

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

ENRIQUE RONALD YAPUCHURA OCARIS

**CARACTERIZAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA
RAMANDO ENDOCARPO DE BABAÇU TRATADO
TERMICAMENTE**

VITÓRIA
2014

ENRIQUE RONALD YAPUCHURA OCARIS

**CARACTERIZAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA
RAMAN DO ENDOCARPO DE BABAÇU TRATADO
TERMICAMENTE**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do título de mestre em Ciências Físicas, na área de concentração Física da Matéria Condensada.

Orientador: Prof. Dr. Francisco Guilherme Emmerich.

VITÓRIA

2014

ENRIQUE RONALD YAPUCHURA OCARIS

**CARACTERIZAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA
RAMAN DO ENDOCARPO DE BABAÇU TRATADO
TERMICAMENTE**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do título de mestre em Ciências Físicas, na área de concentração Física da Matéria Condensada.

Aprovada em de 2014

COMISSÃO EXAMINADORA

Prof. Dr. Francisco Guilherme Emmerich
Universidade Federal do Espírito Santo
Orientador

Prof. Dr. Luiz Gustavo de Oliveira Lopes Cançado
Universidade Federal de Minas Gerais

Prof. Dr. Jair Carlos Checon de Freitas
Universidade Federal do Espírito Santo

Prof. Dr. Alfredo Gonçalves Cunha
Universidade Federal do Espírito Santo
(membro suplente)

A meu Pai, Gregorio e irmãs Ayde e Mercedes e sobrinhas, pelo apoio desde sempre.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Francisco G. Emmerich, pela orientação, paciência e ensinamentos durante o desenvolvimento desta dissertação.

Ao Prof. Jair C. C. Freitas, um agradecimento especial que foi a primeira pessoa que conversei para trabalharneste grupo de pesquisa e pelas discussões e esclarecimentos diversos.

Ao Prof. Alfredo G. Cunha, que proporcionou informação sobre o funcionamento do equipamento Raman.

Ao Prof. Wanderlã L. Scopel, pelo esclarecimento em diversos temas.

AoDr. Miguel Schettino, pelas discussões e pela revisão do trabalho.

Ao Pedro Dixini, pela atenção e dedicação na aquisição das medições do espectrômetro Raman.

A LabPetroUFES, pelo uso do equipamento e de suas instalações.

A Capes, pela concessão da bolsa.

A todos os membros de Laboratório de Materiais Carbonosos e Plasma Térmico, pela ajuda e paciência.

A todos os amigos e familiares que sempre apoiaram e acreditaram nos meus sonhos.

A todos os meus conterrâneos que fizeram a convivência no Brasil mais fácil.

“O que sabemos é uma gota; o que ignoramos é
um oceano”

Isaac Newton

RESUMO

Este trabalho trata da caracterização por espectroscopia Raman do endocarpo dococo de babaçu (biomassa nativa do nordeste e centro de Brasil) submetido a temperaturas de tratamento térmico (TTT) entre 800 e 2200 °C com intervalos de 200 °C. Temos também amostras tratadas em temperaturas menores (200, 400 e 650 °C) que permitem observar a evolução estrutural inicial do material. Durante o processo de carbonização, que envolve o tratamento térmico das amostras em atmosfera inerte, se produz grandes mudanças estruturais no material carbonoso estudado, que é do tipo não-grafitizável. A ferramenta usada neste trabalho para observar estas mudanças é a espectroscopia Raman. Esta técnica tem permitido determinar-se o tamanho médio L_a dos cristalitos tipo-grafite do material na direção dos planos em materiais carbonosos grafitizáveis e grafíticos como nanografites, e avaliar a cristalinidade e os defeitos estruturais. Foram usadas duas energias (E_L) de excitação laser: 532 nm (2,33 eV) e 633 nm (1,96 eV).

