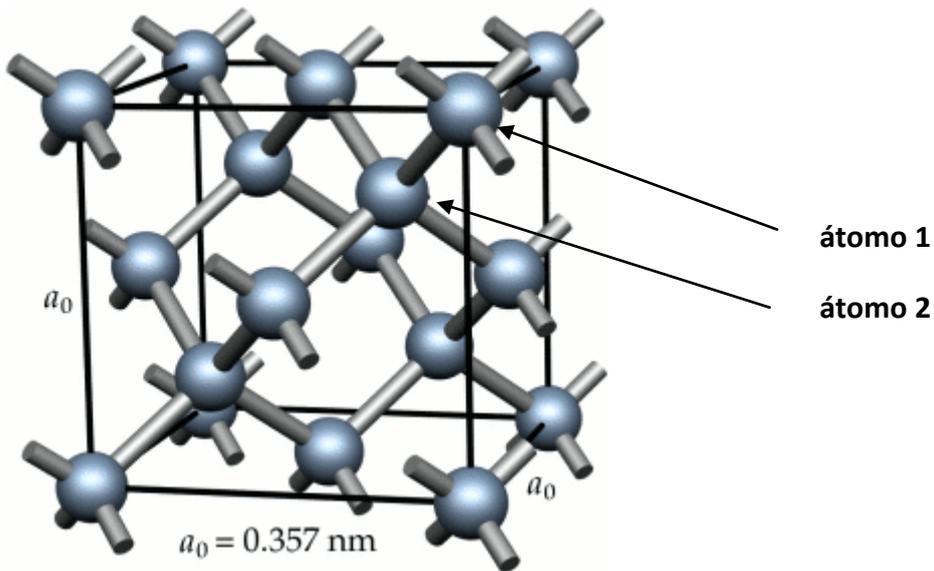


Figura 2.26 – Cristal covalente: diamante

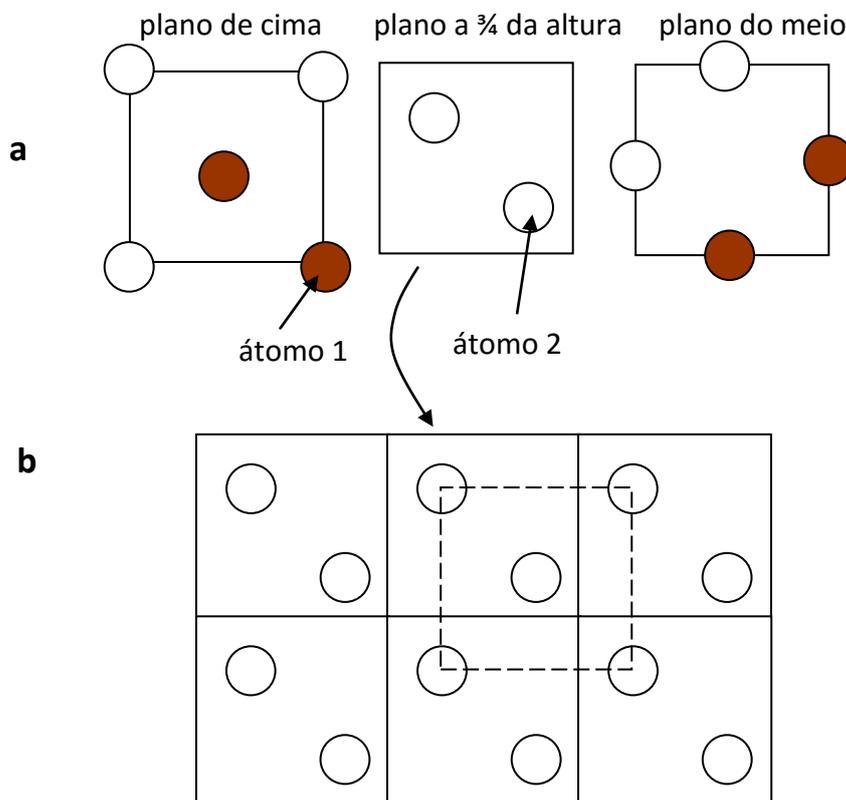


Figura 2.27 – Planos da estrutura do diamante. a) os três planos superiores (os átomos escuros são os quatro vizinhos próximos do átomo 2); b) visualização mais ampla do plano a $\frac{3}{4}$ da altura, com seis cubos.

3. PRINCÍPIOS GERAIS DAS TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

3.1 Introdução

Este curso pretende abordar os princípios envolvidos na interação de ondas e partículas com a matéria, de modo a fornecer subsídios para a seleção de técnicas de caracterização, definição de suas variáveis e interpretação de seus resultados. Por ser muito amplo, ele não poderá ser profundo nem detalhista. Ou seja, por um lado, a descrição dos fenômenos envolvidos será basicamente qualitativa, e, por outro, não poderemos nos deter nos detalhes das diversas técnicas experimentais mencionadas.

As técnicas abordadas envolvem a detecção de ondas eletromagnéticas, elétrons, nêutrons, íons, etc, emitidos ou espalhados pelos materiais sob estudo. Em alguns casos, a emissão pode ser resultante de excitação térmica. Na maioria dos casos que iremos abordar, contudo, a emissão é resultado da interação da amostra com um feixe de ondas ou partículas.

Como este curso pretende ser geral, é importante que consigamos agrupar as técnicas segundo critérios de classificação. O tipo de feixe detectado, por exemplo, é um critério interessante: o nível de energia absorvida ou emitida está associado a diferentes tipos de fenômenos (diferenças energéticas entre orbitais, ou energias associadas a rotação ou vibrações moleculares, etc). O tipo de feixe incidente também é interessante: ele está associado à penetração do feixe, definição, tipo de espalhamento, etc. Um terceiro tipo de classificação pode ser feito com base no princípio geral das técnicas empregadas: formação de imagem (microscopias), obtenção de difratogramas (difratometria), ou obtenção de espectros apresentando alguma intensidade — emissão, absorção, espalhamento, etc — em função da energia (espectroscopias).

Um esboço da abrangência do curso pode ser dada pela Tabela 3.1, que apresenta a) os diferentes tipos de excitação, b) os feixes detectados, e c) o tipo geral de técnica. Dentro de cada célula enquadram-se as técnicas específicas existentes¹⁶. Por concisão, muitas das técnicas estão identificadas por suas siglas. Utilizamos as siglas em inglês, principalmente porque não existem, para várias delas, traduções que sejam de uso amplo e inequívoco. Acreditamos, contudo, que devemos utilizar nomes e siglas em Português sempre que a técnica estiver consolidada no país.

Com a Tabela 3.1, podemos talvez redefinir os objetivos do curso de modo mais pragmático: desejamos completar e corrigir a tabela, entender por que existem tantas técnicas de caracterização, decodificar seus nomes, identificar seus usos e limitações. Tudo isso com base nos princípios de emissão e interação de ondas e partículas com a matéria.

¹⁶ Nenhuma tabela deste texto — ou da maioria dos textos sobre caracterização — pode ser considerada completa, não apenas por uma limitação dos textos, mas também porque novas técnicas e novas siglas nascem continuamente. Diversas delas são realmente técnicas novas e destinadas a grande repercussão. Outras são apenas pequenas modificações — ainda que interessantes — de técnicas anteriores, outras têm objetivos tecnológicos ou acadêmicos muito específicos, outras podem ser apenas uma aventura mercadológica. Nossa escolha de técnicas e siglas baseia-se na importância prática das técnicas, por um lado, e no interesse de se mencionar a técnica para se completar alguma determinada abordagem conceitual do texto.

Tabela 3.1- Classificação das técnicas com base em incidência de feixes

Excitação	Deteção	Espectros de Energia (Composição, Valências, Perfil, etc)	Microscopia (Topografia, Contraste por Composição, Defeitos, etc)	Difratometria (Estrutura, Posições, Distâncias)
Feixe Incidente de Elétrons	elétrons secundários		SEI (em SEM ou HRSEM e SAM)	
	elétrons retroespalhados		BSI em SEM ou HRSEM	
	raios X emitidos	EDAX, WDS, ATEM	mapas em SEM	
	elétrons Auger	AES	SAM	
	feixe difratado transmitido		TEM (CTEM, HRTEM, SPI, LEEM, MDI, STEM)	TEM, HEED, STEM
	feixe difratado refletido		RIEM	RHEED, LEED
	fótons emitidos		PEEM	
	feixe transmitido	EELS, EXELFS		
Feixe Incidente de Íons	fótons emitidos		PEEM	
	íons retroespalhados	ISS (ou LEIS), RBS, NRA		
	íons arrancados por <i>sputtering</i>	SIMS		
	raios X	PIXE		
	(prótons) prótons retroespalhados	PBS		
Feixe Incidente de Fótons	fótons emitidos		PEEM	
	fótons transmitidos	ESR		
	calor	PTS		
	som	PAS		
	(raios X) elétrons das camadas internas	XPS (ESCA)		
	(raios X) raios X emitidos	XRFS, XRF, XRS		
	(raios X) raios X difratados			XRD
	(raios X) raios X transmitidos			EXAFS, SEXAFS
	(raios γ) raios γ transmitidos	MS		
	(raios γ) elétrons ou raios X	CEMS		
	(visível e UV)		PCS, UVAS, UV Raman, FTRS	LM UVM
	(IR)		IRAS, PY-IR, FTIR, ATR	
	(RF)		NMR, CWNMR, PFTNMR	
Nenhuma (apenas excitação térmica ou semelhante)	UV e LV emitidos			

SIGLAS

AAS – atomic absorption spectroscopy	PAS - Photoacoustic Spectroscopy
AES - Auger Electron Spectroscopy	PBS - Proton Back-Scattering
ATEM - Analytical Transmission Electron Microscopy	PCS – photon correlation spectroscopy
BSI - Backscattering Image	PEEM - Photo Emission Electron Microscopy
CEMS - Conversion Electron Mössbauer Spectroscopy	PFTNMR – Pulsed Fourier Transform nuclear magnetic spectroscopy
CWNMR – continuous-wave nuclear magnetic spectroscopy	PIXE - Particle-Induced X-Ray Emission
EELS - Energy Loss Electron Spectroscopy	PTS - Photothermal Spectroscopy
ESCA - Electron Spectroscopy for Chemical Analysis	PY-GC – Pyrolysis gel chromatography
ESR - Electron Spin Resonance	PY-GC – Pyrolysis gel mass spectrometry
EXAFS - Extended X-Ray Absorption Fine Structure	RBS - Rutherford Backscattering
EXELFS - Extended Energy Loss Fine Structure	REM - Reflection Imaging Electron Microscopy
FTIR – Fourier Transform infra-red spectroscopy	RHEED - Reflection High-Energy Electron Diffraction
FTRS - Fourier Transform Raman spectroscopy	SAM – Scanning Auger Microscopy
GPC – gel permeation chromatography	SANS – small-angle neutrons scattering
HEED - High-Energy Electron Diffraction	SAXS – small-angle X-ray scattering
HPGPC – high-performance gel permeation chromatography	SEI - Scanning Electron Microscopy
HRTEM - High Resolution Transmission Electron Microscopy	SEI - Secondary Electron Image
IRAS – infra-red absorption spectroscopy	SEM - Scanning Electron Microscopy
IRS – infra-red spectroscopy	SEXAFS - Surface Extended X-Ray Absorption Fine Structure
ISS - Ion-scattering Spectrometry	SIMS - Secondary-Ion Mass Spectrometry
LEED - Low-Energy Electron Diffraction	SPI - Surface Profile Image
LEEM - Low Energy Electron Microscopy	STEM - Scanning Transmission Electron Microscopy
LM – light microscopy	TEM - Transmission Electron Microscopy
MDI - Magnetic Domains Image	UVM – ultra-violet microscopy
MS - Mössbauer Spectroscopy	WAXS – wide-angle X-ray spectroscopy
NMR – nuclear magnetic spectroscopy	XPS - X-Ray Photoelectron Spectroscopy
NMR – nuclear magnetic spectroscopy	XRD - X-Ray Diffraction
NRA - Nuclear Reaction Analysis	XRF – X-ray fluorescence
NS – neutron scattering	XRFS - X-Ray Fluorescence Spectroscopy
	XRS – X-ray spectroscopy

3.1 Espectroscopias

3.1.1 Introdução

As técnicas espectrométricas permitem a identificação e a quantificação de elementos ou de grupos moleculares, bem como, eventualmente, de características mais finas das configurações eletrônicas ou nucleares. Em grande número de técnicas, elas se baseiam na **emissão ou absorção de radiação eletromagnética** correspondente a variações energéticas características dos átomos, dos íons e das ligações químicas sob estudo. Estas variações estão associadas a um conjunto de níveis energéticos discretos, ou seja, **quantizados**, em que estes átomos ou sistemas podem existir. Para o átomo ou sistema passar para um nível energético mais elevado — um estado dito *excitado* —, ele *absorve* radiação com energia correspondente a esta diferença. Quando o átomo ou sistema passa de um estado excitado para um nível mais baixo, ele *emite* radiação com energia correspondente a esta diferença.

No caso de espectroscopias por **absorção** de radiação, apenas a própria radiação utilizada está envolvida no processo. Exemplos importantes são as espectroscopias de absorção de IR e UV.

No caso das espectroscopias por **emissão** de radiação, a obtenção do estado excitado pode se dar de diferentes modos:

- Incidência de radiação. Por exemplo, incidência de uv ou lv para fluorescência atômica, incidência de raios X para fluorescência de raios X (XRFS).
- Incidência de elétrons. Por exemplo, emissão de raios X em EDS e WDS.
- Incidência de íons. Por exemplo, emissão de raios X em PIXE.
- Incidência de radiação nuclear. Por exemplo, para emissão de raios X.
- Aquecimento, arco elétrico, plasma, etc.

Há também técnicas espectroscópicas que *não* se baseiam nos níveis quânticos característicos ou nas transições entre eles.

Podemos mencionar inicialmente as técnicas baseadas no **retroespalhamento de íons** (ou simplesmente de prótons) pelos átomos da amostra, como RBS e ISS. A energia dos íons retroespalhados é função da massa atômica dos átomos da amostra. Como veremos oportunamente, estas técnicas envolvem também perda de energia inelástica ao longo do trajeto pela amostra.¹⁷

Podemos incluir também aqui as técnicas que fornecem dados da chamada “**estrutura fina**”. São técnicas de perda de energia que se voltam a energias um pouco superiores às das bordas de absorção, mencionadas acima, e fornecem dados sobre comprimentos de ligação e estrutura geométrica. É o caso de EXAFS, com raios X, e de EXELFS, com elétrons.

Há ainda técnicas que, embora baseadas em absorções correspondentes a transições quânticas, fornecem informações sobre o ambiente químico que envolve as espécies que sofrem estas transições. São, por exemplo, as técnicas de **ressonância magnética** de spins nucleares (NMR), e de spins eletrônicos (ESR), que envolvem a modificação dos valores de spins pela aplicação de um campo magnético. Nestas técnicas, o que nos interessa não são as transições entre spins, mas sim o efeito da vizinhança química sobre o campo magnético local. Este efeito é expresso pelo chamado *chemical shift*, que é característico das ligações químicas presentes.

Algo semelhante se observa na **Espectroscopia Mössbauer**. O Efeito Mössbauer consiste na absorção ou emissão de radiação γ sem perda de energia de recuo (energy of recoil). O emissor e o receptor da radiação são o mesmo elemento. Se seus ambientes químicos forem semelhantes, a energia será a mesma. Se houver diferenças de estado de valência, aparecerão pequenas diferenças de energia, denominadas *isomer shift*, ou *chemical shift*. A técnica é também sensível ao estado magnético, vizinhanças, etc.

¹⁷ É oportuno mencionar que o retroespalhamento de elétrons também permite a diferenciação entre elementos com base em sua massa atômica, mas o efeito ocorre sobre a *intensidade* de retroespalhamento, e não sobre a energia, e é utilizado para geração de imagem em microscopia eletrônica de varredura, e não em espectroscopia.

Finalmente, poderemos incluir aqui as **espectrometrias de massa**. Elas talvez fujam à conceituação geral deste curso, mas podem estar muito próximas em termos de aplicações. Elas consistem na ionização e fragmentação de materiais, seguida pela determinação de sua massa em um analisador magnético. A ionização e fragmentação são obtidos pelo bombardeamento com um feixe de átomos ou de elétrons de alta energia, ou então ionização química ou por campo. A análise, por sua vez, baseia-se na deflexão da trajetória destes íons por efeito de um campo magnético.

3.1.2 Classificação com base nos fenômenos envolvidos

Com base nos fenômenos envolvidos, poderíamos criar uma classificação para as técnicas espectroscópicas:

- **Identificação de níveis quânticos ou de transições entre eles**
 - por absorção de radiação
 - por emissão de radiação
 - excitada por incidência de radiação ou partículas
 - excitada por chama, plasma, etc
 - por emissão de elétrons
 - por perda de energia de elétrons
- **Identificação de massas atômicas**
 - por retroespalhamento de íons
 - por deflexão de trajetória de íons sob campo magnético
- **Identificação de ambiente químico e magnético**
 - por modificação local de campo magnético aplicado
 - por diferença nas energias de emissão ou absorção de raios γ
 - por diferenças na perda de energia de raios X ou elétrons

3.1.3 Outra classificação: espectroscopias atômicas e moleculares

Podemos também pensar em outro tipo de classificação, mais voltada à aplicação das técnicas, baseada no tipo de entidade que estamos interessados em identificar: elementos, ou grupos moleculares? Sob este prisma, uma classificação usual entre os químicos divide as espectroscopias em atômicas e moleculares.

As **espectrometrias atômicas** seriam as que identificam elementos, ou seja, átomos ou íons. Para elas, podemos distinguir duas situações. Na primeira, as energias envolvidas na caracterização corresponderiam a níveis eletrônicos internos, não afetados por ligações químicas. Assim, a identificação dos elementos ocorreria independentemente de eles estarem ligados ou não. Na segunda situação, as energias corresponderiam a níveis eletrônicos mais externos, que seriam afetados por uma ligação química covalente, ou pela formação de bandas. Neste caso, para identificação dos elementos presentes, é necessária uma etapa inicial de obtenção de íons ou átomos isolados, através de chamas, arcos, plasmas, bombardeamento iônico, etc. Estas técnicas estão listadas na Tabela 3.2. Em algumas técnicas, o aquecimento é utilizado apenas para provocar a dissociação, mas os átomos e íons da amostra são submetidos a um feixe de radiação, medindo-se a absorção ou a emissão decorrentes. Estas técnicas estão na Tabela 3.3. Por último, a Tabela 3.4 apresenta técnicas que

envolvem apenas transições nas camadas internas, não exigindo, portanto, dissociação da amostra.

As **espectrometrias moleculares**, por sua vez, analisariam os compostos propriamente ditos, eventualmente após solubilização em uma solução, e buscariam essencialmente informações sobre as ligações covalentes, os compostos ou os radicais, e não sobre os elementos ou íons.

Para quem trabalha com **materiais metálicos ou iônicos**, as espectroscopias moleculares não se aplicam. Entretanto, diversas das técnicas aplicadas a estes materiais não identificam apenas os elementos, mas também seu estado de valência (como no caso de espectroscopia Auger, XPS, Mössbauer), ou a configuração de sua vizinhança em uma estrutura metálica (como no caso da espectroscopia Mössbauer). Estas técnicas foram incluídas entre as espectroscopias atômicas, na Tabela 3.4.

Leitura complementar

Espectroscopias - obtenção direta ou indireta das energias características

Em grande parte das técnicas espectroscópicas, as energias de interesse são obtidas diretamente. É o que ocorre, por exemplo, nas técnicas de fluorescência de raios X, nas quais medimos energias que correspondem a transições eletrônicas características. Há técnicas, contudo, que não obtêm estes valores diretamente. É o caso, como veremos, da Espectroscopia Raman, na qual os valores de interesse — correspondentes a transições quânticas — correspondem a *diferenças* entre a energia do feixe incidente e as do feixe detectado. Nesta técnica, o fenômeno envolvido é *espalhamento*, e não absorção ou emissão.

Mesmo no caso de emissão, há técnicas espectroscópicas que não fornecem diretamente as energias de transição. É o que ocorre com as técnicas baseadas em **emissão de elétrons**. No caso dos elétrons Auger, sua energia depende da energia de níveis e transições quânticas, mas é também afetada pela resistência oferecida pelo reticulado cristalino à saída do elétron. Esta resistência depende da estrutura, dos elementos presentes, e da plano cristalino da superfície, e é expressa pela *função trabalho*, ϕ . No caso dos fotoelétrons, utilizados em XPS ou ESCA, sua energia depende da energia de um nível quântico, mas depende também de ϕ e da energia da radiação incidente.

Há ainda técnicas que obtêm o valor de níveis quânticas através de perfis de **perda de energia** de um feixe incidente. Estes perfis apresentam transições abruptas — as chamadas *bordas de absorção* — em energias correspondentes a níveis quânticos eletrônicos característicos. Uma técnica que utiliza este fenômeno é o EELS, com elétrons.