Os espectros Raman de todas as amostras do endocarpo de babaçu carbonizado apresentam as bandas D e G características dos materiais carbonosos. Foi observado o comportamento dispersivo da banda D , onde a frequência do máximo da intensidade varia quando se muda a energia de excitação laser. Esta característica é o contrário do observado na banda G , que exibe um comportamento não dispersivo. As bandas D e G apresentam picos alargados para as amostras com baixas TTT. Com o aumento da TTT as larguras dos picos D e G diminuem e as linhas ficam mais proeminentes devido ao processo de carbonização que sofre o material. Esta carbonização que ocorre com um crescimento expressivo dos cristalitos tipo grafite do material é evidenciada com a aparição da banda G' . A banda G' pode ser vista com maior clareza nos espectros obtidos com a fonte laser de 532 nm das amostras com TTT a partir de 1800 °C. Com a fonte laser de 633 nm só observamos a banda G' na amostra com TTT de 2200 °C. Nas amostras com TTT a partir de 2000 °C é observada a presença da banda D' , bem como de outros picos menores ($2D'$, $D+G$, e $T+D$).

As medidas dos valores de L_a do endocarpo de babaçu com TTT entre 800 e 2200 °C obtidas com difração de raios-X foram utilizadas para verificar a relação linear (desenvolvida por Cançado et al. para nanografites) entre L_a e o inverso da razão

entre as intensidades integradas das bandas Raman D e G (I_D/I_G) levando em conta a energia de excitação laser. Observou-se que a dependência de L_a com a energia de excitação laser, como sugerido por Cançado et al., foi fundamental para colocar as medidas Raman obtidas a diferentes energias laser sobre a mesma curva. Entretanto, a reta de $(I_D/I_G) E_L^4$ em função de $1/L_a$ com melhor coeficiente de correlação para o endocarpo de babaçu tratado termicamente não passa pela origem como nos nanografites. Nossos resultados indicam que para materiais carbonosos não-grafíticos como o endocarpo de babaçu tratado termicamente, a expressão de Cançado et al. requer a adição de um termo constante (de um coeficiente linear) negativo na reta de $(I_D/I_G) E_L^4$ em função de $1/L_a$. A nova expressão obtida indicou que o tamanho máximo da dimensão L_a dos cristalitos no endocarpo babaçu tratado termicamente é da ordem de 11 nm, que é um valor compatível para um material carbonoso não-grafitizável. Seria importante que pesquisas futuras com outros materiais pudessem verificar os resultados aqui obtidos, inclusive nos valores das constantes obtidas (coeficiente angular e coeficiente linear dos ajustes).

Foram também observadas linhas Raman devido a presença de estruturas contendo silício no material. Na TTT de 800 °C temos regiões da amostra com uma linha associada à presença de SiO_2 , enquanto na TTT de 2000°C temos uma linha associada à presença de SiC . Isto acontece porque o endocarpo de babaçu contém SiO_2 na parte mineral (cinzas), que se transforma em SiC a partir da TTT de 1200 °C, como é verificado com outras técnicas. As linhas Raman devido à presença de silício (na forma de SiO_2 ou SiC) não são observadas em todos os espectros pois as estruturas contendo silício não estão uniformemente distribuídas em todo o material do ponto de vista microscópico, como é detalhado num mapeamento da amostra com TTT de 800 °C. O detalhamento das mudanças estruturais envolvendo silício com a técnica de espectroscopia Raman será reportado em maiores detalhes em trabalhos futuros.

ABSTRACT

This work deals with the characterization by Raman spectroscopy of the endocarp of babassu coconut (a native biomass in the Northeast and Central Brazil) subjected to heat-treatment temperatures (HTT) between 800 and 2200° C with intervals of 200° C. We have also samples heat treated at lower temperatures (200, 400 and 650 °C) that allow us to observe the initial structural evolution of the material. During the carbonization process, which involves heat treatment of the samples in an inert atmosphere, large structural changes in the studied carbon material (which is non-graphitizable) are produced. The used tool in this work to observe these changes is Raman spectroscopy. This technique has allowed determining the in-plane average size L_a of the graphite-like crystallites of the material for graphitizable and graphitic carbons such as nanografites, and evaluating the crystallinity and the structural defects. Two different laser excitation energies (E_L) were used: 532 nm (2,33 eV) and 633 nm (1,96 eV).