Tabela 3.2 – Técnicas de espectroscopia atômica baseadas em dissociação da amostra, sem uso de fonte de radiação

técnica	processo	excitação	suporte da amostra	monocromador	uso
arco ou faísca (arco CC, arco CA, faísca condensada)	emissão lv (300nm), átomos, íons	arco ou faísca, 4000-1000 K	eletrodo de carbono ou grafita	prisma ou grelha de difração	quali, quanti, 1-10ppm
microssonda a laser	emissão lv (300nm), átomos, íons	laser (50µm diâmetro)	o próprio material	grelha de difração	quali, quanti, 1-10ppm
descarga incandescente GDL	emissão lv (300nm), átomos, íons	lâmpada incandescente e (sputtering)	disco usinado da amostra	grelha de difração	quali, quanti, 1-10ppm
plasma: fonte CC (DCP) ou fonte indutiva em RF (ICP)	emissão lv e uv	indução eletromagnética, 8000-10000K	em solução, adicionada ao plasma gasoso, ou volatilização por faísca, laser ou eletrotérmica	grelha de difração	0,1 a 1000ppm, prec. 0,5 a 2%.
fotometria atômica, e emissão atômica de chama	emissão lv e uv, átomos de elementos voláteis e moléculas	chama, 2000-3000K	chama	grelha de difração, filtro ou prisma	<0,01-10ppm prec. 1-4%

Tabela 3.3 – Técnicas de espectroscopia atômica baseadas em dissociação da amostra, com uso de fonte de radiação (Vide Fifield pg 259 e seguintes)

técnica	processo	excitação	suporte da amostra	monocromador	uso
plasma: fonte CC (DCP) ou fonte indutiva em RF (ICP)	emissão lv e uv	indução eletromagnética, 8000-10000K	em solução, adicionada ao plasma gasoso, ou volatilização por faísca, laser ou eletrotérmica	grelha de difração	0,1 a 1000ppm, prec. 0,5 a 2%.
absorção atômica (AA, FAA)	absorção lv e uv		chama ou forno/barra aquecido (<3000K) (em solução ou voláteis)	grelha de difração ou prisma	0,1-100ppm 0,5-2%

Tabela 3.4 – Espectroscopias atômicas não dependentes de liberação de átomos ou íons

técnica	processo (detecção)	feixe incidente e excitação	suporte da amostra	monocromador
fluorescência de raios X	emissão de raios X	raios X “brancos”	célula	difrator de monocristal
WDS				
(EDS)	emissão de raios X	elétrons		10ppm, 5%
(PIXE)	emissão de raios X	íons		
fotoelétrons (XPS)	emissão de fotoelétrons	raios X		
Espectroscopia Auger	emissão de elétrons Auger	elétrons		
ISS				
íons retroespalhados (RBS)	retroespalhamento e choques inelásticos	íons		
Emissão de raios X		partículas radioativas		

3.1.4 Grandezas e unidades

Para as espectroscopias que lidam com diferenças energéticas entre estados, conceitualmente pode-se considerar que a característica da radiação ou da partícula que define sua relação com um dado tipo de átomo ou sistema é a sua *energia*.¹⁸ Assim, tentaremos nos referir, aqui, sempre à energia, ainda que ela esteja univocamente associada à frequência e ao comprimento de uma onda no vácuo.

Na prática, contudo, apenas algumas técnicas exprimem os resultados em termos de energia (E). No caso de radiações, várias técnicas exprimem seus resultados em comprimento de onda (λ). Outras utilizam a frequência ν , outras o número de onda σ (que corresponde ao inverso do comprimento de onda). As relações entre estas grandezas é dada pelas equações

$$\nu = c / \lambda \quad [1] \qquad E = h \nu \quad [2]$$

onde c é a velocidade da luz no vácuo ($2,998 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$) e h é a constante de Planck ($6,6 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$).

No caso de elétrons e íons, usualmente os resultados são apresentados em energia. A unidade mais utilizada é o elétron-Volt ($1\text{eV} \equiv 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J}$), que corresponde à energia cinética adquirida por um elétron ao ser acelerado por uma diferença de

¹⁸ Devemos lembrar que a própria origem das teorias corpusculares da luz derivam de experimentos que envolvem emissão de luz (emissão por um corpo negro) e absorção de luz (efeito fotoelétrico). Deste modo, propriedades ondulatórias como frequência ou comprimento de onda seriam inadequadas do ponto de vista conceitual.

potencial de 1V. É oportuno lembrar que, quando mencionamos energia, usualmente estamos nos referindo à energia cinética relativística e não à energia relativística total, uma vez que a energia de repouso não afeta os processos que estudamos. Quando, por exemplo, um elétron gera raios X, ele perde apenas sua energia cinética. Igualmente, quando um elétron é expelido e detectado, a energia medida é sua energia cinética. Esta energia cinética pode ser relacionada com sua velocidade através das seguintes equações:

$$T = mc^2 - m_0c^2 \quad [3]$$

onde $m = m_0 / (1 - v^2/c^2)^{1/2}$ [4]

Nestas equações, T é a energia cinética, m é a massa relativística, m_0 é a massa de repouso, v é a velocidade do elétron e c é a velocidade da luz. Estas equações se aplicam a quaisquer partículas.

Para as técnicas que envolvem retroespalhamento de íons, a grandeza envolvida, igualmente, é a energia do feixe de íons. A unidade usual é eV.

3.1.5 Mais detalhes sobre os fenômenos envolvidos nas transições quânticas

Grande parte das técnicas espectroscópicas mede, direta ou indiretamente, como já mencionado, uma intensidade de emissão, absorção, espalhamento ou perda de energia em função da energia de um nível quântico ou de uma transição entre níveis quânticos. A intensidade depende da quantidade destas transições, função de três fatores:

- as populações dos estados de energia de onde se originam as transições
- as probabilidades de cada tipo de transição
- as regras de seleção da mecânica quântica

A energia, por sua vez, está relacionada ao tipo de transição observada. As **radiações eletromagnéticas** utilizadas em caracterização cobrem uma ampla faixa de energias, desde 10^{-28} J (ondas longas de rádio) até 10^{-13} J (raios-gama). As energias mais altas estão associadas a transições nucleares. As energias seguintes estão associadas a transições eletrônicas. Em seguida, aparecem as transições entre estados de vibração e de rotação em moléculas e, por fim, as transições de spins eletrônicos e nucleares. A Tabela 3.5 resume estes dados.

Para **elétrons**, poderíamos imaginar uma tabela semelhante. Podem-se utilizar feixes de elétrons em uma grande gama de energias, que dependem apenas do potencial utilizado para sua aceleração. Entretanto, embora as classificações dos elétrons estejam por vezes relacionadas com sua energia, conceitualmente elas estão relacionadas ao processo de geração. **Elétrons Auger** são elétrons de camadas intermediárias emitidos em um processo de relaxação. Suas energias são características de relaxações eletrônicas — acrescentada a energia original do elétron, e descontada a função trabalho —, e são da ordem de 0 a 2000eV, embora usualmente só sejam registradas até 1000eV. Os **fotoelétrons**, por sua vez, são expulsos do material analisado pela interação com radiação. Sua energia depende do nível energético original, mas também da energia da radiação utilizada. A Tabela 3.6 traz dados sobre estes elétrons.

Tabela 3.5 – Transições correspondentes às energias das diversas faixas de radiação

Faixa de energia (J)	Nome	Transições	Caracterização espectroscópica
10^{-13} a 5.10^{-15}	raios-gama	nucleares	determinação de elementos
5.10^{-15} a 5.10^{-17}	raios-X	elétrons das camadas internas	determinação de elementos
5.10^{-17} a 10^{-19}	ultra-violeta e luz visível	elétrons de valência e de ligação	determinação de elementos ou de compostos
10^{-19} a 10^{-21}	infravermelho	vibração molecular	determinação e análise estrutural de compostos orgânicos
10^{-21} a 10^{-23}	infravermelho distante e micro-ondas	rotação molecular	determinação e análise estrutural de compostos orgânicos
10^{-23} a 10^{-25}	micro-ondas e ondas curtas de rádio	spin de elétrons	determinação e análise estrutural de compostos orgânicos
10^{-25} a 5.10^{-28}	ondas médias e longas de rádio	estados de spin nuclear	determinação e análise estrutural de compostos orgânicos

Tabela 3.6 – Energias características associadas às energias de elétrons emitidos¹⁹

Faixa de energia (J)	Nome	Energia característica	Caracterização espectroscópica
$\approx 10^{-15}$ a 10^{-17}	elétrons Auger	energia de transições entre camadas internas ($E = \Delta E_{\text{níveis}} + E_0 - \phi$)	determinação de elementos
$\approx 10^{-15}$ a 10^{-17}	fotoelétrons	energia de camadas internas ($E = \lambda \nu + E_0 - \phi$)	determinação de elementos

(E: energia do elétron emitido, $\Delta E_{\text{níveis}}$: energia da transição eletrônica, E_0 : energia da camada original do elétron, ϕ : função trabalho, $\lambda \nu$: energia da radiação)

Antes de prosseguirmos, é interessante retomar a Tabela 3.5 e discutir suas sete faixas de energia, reorganizando-as em três grandes grupos: altas, médias e baixas energias. Apenas no caso das técnicas do grupo das médias energias estaríamos interessados diretamente nas transições quânticas observadas, que associamos a

¹⁹ As demais denominações utilizadas para elétrons têm pouca relação com espectroscopia. Por exemplo, denominam-se elétrons primários aqueles que incidem sobre a amostra. Sua energia depende do potencial de aceleração utilizado, e pode ir desde algumas centenas de elétron-volts (por exemplo, em LEED) até dezenas de keV (em SEM) ou mesmo centenas de keV (em TEM). Denominam-se elétrons retroespalhados aqueles que sofrem colisões elásticas na amostra, saindo da mesma com energia igual à do feixe primário. Elétrons secundários são aqueles emitidos pela amostra em resultado de choques inelásticos do feixe primário, apresentando, portanto, energias menores que as dos elétrons primários (incluem-se entre eles, até mesmo por não se poder diferenciá-los, elétrons primários que tenham perdido energia em choques inelásticos e que voltem para fora da amostra).

elementos ou a grupos moleculares. Nas técnicas dos grupos de baixas ou de altas energias, como Mössbauer, MNR e ECR, estamos interessados, como já mencionamos, no efeito do ambiente químico (ou eventualmente magnético) sobre as transições observadas. Vejamos isso com mais detalhe:

a) Baixas energias (ondas de rádio e micro-ondas)

Estas energias são da mesma ordem de grandeza da diferença de energia entre diferentes estados de spin eletrônico e atômico, sob efeito de campo magnético. No caso de núcleos (por exemplo, para as técnicas NMR e PMR), utilizamos o fato de que este valor é afetado pelo ambiente químico do núcleo e pela interação entre núcleos, havendo assim valores característicos do chamado *chemical shift* para o hidrogênio ou para o carbono em diferentes grupos funcionais. Trata-se, portanto, de espectroscopias moleculares. No caso de elétrons, o campo magnético afeta sua energia quando eles não estão emparelhados. A técnica de esr, por exemplo, é adequada para estudos de reações eletroquímicas e reações de oxi-redução, nas quais o reagente inicial ou o produto devem conter um elétron não-emparelhado. No caso eletroquímico, ela tem sido usada para estudar espécies tanto em solução como adsorvidas na superfície de eletrodos sólidos.

b) Energias médias (das micro-ondas aos raios X)

As radiações com energias desde as micro-ondas até os raios-X, ou seja, desde 10^{-25} até 5.10^{-15} J, são as mais utilizadas em caracterização espectroscópica de materiais. Estas energias correspondem a transições de elétrons ou de ligações químicas (rotação e vibração moleculares). Elas são utilizadas tanto nas técnicas de espectroscopia atômica como nas técnicas de espectroscopia molecular.

No caso dos **raios X**, estarão envolvidas transições de elétrons de camadas internas. Estas técnicas, portanto, identificam elementos independentemente de suas eventuais ligações químicas.

O **ultra-violeta e a luz visível** estão associados a transições de elétrons mais externos, ou seja, de valência e de ligação. Para estas radiações, portanto, serão obtidos resultados diferentes em espectroscopia atômica (de chama, arco, plasma, bombardeamento iônico, etc) e em espectroscopia molecular. No primeiro caso, serão observados orbitais externos característicos de elementos ou íons. No segundo, serão observados orbitais covalentes característicos de cada ligação.

O **infravermelho, o infravermelho distante e a faixa superior das micro-ondas**, por sua vez, estão associados a transições moleculares, e só podem, portanto, ser utilizados em espectroscopia molecular.

Um caso especial é o da **espectroscopia Raman**. Embora ela utilize radiação na faixa do ultra-violeta, ela identifica transições de vibração molecular, que tem diferenças de energia muito menores que a energia da radiação utilizada. Isto ocorre porque, nesta técnica, a radiação utilizada é *espalhada*, e não absorvida ou emitida. Ou seja, ela não provoca nem é gerada por qualquer excitação característica. Entretanto, neste espalhamento, parte das moléculas espalhadoras retorna a um estado final diferente do inicial. Esta diferença — que corresponde a diferentes níveis vibracionais e é, portanto, característica da ligação química — traduz-se em uma

diferença correspondente da energia do feixe espalhado em relação à do feixe incidente, permitindo assim a identificação de ligações químicas e grupos funcionais.

c) **Altas energias (raios-gama)**

O núcleo, tal como os elétrons, é governado por leis quânticas. Os raios gama são gerados quando um núcleo passa de um estado excitado para um estado fundamental. Frequentemente, os núcleos estão em estado excitado após a emissão de partículas α ou de partículas β . Os raios gama são detectados de diferentes maneiras, em função das diferentes interações observadas entre eles e os materiais. Os efeitos mais importantes são a *absorção fotoelétrica* e o *espalhamento Compton*. No caso da absorção fotoelétrica, o fóton é completamente absorvido. Deste modo, a energia dos elétrons excitados estará vinculada à energia da radiação gama utilizada. Quando ocorre o espalhamento Compton, os fótons gama perdem parte de sua energia antes de serem absorvidos, gerando um background de baixa energia.

A técnica mais usual que utiliza raios gama é a espectroscopia Mössbauer. A técnica analisa um único elemento, o mesmo do emissor dos raios gama. O Efeito Mössbauer consiste na absorção e reemissão dos raios gama por átomos do mesmo elemento do emissor. O comprimento de onda do feixe é modulado através da movimentação da fonte, pelo efeito Doppler. Identificam-se assim diferenças do ambiente químico entre os átomos daquele elemento na fonte e na amostra. A fonte mais frequentemente utilizada é de cobalto, que decai para ferro e é utilizada para análise de ferro, mas o Efeito Mössbauer já foi observado em mais de 40 elementos.

3.2 Difratométrias

3.2.1 Introdução

O fenômeno de difração por redes cristalinas é semelhante ao da difração por orifícios. Ambos consistem na alternância de interferência destrutiva e interferência construtiva, para diferentes ângulos, entre radiações provenientes de fontes (orifícios ou átomos) regularmente espaçadas entre si. A Figura 3.1 ilustra o fenômeno para um par de orifícios, e a Figura 3.2 ilustra este fenômeno para um conjunto de átomos em um arranjo cristalino. Para ambos os casos se aplica a Lei de Bragg, que diz que a interferência construtiva ocorre para os seguintes ângulos θ :

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

onde θ é o ângulo de incidência e saída do feixe de radiação, λ é o seu comprimento de onda, d é a distância entre os orifícios ou átomos, e n é um inteiro maior ou igual a 1. A lei resulta de uma geometria simples, na qual a diferença de trajetos entre os diferentes raios paralelos corresponde a um múltiplo de seu comprimento de onda.

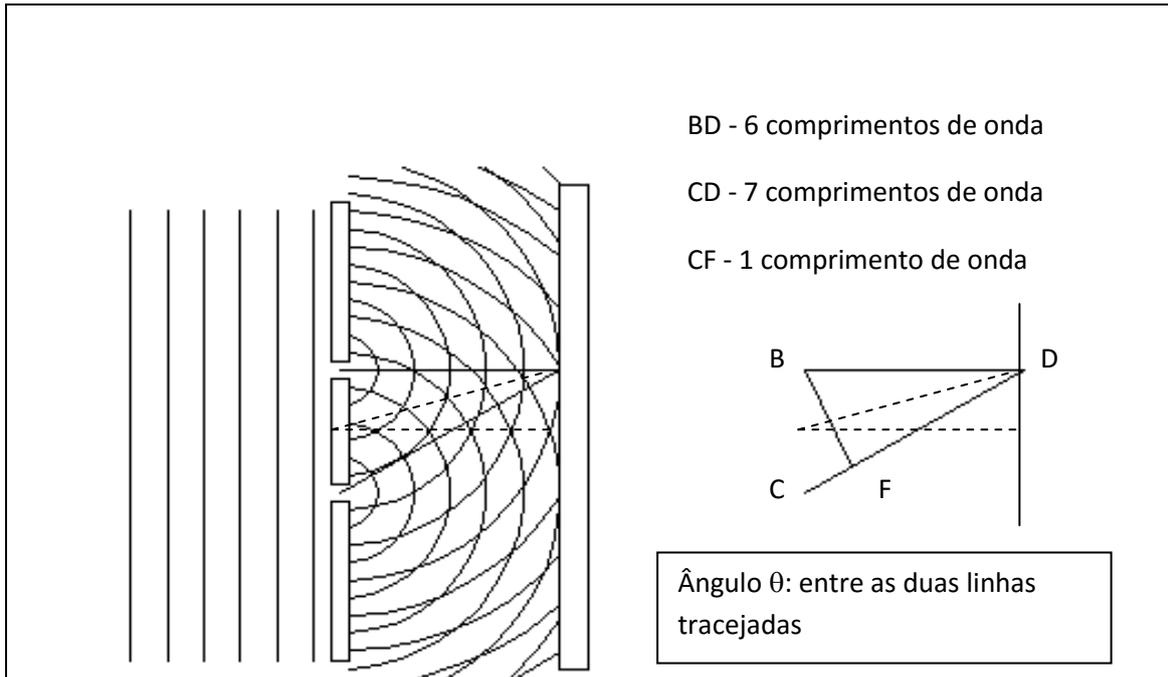


Figura 3.1 - Difração de luz partindo de duas fontes

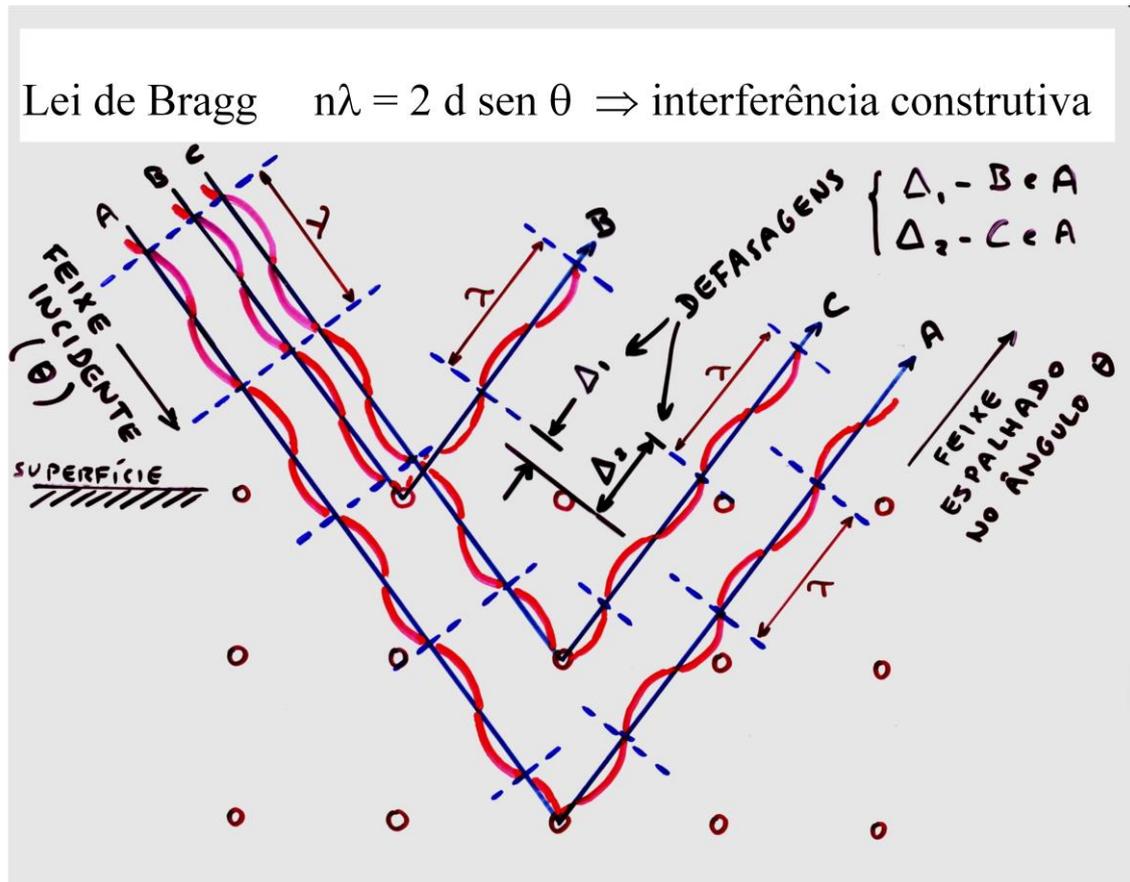


Figura 3.2 - Difração de raios X por um cristal

Leitura complementar

Espectroscopias: Identificação de Massas Atômicas por Retroespalhamento

A técnica de retroespalhamento de íons (RBS – Rutherford Back Scattering) baseia-se no fato de que o choque elástico de íons com átomos da amostra resulta em uma diminuição da energia dos íons, que é função de sua energia inicial E_0 , das massas do íon e do elemento (M_1 e M_2 , respectivamente) encontrado na amostra, e do ângulo de saída do íon (θ). A relação é apresentada na transparência 2-20. Assim, a energia dos íons retroespalhados identificam os elementos encontrados na amostra.

Além do espalhamento elástico, ocorrem choques inelásticos ao longo do percurso dos íons pela amostra — tanto antes como depois do choque elástico —, que também reduzem sua energia.

Assim, a energia dos íons retroespalhados pelos átomos da superfície da amostra será dada diretamente pela equação mencionada acima, e aquela dos íons espalhados por átomos do interior da amostras será gradativamente menor à medida que o espalhamento ocorre a profundidades maiores. Esta diminuição gradativa de energia pode ser correlacionada ao número de choques inelásticos, e portanto ao número de átomos encontrados ou — se conhecida a densidade — à profundidade.

Deste modo, o espectro pode fornecer um perfil de composição. Na figura apresentada na transparência 2-20, as energias dos íons espalhados por Si e O da superfície são $K_{Si} \cdot E_0$ e $K_O \cdot E_0$, respectivamente. Os dois picos observados desde estes valores até energias menores correspondem, respectivamente, ao Si e ao O presentes desde a superfície até o final da camada de SiO_2 . A largura dos picos indica a espessura da camada. Se houvesse C na superfície, a energia dos íons por ele espalhados seria $K_C \cdot E_0$. O pico, entretanto, só se inicia a uma energia menor. Esta distância corresponde, novamente, à camada de SiO_2 .

Para um dado comprimento de onda, cada distância interatômica regularmente repetida irá gerar um conjunto de interferências construtivas em n ângulos θ . Pode-se assim determinar as distâncias interatômicas.

Se tivermos, por exemplo, um cristal de cobre, que tem um arranjo cúbico de face centrada, haverá diversas distâncias interatômicas — ou, mais precisamente, diversas distâncias interplanares — diferentes. Cada uma delas será responsável pela interferência construtiva (que denominaremos *picos*) em n ângulos θ . Se esquecermos as interferências com $n > 1$, teremos um ângulo θ para cada distância interplanar (ou seja, para cada família de planos do arranjo cristalino). Este conjunto de distâncias interplanares é característico de cada simetria cristalina — cúbica, hexagonal, tetragonal, etc —, de modo que o conjunto de picos permite determinar tanto a simetria como o parâmetro de rede do arranjo cristalino²⁰.

Se o arranjo cristalino contiver, por exemplo, dois tipos de átomos, pode-se diferenciar o efeito de cada um deles, uma vez que o espalhamento da radiação

²⁰ Veremos adiante que a ausência sistemática de picos referentes a certas famílias de planos permite ainda determinar se o arranjo é de corpo centrado, de face centrada, etc.

depende do tipo de átomo. Pode-se, assim, determinar as posições de cada espécie na célula unitária, a taxa de ocupação, etc.

Além de permitirem a identificação da estrutura cristalina propriamente dita, os difratogramas permitem ainda a determinação de tamanhos de grão (ou seja, tamanho dos cristais em uma microestrutura), de tensões internas, de defeitos cristalinos, etc.

3.2.2 Radiações e partículas utilizadas

Para que a difração ocorra, é necessário que a Lei de Bragg possa ser obedecida ao menos para $n = 1$. O limite máximo para difração consiste em $\theta = 90^\circ$, ou seja, a o feixe incidente perpendicular à superfície da amostra, o mesmo acontecendo com o feixe espalhado. Ou seja, o comprimento de onda λ da radiação utilizada deve ser menor que $2d$. Este comprimento de onda, contudo, não deve ser muito menor que $2d$, pois um valor muito pequeno de λ implica em um ângulo θ muito pequeno para $n = 1$, e na existência de muitos valores de n capazes de satisfazer a relação de Bragg, gerando um número muito grande de picos para cada plano.

Seja, por exemplo, a difração referente a um plano cristalográfico com $d=0,5\text{nm}$, por meio de uma radiação com $\lambda=0,005\text{nm}$. Neste caso, teríamos valores possíveis de n desde 1 até 200, gerando valores de 2θ desde $0,57^\circ$ até o limite de 180° . Vejamos os valores de 2θ para alguns destes valores de n :

n	2θ (°)
1	0.57
10	5.73
20	11.48
30	17.25
40	23.07

n	2θ (°)
100	60.00
101	60.66
102	61.33
103	61.99
104	62.66

n	2θ (°)
196	157.04
197	160.13
198	163.78
199	168.54
200	180.00

Para o comprimentos de onda do cobre $K\alpha$ ($0,1541838\text{nm}$), teríamos seis picos, em $2\theta=17,74^\circ$, $2\theta=35,92^\circ$, $2\theta=55,10^\circ$, $2\theta=76,16^\circ$, $2\theta=100,87^\circ$ e $2\theta=135,37^\circ$. Para comprimentos de onda um pouco inferiores a $0,50\text{nm}$, teríamos dois picos. Para $\lambda=0,5\text{nm}$, chegaríamos ao limite de dois picos, com um deles a $2\theta=60^\circ$ e outro a 180° . Acima de $0,5\text{nm}$, teríamos apenas um pico. O limite final seria 1nm , que geraria um pico a 180° .

Assim, para uma dada faixa de valores de d , existe uma faixa ideal de comprimentos de onda adequados para caracterização por difração. As distâncias interplanares são valores tipicamente da ordem de alguns angstroms, de modo que os comprimentos de onda devem ter também esta ordem de grandeza. No espectro eletromagnético, estes comprimentos de onda correspondem aos raios X. Comprimentos de onda semelhantes podem ser obtidos também em feixes de elétrons e em feixes de nêutrons, ambos também utilizados para caracterização por difração. No caso de raios X, costuma-se utilizar comprimentos de ondas correspondentes a emissões características intensas de diversos elementos, como listado na Tabela 3.7.

Tabela 3.7 – Comprimento de onda das radiações mais utilizadas em difração de raios X, em nm

elemento	$K\alpha^*$	$K\alpha_2$ (forte)	$K\alpha_1$ (muito forte)	$K\beta_1$ (fraca)
Cr	0,229100	0,2293606	0,228970	0,208487
Co	0,1937355	0,1939980	0,1936042	0,175661
Fe	0,1790260	0,1792850	0,1788965	0,162075
Cu	0,1541838	0,1544390	0,1540562	0,392218
Mo	0,0710730	0,0713590	0,0709300	0,0632288

* $K\alpha$ é uma média ponderada entre $K\alpha_1$ (peso 2) e $K\alpha_2$ (peso 1)

No caso de elétrons, utilizam-se mais freqüentemente feixes com energias em torno de 100 a 300 keV — energias consideradas altas, encontradas nos microscópios eletrônicos de transmissão. Para as técnicas de difração rasante (por exemplo, LEED), utilizam-se feixes de menor energia.

Para calcularmos o comprimento de onda em função da energia de um feixe de elétrons, utilizamos a seguinte equação:

$$\lambda = 12,27 / [V_0(1 + 0,978 \cdot 10^{-6} \cdot V_0)]^{1/2} \quad (\lambda \text{ em angstrom, } V_0 \text{ em V})$$

onde V_0 é a voltagem utilizada para acelerar o feixe de elétrons, valor que corresponde à energia do feixe em eV. A Figura 5.3 apresenta uma curva correspondente a esta relação, e a compara a curvas obtidas para fótons e para nêutrons. A Tabela 3.8 apresenta alguns valores de comprimentos de onda típicos de feixes de elétrons utilizados para difração em LEED e MET. Para comparação, calculamos também estes valores para as energias utilizadas em MEV.

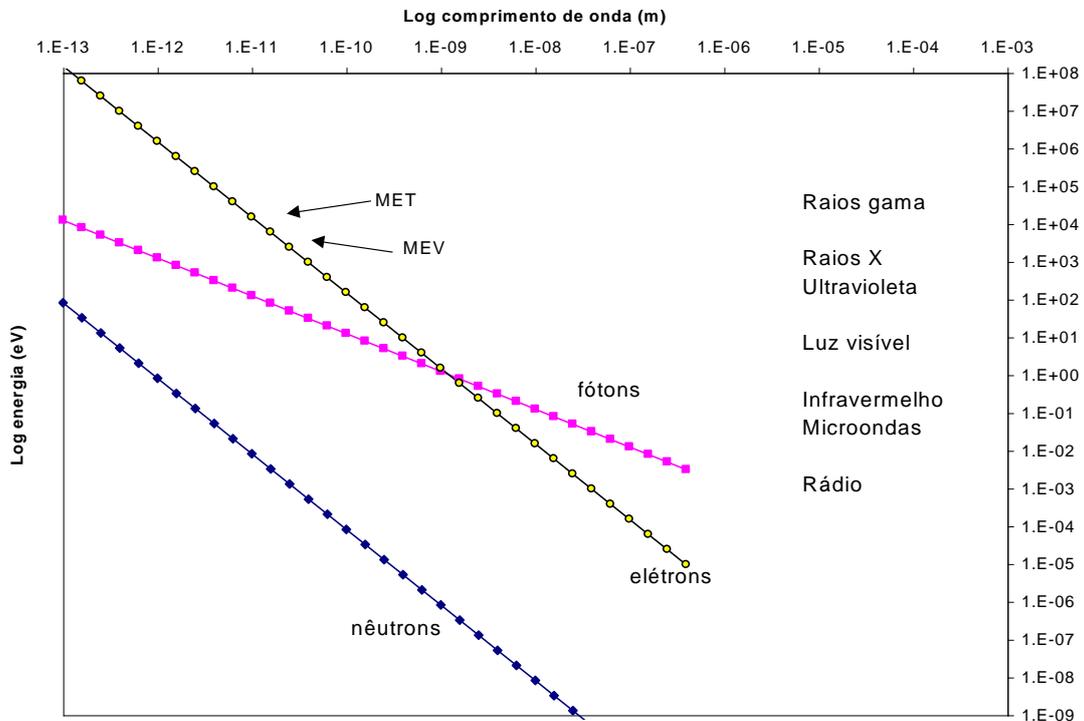


Figura 3.3 – Energia em função do comprimento de onda

Tabela 3.8 – Comprimentos de onda de feixes de elétrons em função da energia

	energia		comprimento de onda	
	eV	Joule	angstroms	nm
LEED	20	3.204E-18	2.743629	0.274363
LEED	300	4.806E-17	0.708305	0.07083
MEV	1000	1.602E-16	0.387822	0.038782
MEV	50000	8.01E-15	0.053579	0.005358
MET	100000	1.602E-14	0.037032	0.003703
MET	400000	6.408E-14	0.016448	0.001645

Para a difração de nêutrons, utiliza-se usualmente um feixe de nêutrons com energia cinética em torno de 0,04eV, que corresponde a comprimentos de onda em torno de 0,15nm. Estes nêutrons são denominados *nêutrons térmicos*, e provêm usualmente da fissão de núcleos pesados, como os de urânio 235, em reatores nucleares. Os nêutrons liberados na fissão têm energia cinética da ordem de 5 meV, que corresponde a um comprimento de onda em torno de $1,26 \cdot 10^{-5}$ nm. Eles são desacelerados pela passagem através de um moderador no qual eles gradualmente perdem energia devido a colisões elásticas com seus núcleos. Se este moderador tiver energia suficiente, os nêutrons sairão com uma distribuição maxwelliana de energias, com uma energia cinética média de $3KT/2$, onde K é a constante de Boltzmann. Se o moderador estiver a uma temperatura de 300K, esta energia estará em torno dos 0,04 eV mencionados. Para difração, é necessário que se use um único comprimento de onda, e que o feixe tenha raios paralelos. O feixe, portanto, deve ser monocromatizado e colimado antes de incidir sobre a amostra.

3.2.3 Raios X, elétrons ou nêutrons?

As experiências iniciais de difração por reticulados cristalinos foram feitas com raios X. As técnicas de difração de raios X foram responsáveis pela determinação estrutural de um número gigantesco de compostos e soluções sólidas, e continuam tendo grande importância e ampla aplicação. Atualmente, ela é efetuada principalmente pelos chamados “difratômetros de pó”, que podem receber não apenas amostras na forma de pós, mas também sólidos policristalinos e mesmo monocristais.

A difração por elétrons é realizada principalmente nos microscópios eletrônicos de transmissão, que permitem que seja efetuada a difração de uma região determinada da amostra que esteja sendo observada no microscópio. Como os microscópios de transmissão têm alto custo, exigem operadores de grande experiência e exigem preparação demorada das amostras, o uso da difração de elétrons não é muito amplo. Alternativamente, e principalmente para observação de superfícies, existem também técnicas de difração de elétrons que utilizam feixes de menor energia que os do microscópio de transmissão (por exemplo LEED), algumas delas dentro de microscópios de varredura. Estas técnicas também têm uso razoavelmente restrito.

A difração por nêutrons é realizada em um número ainda menor de laboratórios, pois exige uma fonte de nêutrons, que usualmente é um reator nuclear.

Na Tabela 3.9, apresentamos um resumo das vantagens e desvantagens do uso de raios X, de elétrons e de nêutrons para difração. Cabem alguns comentários sobre algumas das características citadas na tabela:

a) Estudo de micro-regiões

Ao contrário dos feixes de elétrons, que podem ser colimados com grande precisão através de lentes eletrostáticas ou eletromagnéticas, os raios X como os nêutrons não podem ser direcionados a uma micro-região específica da amostra. Deste modo, os difratogramas de raios X ou de nêutrons correspondem a uma grande quantidade de partículas, no caso de pós, ou de cristais, no casos de sólidos policristalinos. Assim, a menos que se estudem grandes monocristais, apenas a difração de elétrons permite a caracterização individual de um cristal, ou seja, de um grão, dentro de uma amostra. Ademais, como a difração é realizada no microscópio eletrônico de transmissão, pode-se identificar o cristal que está sendo analisado, pode-se obter sua orientação cristalográfica, pode-se compará-la com a de um cristal vizinho, etc.

b) Penetração

A penetração dos nêutrons é muito grande, pois eles têm massa elevada e não apresentam carga elétrica. A penetração dos raios X é menor, da ordem de microns, pois eles podem ser absorvidos ou espalhados pelas nuvens eletrônicas dos átomos ou íons. A penetração dos elétrons é muito menor, da ordem de frações de microns, pois eles apresentam carga elétrica, sendo atraídos pelos núcleos e repelidos pelas nuvens eletrônicas, e têm massa pequena, podendo assim ser facilmente desviados. Altas penetrações são vantajosas quando se deseja obter resultados representativos de uma ampla espessura do material, e são desvantajosas quando se deseja obter resultados especificamente da superfície ou de camadas finas próximas à superfície. Pequenas penetrações, pelo contrário, são vantajosas quando se deseja estudar a superfície ou camadas finas próximas a ela, e são desvantajosas quando não se deseja que as características da superfície afetem o resultado da caracterização.

Deste modo, nêutrons são interessantes para amostras espessas nas quais as características superficiais não são importantes. Os raios X, por sua vez, penetram uma espessura razoável para se obterem resultados representativos em grande parte das aplicações. Os elétrons, por sua vez, são especialmente adequados para estudos de superfícies e camadas finas próximas a ela, através de difração por reflexão, ou ao estudo de amostras de espessura muito pequena, por transmissão.

c) Elementos leves

O espalhamento dos raios X é realizado pelas nuvens eletrônicas dos átomos ou íons. Quanto maior a carga da nuvem, maior o espalhamento. Assim, o espalhamento é pequeno para os elementos leves, e cresce com o número atômico. Por este motivo, a difração de raios X é pouco sensível para elementos leves. Para os elétrons, acontece efeito semelhante. O espalhamento de nêutrons, em contrapartida, é efetuado pelos núcleos da amostra, e sua intensidade não depende do tamanho dos mesmos, mas sim de outras características nucleares que não mantêm qualquer relação direta com o número

atômico. Assim, alguns elementos leves — como H, Be e C — apresentam intensidades elevadas de espalhamento.

Tabela 3.9 – Vantagens e desvantagens das diferentes radiações para difração

	VANTAGEM OU DESVANTAGEM?	CARACTERÍSTICA
RAIOS X	Vantagens	Equipamento razoavelmente simples
		Operação simples
		Boa definição
	Depende	Alta penetração
	Desvantagens	Não pode ser localizada em uma micro-região
Pouco sensível para elementos leves		
Diferencia pouco entre elementos com números atômicos próximos		
ELÉTRONS	Vantagens	Pode ser localizada em uma micro-região escolhida (no MET)
		Permite estudar relações de orientação entre diferentes cristais
	Depende	Penetração pequena
	Desvantagens	Exige equipamento sofisticado, com alto vácuo
		Exige operador experiente
Para transmissão, amostra precisa ser muito fina		
NÊUTRONS	Vantagens	Sensível para elementos leves, em particular para hidrogênio
		Diferencia bem entre elementos com números atômicos próximos
		Diferencia diferentes estados magnéticos
		Permite estudo de células unitárias grandes
	Depende	Alta penetração
	Desvantagens	Exige reator nuclear ou equipamento congênere
Pode não diferenciar determinados pares de elementos		
Não pode ser localizada em uma micro-região		

3.3 Microscopias

3.3.1 Introdução

Por microscopia entendemos todas as técnicas que nos permitem visualizar "coisas pequenas". Algumas das informações que obtemos podem ser semelhantes às que visualizamos a olho nu: relevo, cor, forma, etc. Outras serão diferentes: contraste por diferenças de composição química, de polarização óptica, de orientação magnética, etc. Igualmente, algumas das informações obtidas correspondem, por assim dizer, a um "detalhamento" do que observamos a olho nu. Detalhes do corpo de um inseto, detalhes do relevo de uma fratura metálica, detalhes do formato de partículas de um pó. Outras informações — a maioria delas, provavelmente — correspondem, contudo, a detalhes que dificilmente poderíamos imaginar apenas a partir da visualização a olho nu. Microorganismos, células, contornos de grão, discordâncias, domínios magnéticos, maclas e até mesmo átomos.

Grande parte das microscopias é baseada na luz visível ou em feixes de elétrons. Nas últimas décadas, contudo, desenvolveram-se microscopias de varredura de sonda (SPM – Scanning Probe Microscopy)²¹ baseadas inicialmente em

²¹ As chamadas "microscopias de sonda" utilizam uma pequena agulha (a sonda) que ou toca ou se aproxima muito da amostra, de modo a ser atraída por ela, receber elétrons, etc. O termo "microsonda", diferentemente, refere-se a espectroscopias localizadas, como, por exemplo, WDS.

tunelamento de elétrons, e posteriormente em forças superficiais — forças de van der Waals, forças magnéticas, etc, denominadas genericamente como “forças atômicas” —, com aplicação ampla em várias áreas. Mais recentemente, tem-se desenvolvido técnicas com uso de luz através destas sondas (NSOM – Near-field Scanning Optical Microscopy), tanto para formação de imagem como para espectrometria. Por outro lado, continua havendo desenvolvimento de técnicas envolvendo UV, assim como microscopias baseadas em raios X, em íons, etc.

3.3.2 Classificações e características importantes

Origem da imagem

Uma primeira classificação das microscopias poderia dividi-las em microscopias de *transmissão*, microscopias de *reflexão* e microscopias de *emissão*. As microscopias de **transmissão** trazem informações sobre todo o volume atravessado pela radiação utilizada, e suas imagens consistem de projeções destas informações sobre o plano da imagem. Eventualmente, elas revelam também características das superfícies. As microscopias de **reflexão**, por sua vez, trazem informações sobre a superfície e sobre uma camada abaixo da mesma. A espessura desta camada depende da técnica. Ela é pequena, por exemplo, para luz visível em materiais opacos, ou para elétrons de baixa energia, e é grande — da ordem de micra — para elétrons retroespalhados e raios X. As microscopias de **emissão** trazem, tal como as de reflexão, informações sobre a superfície e uma determinada espessura abaixo do mesmo.

Devemos ter em mente que o fenômeno de emissão ocorre também em microscópios que tendemos a considerar como de reflexão, como o microscópio eletrônico de varredura. Neste microscópio, como veremos com mais detalhe adiante, detectam-se elétrons refletidos (ou, mais precisamente, *retroespalhados*), mas também se detectam elétrons emitidos pela amostra, os chamados *elétrons secundários* (entre os quais, contudo, devem se incluir alguns elétrons do feixe incidente que tenham perdido energia ao interagir com a amostra).

A **absorção** também é utilizada para a geração de imagens, embora não seja usual o termo “microscopia de absorção”. Por exemplo, o microscópio eletrônico de varredura pode gerar uma imagem baseada na corrente que flui da amostra. Esta corrente corresponde à absorção de elétrons em cada ponto da varredura.

A classificação acima deixou de fora as microscopias de sonda “sólida”, uma vez que elas não trabalham com radiações ou feixes de partículas. Elas fornecem essencialmente informações sobre a superfície da amostra.

Modo de formação da imagem

Outra característica que diferencia as diferentes técnicas é o modo de formação da imagem: através de caminhos ópticos (*lentes* ou *projeção*), ou através de *varredura*.

A microscopia óptica (luz visível e UV) e a microscopia eletrônica de transmissão convencional (CTEM) são os principais exemplos de microscopia baseada na formação de imagens através de **lentes**. No primeiro caso, lentes ópticas, baseadas

na diferença de índice de refração entre o ar (ou óleo) e a lente. No segundo caso, lentes eletrostáticas ou eletromagnéticas, que modificam o percurso do feixe eletrônico. Em ambos os casos, a imagem toda é formada *simultaneamente*, seja em nosso olho, seja em uma tela fluorescente, seja em uma película fotográfica, seja em sensores de UV.²²

Outras microscopias são baseadas em **varredura** do campo de imagem. A imagem é formada ponto a ponto, cobrindo uma matriz, linha a linha, tal como nas câmaras e receptores de televisão. A varredura pode ser feita pelo *feixe incidente*, como no caso da microscopia eletrônica de varredura (SEM) e da microscopia eletrônica de transmissão por varredura (STEM). Ela pode também ser feita pela *movimentação da amostra*, como no caso das microscopias de varredura de sonda. Ela pode ainda ser feita sobre os *elétrons emitidos* pela amostra, de modo a se coletarem a cada momento apenas os elétrons provenientes de um ponto da superfície; esta concepção é aplicada, por exemplo, a microscopias espectroscópicas excitadas por raios X (como as baseadas em fotoelétrons, ou seja, XPS, e em elétrons Auger). Em qualquer dos casos, o sinal coletado a cada momento é utilizado para a formação de uma imagem através de uma varredura sincronizada à varredura original, seja diretamente, analogicamente, através de um tubo catódico — para visualização ou registro fotográfico —, seja através de digitalização.²³

Existem microscópios que utilizam lentes e varredura, embora não simultaneamente. É o caso de alguns microscópios eletrônicos de transmissão por varredura, quando baseados em microscópios de transmissão convencionais (STEM-CTEM). Eles utilizam feixes incidentes extremamente finos (<10nm) que podem ser varridos sobre a amostra, e contam com um detector sob a mesma. Quando operam como microscópios de transmissão convencionais, não utilizam este detector nem a varredura.

Finalmente, existem técnicas microscópicas — poucas — baseadas em **projeção**. Um foco de radiação parte de uma fonte tão pequena quanto possível, atravessa a amostra e segue até uma tela, filme fotográfico ou conjunto de detectores. Esta concepção é utilizada para microscopias de raios x, para as quais é difícil montar um sistema de lentes. O aumento é obtido por simples triangulação: quanto menor a distância da fonte à amostra, e quanto maior a distância desta até a tela, maior o aumento.

Independentemente de ter sido originada por lentes, por varredura ou por projeção, o produto final das microscopias é uma *imagem plana*, bidimensional.²⁴ Em

²² Após ter sido formada através de lentes (ou seja, simultaneamente), esta imagem pode eventualmente ser registrada por algum processo de varredura. Ainda assim, o processo de formação de imagem não se dá por varredura.

²³ Para se efetuar a varredura do feixe eletrônico incidente, este feixe deve ser condensado sobre a amostra. Isto é feito por uma lente eletrostática ou eletromagnética. Ou seja, o sistema de varredura não elimina necessariamente a presença de lentes. O que diferencia um sistema com varredura de um sistema sem varredura é que neste último a imagem é formada apenas a partir do sistema de lentes, o que não ocorre com o primeiro.

²⁴ Se digitalizada, esta imagem pode ser representada por uma matriz, que será bidimensional se a imagem for em preto e branco. Os valores de cada ponto corresponderiam a intensidades, ou tons de cinza. Para imagens a cores, a matriz não seria apenas bidimensional, pois uma cor não é expressa por apenas um número.

certos casos, especialmente quando a informação obtida relaciona-se com um *relevo*, esta imagem bidimensional é convertida, por computação, para uma perspectiva tridimensional. Isto é usual nas microscopias de força atômica, por exemplo. Por outro lado, quando a imagem é obtida por transmissão, ela corresponde à projeção de um *volume*. Modificando-se o ângulo de observação, é possível determinar a profundidade de cada informação, podendo-se também construir a partir daí uma imagem tridimensional.

Recursos

Usualmente, um mesmo microscópio permite a obtenção de diferentes tipos de imagem. Microscópios ópticos freqüentemente permitem o uso de luz branca comum, luz polarizada, luz filtrada, uso de campo claro ou campo escuro, luz refletida ou luz transmitida, contraste de fase, etc. Microscópios eletrônicos de varredura permitem imagens por elétrons secundários, por elétrons retroespalhados, mapas (que são, na verdade, imagens) de canais selecionados de raios X, etc. Microscópios eletrônicos de transmissão permitem imagens de campo claro, de campo escuro, etc.

Além de permitirem diferentes tipos de imagem, freqüentemente os microscópios estão equipados com **espectrômetros** que permitem a obtenção de espectros em pontos localizados da amostra, ou ao longo de uma linha, ou a geração de mapas. Microscópios ópticos podem estar equipados com microssondas a laser, para espectroscopia UV e Raman. Microscópios eletrônicos de varredura usualmente contam com algum tipo de microssonda baseada em emissão de raios X característicos, como EDS ou WDS. Espectrômetros Auger, inicialmente associados a espectrômetros LEED, passaram também a serem associados a microscópios eletrônicos de varredura. Tanto as espectrometrias de raios X como as de elétrons Auger utilizam a excitação criada pelo próprio feixe de elétrons do microscópio. Microscópios eletrônicos de transmissão por varredura (STEM), que permitem uma fina focalização do feixe incidente, também contam usualmente com espectrômetros de raios X e de perda de energia de elétrons (EELS), dando origem, neste último caso, a uma nova sigla, SREELS (Spatially Resolved Electron Energy Loss Spectrometry). Finalmente, como já mencionado, recentemente tem-se acoplado espectrômetros aos microscópios de varredura de sonda.²⁵

Microscópios eletrônicos de transmissão convencionais (CTEM) permitem também, pela sua própria concepção, a obtenção de uma **imagem de difração** de elétrons. Esta difração pode ser localizada, correspondendo a um único cristal, ou pode englobar vários cristais. Ela permite, além da identificação de simetria, estrutura e parâmetros de rede, a identificação da orientação de um cristal em relação à amostra e a outros cristais da mesma, ou então a determinação de textura e tamanho de grão.

²⁵ Estamos nos referindo aqui a espectrômetros associados a microscópios. Iremos também abordar o que denominamos “microscópios espectroscópicos”, que formam imagens de boa qualidade baseadas em contrastes de massa atômica ou até mesmo de estado de valência. Os primeiros podem também formar imagens destes tipo — os chamados “mapas” —, mas estas imagens são usualmente de baixa definição e destinadas, na maioria das vezes, a serem comparadas a uma verdadeira imagem gerada pelo microscópio.

Outros equipamentos podem ainda estar associados a microscópios. É o caso dos indentadores para medida de dureza, nos chamados microdurômetros ou nanodurômetros. É o caso de riscadores ou marcadores de diversos tipos, das litografias, etc. Em muitos destes casos, o microscópio é encarado principalmente como uma ferramenta de apoio para as técnicas em questão.

Resolução espacial

A característica usualmente mais importante em relação a um microscópio refere-se a sua capacidade de diferenciar objetos pequenos. É a **resolução espacial**, que corresponde à distância mínima entre dois pontos que possam ser diferenciados na imagem. Para a formação coerente de imagens através de lentes, ela está relacionada ao comprimento de onda (λ), ao índice de refração do meio (n), e ao ângulo de abertura das lentes (α):

$$d = \lambda / (n \cdot \text{sen} \alpha),$$

onde o produto $n \cdot \text{sen} \alpha$ se denomina Abertura Numérica (AN). Esta relação foi estabelecida por Abbé.

Desejamos, assim, grandes aberturas e pequenos comprimentos de onda, para obtermos pequenas resoluções. Para microscópios ópticos, a abertura numérica é grande, em torno de 1,6, mas o comprimento de onda também é grande, em torno de 4000Å (400nm). Assim, a resolução é pobre (ou seja, grande), da ordem de 2500Å (250nm). Utilizando-se UV, que tem comprimentos de onda em torno de 200nm, podem-se obter resoluções melhores, da ordem de 150nm. Finalmente, os raios X, com comprimentos de onda muito menores, em torno de 1 a 50nm, devem permitir, potencialmente, resoluções extremamente melhores. Este objetivo é limitado, contudo, pelos métodos utilizados para direcionar a radiação. Assim, seu uso em microscopia se deve mais a sua elevada penetração que às resoluções atingidas.

Para **microscópios eletrônicos de transmissão convencional** (CTEM), como a imagem se forma também através de lentes, a equação I também dá uma indicação da resolução possível. Em vista da maior aberração verificada nas lentes eletromagnéticas, a abertura é menor que nos microscópios ópticos. Em compensação, o comprimento de onda dos elétrons pode ser muito menor que a da luz ($\lambda = 0,037\text{Å}$ para um feixe de 100keV), permitindo resoluções em torno de 2 a 4Å.

Para os **microscópios eletrônicos de varredura**, o ângulo de incidência do feixe e o comprimento de onda dos elétrons definem talvez um limite para a resolução. A resolução real, contudo, é definida pela região de onde se origina o sinal que dá origem à imagem, em cada ponto da varredura. Utilizam-se principalmente dois tipos de imagem: por elétrons secundários (SEI – Secondary Electrons Image), e por elétrons retroespalhados (BSI – Back Scattered electrons Image).

Os elétrons secundários são de baixa energia, e só conseguem abandonar a amostra quando gerados próximos à superfície. Assim, sua região de origem corresponde quase apenas à região da superfície que, a cada momento, recebe o feixe incidente. Portanto, a definição de sua imagem corresponderá aproximadamente ao diâmetro do feixe incidente.

Os elétrons retroespalhados, por sua vez, são de alta energia, e provêm de uma região muito mais ampla que a correspondente ao diâmetro do feixe incidente. Isto ocorre porque os elétrons do feixe sofrem inúmeros choques elásticos dentro da amostra, desviando-se para os lados. Uma parcela deles sai da amostra e atinge o detector. A imagem assim gerada terá uma resolução espacial mais pobre, envolvendo elétrons provenientes de uma profundidade e de um diâmetro muito maiores que as dos elétrons secundários.

Em diferentes situações, a área de origem do sinal pode ser maior que a profundidade, ou vice-versa. Pode ser interessante, assim, subdividir a resolução espacial em dois termos, a **resolução lateral** e a **resolução de profundidade**. Retomaremos esta questão a seguir, nos itens “Espessura de origem do sinal e tipo de contraste” e “Resolução espacial das espectroscopias”.

Aumento

Um outro parâmetro importante é a **gama de aumentos**. O aumento máximo é limitado pela resolução espacial. Como a resolução do olho humano, a uma distância padrão de 25 cm, fica em torno de 0,1mm, o aumento a ser utilizado em microscopia deve gerar uma imagem cujos pontos diferenciados estejam a uma distância não muito maior que esta, entre si. O chamado “aumento ótimo” corresponde a de duas a quatro vezes aquele valor.

O aumento máximo fica em torno de 1000 a 2000 vezes para microscópios ópticos, de 5000 a 10000 vezes para microscópios eletrônicos de varredura, de 50000 a 100000 vezes para microscópios eletrônicos de transmissão.

A possibilidade de se utilizarem aumentos menores é um fator também importante, pois eles possibilitam uma visualização mais global da amostra. No caso de microscópios ópticos, esta flexibilidade usualmente é assegurada pelo uso de diferentes objetivas e oculares. No caso de microscópios de varredura, pela modificação do campo de varredura. No caso dos microscópios de transmissão, aumentos pequenos são impossibilitados pela dificuldade de se ter uma grande área de amostra com espessura suficientemente pequena e uniforme.

Profundidade de campo

A **profundidade de campo** refere-se à faixa de alturas e profundidades da amostra que podem ser observadas com uma definição adequada. Esta profundidade será tanto maior quanto mais fechado o ângulo de observação. Assim, neste caso, o pequeno ângulo de favorece a microscopia eletrônica. Por este motivo, a microscopia eletrônica de varredura se mostra muito adequada para estudo de superfícies rugosas e irregulares, fraturas, etc (desde que se utilize a imagem por elétrons secundários, como veremos adiante).²⁶

26 Para elétrons, este ângulo é necessariamente pequeno, como já mencionamos, devido à maior aberração encontrada nas lentes eletromagnéticas. Entretanto, mesmo que não fosse necessário utilizar este pequeno ângulo, ele seria uma boa opção, devido ao aumento da profundidade de campo. E este pequeno ângulo não compromete a resolução, em vista dos pequenos comprimentos de onda que se podem utilizar para elétrons.

Quando nos estamos referindo a formação de imagens através de lentes, a profundidade de campo corresponde à chamada **profundidade de foco**, cujo valor é dado por

$$PF = \text{resolução} / \text{tg } \alpha ,$$

onde α é o ângulo de incidência (para ângulos pequenos, podemos adotar $\text{tg } \alpha$ aproximadamente igual a α).

Espessura de origem do sinal e tipo de contraste

Um outro fator importante, no caso das microscopias de reflexão, é a **espessura** desde onde se origina o sinal observado. Para microscopias ópticas de materiais opacos, esta espessura é pequena. Ou seja, a imagem provém essencialmente da superfície. Este fato, aliado à pequena profundidade de foco da microscopia óptica, exige que as amostras tenham uma superfície bem polida para que se possam observar suas características microestruturais. Para microscopia eletrônica, como já mencionado, esta espessura depende do tipo de elétron detectado.

Elétrons de baixa energia, como os elétrons secundários, provêm de uma espessura muito pequena. Suas imagens são, por isso, muito sensíveis ao relevo e a outras diferenças superficiais. Aliado à elevada profundidade de campo da microscopia eletrônica de varredura e à elevada resolução dos elétrons secundários, este fato torna este modo de imagem extremamente adequado à observação de superfícies rugosas e irregulares, fraturas, etc.

Elétrons de maior energia, como os retroespalhados, provêm de espessuras maiores, e são por isso menos sensíveis a características superficiais, o que permite seu uso para outros tipo de contraste. É o caso do contraste por massa atômica. A intensidade de retroespalhamento cresce com a massa atômica dos elementos da amostra. Assim, regiões que contenham elementos pesados geram sinal mais intenso que as regiões que contenham elementos leves, o que permite diferenciar fases ou regiões com diferentes composições químicas.

Resolução espacial das espectroscopias associadas

O mesmo conceito de profundidade e largura de origem do sinal detectado é importante para as espectroscopias associadas às microscopias. Por exemplo, os raios X emitidos pelo feixe eletrônico, em EDS ou WDS, provêm de uma região maior que a que origina os elétrons retroespalhados. Isto ocorre porque os raios X são mais penetrantes, podendo percorrer maiores distâncias dentro da amostra. Os elétrons Auger, pelo contrário, provêm de uma região muito pequena, menor até que a de origem dos elétrons secundários.

Esta espessura corresponde à **resolução de profundidade** da espectroscopia. Igualmente importante é a **resolução lateral**. Para EDS ou WDS, por exemplo, estas resoluções dependem da penetração do feixe incidente (ou seja, de sua energia) e da massa atômica dos elementos da amostra. Quanto maior a energia do feixe, maior o volume. Quanto maior a massa atômica, maior a absorção dos raios X, e menor o volume. O formato da região de origem — que define a relação entre as resoluções de

profundidade e de largura — é definido principalmente pela massa atômica dos elementos da amostra.

Espessura em microscopias de transmissão

A espessura também é um fator importante para microscopias de transmissão. Para microscópios de luz visível, ela depende basicamente da transparência da amostra, que por sua vez depende da presença de elétrons livres, do grau de cristalinidade, etc. Para raios X, ela é grande, mas decresce fortemente com a massa atômica. Para elétrons, ela é pequena, exigindo amostras muito finas.

Leitura complementar

Aumento e resolução em microscopia óptica

Os microscópios ópticos formam a imagem através, essencialmente, de duas lentes convergentes: a **objetiva**, que fica próxima ao objeto, e a **ocular**, que fica próxima ao olho, ou ao filme fotográfico, ou à câmera de TV. A objetiva gera uma imagem real, que é convertida numa imagem virtual pela ocular.

O aumento total é o produto dos aumentos da objetiva e da ocular. Usualmente os microscópios ópticos têm várias objetivas intercambiáveis, com aumentos desde cerca de 5x até cerca de 100x, e oculares com aumentos típicos de 10 e 20x. Obtêm-se, assim, aumentos desde 50 até 2000x.

Como já vimos na seção anterior, a resolução espacial é definida pelo comprimento de onda e pela abertura numérica (AN), que é uma característica da objetiva e do meio. Para uma objetiva de 10x com $AN=0,15$, esta resolução, pela fórmula de Abbé, é de $2\mu\text{m}$ para luz visível. Para uma objetiva de 100x e $AN=1,3$, ela é de $0,2\mu\text{m}$. Para que esta resolução correspondesse exatamente à do olho humano — que é de cerca de $100\mu\text{m}$ a 25 do objeto — deveríamos utilizar para estas objetivas, respectivamente, aumentos de 50 e de 500 vezes. O chamado *aumento ótimo*, como visto na Seção 4.2.5, deve ser de duas a quatro vezes maior, ou seja, de 100 a 200x para a primeira objetiva, e de 1000 a 2000x para a segunda. Por este motivo, seria inútil utilizar oculares com aumentos maiores que 10 ou 20x.

APOSTILA DO CURSO “PRINCÍPIOS DA CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS POR ESPECTROSCOPIA, DIFRAÇÃO E IMAGEM” (PQI-5841)

PARTE 2 – CARACTERIZAÇÃO DE BENS CULTURAIIS

Augusto Camara Neiva

Departamento de Engenharia Química da EPUSP

Primeiro semestre de 2010

Existem diferentes motivos para se caracterizar um dado bem cultural. Pode-se desejar ter informações sobre as técnicas utilizadas em sua confecção, sobre o tipo e a origem de seus constituintes e matérias primas, sobre os processos de desgaste que sofreu, sobre intervenções a que foi submetido, sobre sua idade, etc. Estas informações são necessárias para inúmeras áreas de atuação, como, por exemplo:

- a) História, História da Arte, História das Tecnologias, Arqueologia, Etnografia, etc.
- b) Conservação e Restauro
- c) Autentificação
- d) Catalogação e Classificação

Às vezes, as pessoas que solicitam ou realizam caracterizações destes bens sabem exatamente o que desejam e tiram conclusões precisas a partir daquelas informações. Muito freqüentemente, contudo, uma dada caracterização tem um caráter exploratório inicial, e apenas ao longo de um processo mais longo de discussão e interpretação se descobre quais das informações obtidas são úteis e quais não o são, bem como se descortina a necessidade de novas caracterizações. Para que este processo seja bem sucedido, é muito importante que os profissionais envolvidos, sejam quais forem suas áreas de formação, procurem ter uma visão ampla da questão, o que engloba diversos tipos de conhecimento, como:

- a) História, Conservação, Restauro, Arte, Arqueologia, Arquitetura, etc.
- b) Estrutura dos Materiais
- c) Princípios das Técnicas de Caracterização

Na Parte 1 desta apostila, apresentamos o exemplo da caracterização de um prego, para a qual era importante a composição química elementar e a microestrutura. Discutimos também o exemplo de uma camada protetora de tinta a óleo.

Por outro lado, se formos observar uma tela, uma pintura mural, ou ainda uma pintura sobre metal ou cerâmica, muita coisa muda. A camada pictórica também poderá ser constituída, por pigmentos dissolvidos em óleo, como no exemplo do prego. Mas ela será, quase sempre, muito heterogênea. Sobre ela, eventualmente, teremos uma camada de verniz. Como vimos na Parte 1, os pigmentos, tanto os orgânicos como os inorgânicos, são constituídos por moléculas, ou seja, conjuntos de

átomos com composição, geometria e tamanho definidos.²⁷ O óleo também é formado por moléculas – neste caso, apenas orgânicas – assim como os vernizes. Para descrever estes materiais, interessam-nos tanto suas composições químicas elementares²⁸ como a descrição das moléculas presentes.

Para identificar as propriedades descritas nestes exemplos simples, mencionamos na introdução da Parte 1 as análises químicas elementares, as análises moleculares, as análises cristalográficas e as microscopias.

Inúmeras outros grupos de técnicas de caracterização não foram incluídas nos exemplos mencionados acima. Dentre as que são importantes para a caracterização de bens culturais, poderíamos acrescentar três grupos:

- **Outras técnicas de imageamento**

Além das microscopias, e em especial no caso de bens culturais, são também importantes outras técnicas de imageamento, como a radiografia, a fotografia com luz visível, a fotografia com iluminação ultra-violeta e a fotografia sensível ao infravermelho. A radiografia baseia-se na maior ou menor absorção de raios X pelos diferentes elementos, e permite a descrição de estruturas internas, a diferenciação de regiões com elementos de elevado número atômico (como chumbo), etc. A fotografia com iluminação ultra-violeta, por sua vez, permite a diferenciação de materiais por meio da fluorescência e fosforescência provocadas por esta radiação. A fotografia sensível ao infravermelho, finalmente, permite a diferenciação de materiais por meio de sua refletividade nesta faixa do espectro. Além disso, devido à elevada penetração desta radiação (em comparação à da luz visível), ela permite a observação de camadas subjacentes à camada externa do objeto sob análise, fato muito utilizado na análise de pinturas.

- **Fotocolorimetria**

Para a caracterização de pigmentos e de camadas pictóricas freqüentemente é importante a descrição de suas cores sob diferentes condições de iluminação. Assim, a obtenção de espectros de refletância, bem como de espectros de emissão das diferentes fontes de luz, ou ainda dos espectros de transmitância de vernizes ou outros revestimentos pode ser incluída entre as técnicas de caracterização importantes para bens culturais.

- **Datação**

A morte de um ser vivo ou a queima de uma cerâmica, por exemplo, são como o zeramento de um cronômetro. Quando um organismo morre, o isótopo carbono 14, absorvido naturalmente por todos os organismos vivos, deixa de sê-lo. Assim, devido ao decaimento radioativo, sua quantidade no organismo morto diminui ao longo do tempo, podendo-se, com base em seu teor, avaliar a época desta morte,

²⁷ Os cristais podem ter composição definida – como Al_2O_3 – mas, diferentemente das moléculas, tem tamanho indefinido, usualmente compreendendo milhões de átomos. Em contraste, uma molécula de água, por exemplo, pode ter existência individual e tem exatamente três átomos. Isto não impede que um conjunto de moléculas forme um cristal, como no caso do gelo.

²⁸ No caso de moléculas orgânicas, a composição química elementar freqüentemente é de pequena utilidade, pois todas elas são formadas principalmente por carbono e hidrogênio, e saber os teores destes elementos pouco ajuda na identificação das moléculas.

mesmo que ela tenha ocorrido há mais de 50.000 anos. Já no caso da datação da queima da cerâmica, a informação é dada pela luminescência da amostra. Toda argila acumula continuamente energia proveniente de fontes radioativas, que pode ser liberada na forma de luminescência. Na fabricação da cerâmica, toda esta energia foi liberada durante a queima. Assim, se medirmos a energia luminescente liberada por esta cerâmica, teremos um valor correspondente ao que foi acumulado após sua fabricação.

Além dos radioisótopos e da luminescência, há inúmeras outras formas de datação. Algumas, por exemplo, baseiam-se nas marcas deixadas pelas mudanças climáticas e pelos ciclos sazonais anuais nas árvores, nas cavernas ou nas rochas ou no fundo do mar.