The Raman spectra of all samples of heat treated endocarp of babassu coconut present the bands D and G characteristics of carbonaceous materials. The dispersive behavior of the D band was observed, where the frequency of maximum intensity varies when changing the laser excitation energy. Such behavior is the opposite of that observed in the G band, which exhibits a non-dispersive behavior. The D and G bands have broad peaks for the samples with low HTT. With increasing HTT the widths of the peaks D and G decrease and the lines become more prominent due to the carbonization process. This carbonization that occurs with a significant growth of the graphite-like crystallites of the material is evidenced by the appearance of the G' band. The G' band can be seen more clearly in the spectra obtained with the 532 nm laser source with HTT samples from 1800 °C. With the laser source of 633 nm the G' band is only observed in the sample with HTT of 2200°C. In samples from the with HTT of 2000 °C the presence of the D' band is observed, as well as other minor peaks ($2D'$, $D+G$, and $T+D$).

Measurements of L_a values for the samples with HTT between 800 and 2200 °C obtained with x-ray diffraction were used to verify the linear relationship (developed by Cançado et al. for nanografites) between L_a and the inverse of the ratio of integrated intensities of the Raman bands D and G (I_D/I_G) taking into account the laser

excitation energy. It was observed that the dependence of L_a on the laser excitation energy, as suggested by Cançado et al., was fundamental in putting the Raman measurements obtained at different laser energies in the same curve. However the straight line of $(I_D/I_G) E_L^4$ as a function of $1/L_a$ with the best correlation coefficient for the heat-treated endocarp of babassu coconut does not pass through the origin as in nanografites. Our results indicate that for non-graphitizable carbons such as the heat-treated endocarp of babassu coconut the expression of Cançado et al. require the addition of a negative constant term (a linear coefficient) in the straight line of $(I_D/I_G) E_L^4$ as a function of $1/L_a$. The new obtained expression indicated that the maximum size of the crystallite size L_a for heat treated endocarp of babassu coconut is of the order of 11 nm, which is compatible value for a non-graphitizable material. It would be important that future works with other materials could check the results here obtained, including the values of the obtained constants (angular coefficient and linear coefficient of the fitting).

Raman lines due to the presence of structures containing Silicon in the material were also observed. In the HTT of 800°C we have regions of the sample with a line associated with the presence of SiO_2 , while in In the HTT of 2000°C we have a line associated with the presence of SiC . This occurs is because the endocarp of babassu contains SiO_2 in the mineral matter (ashes), which is transformed into SiC from HTT of 1200°C, as it is verified with other techniques. The Raman lines due to the presence of silicon (in the form of SiO_2 or SiC) are not observed in all spectra, because the structures containing silicon are not evenly distributed throughout the material from the microscopic point of view, as it is detailed in a mapping of the sample with HTT of 800°C. The structural changes involving silicon studied with Raman Spectroscopy will be reported in more details in future works.

RESUMEN

Este trabajo aborda la caracterización por espectroscopia Raman del endocarpio coco de babasú (biomasa nativa en el noreste y centro de Brasil) sometida a temperaturas de tratamiento térmico (TTT) entre 800 a 2200°C con intervalos de 200 °C. También tenemos muestras tratadas a temperaturas menores (200, 400 e 650 °C) que permiten observar la evolución estructural inicial del material. Durante el proceso de carbonización, que consiste en el tratamiento térmico de las muestras en una atmósfera inerte, produce grandes cambios estructurales en el material carbonoso estudiado, que es del tipo no grafitizable. La herramienta utilizada en este trabajo para observar estos cambios es la espectroscopia Raman. Esta técnica ha permitido determinar el tamaño L_a medido de los cristallitos tipo-grafito del material en la dirección de los planos en materiales carbonosos grafitizables, grafito como en nanografitos, y evaluar la cristalinidad y los defectos estructurales. Fueron utilizadas dos energías (E_L) de excitación láser 532 nm (2.33 eV) y 633 nm (1.96 eV).

Los espectros Raman de todas las muestras del endocarpio babasú carbonizado presentan las bandas D y G características de los materiales carbonosos. Fue observado el comportamiento dispersivo de la banda D , donde la frecuencia del máximo de la intensidad varía cuando se cambia la energía de excitación láser. Esta característica es contrario a lo observado en la banda G que exhibe un comportamiento no dispersivo. Las bandas D y G presentan picos anchos para las muestras con baja TTT. Con el aumento de la TTT el ancho de los picos tienden a disminuir y las líneas quedan más prominentes debido a la carbonización que sufre el material. Esta carbonización ocurre con un crecimiento expresivo de los cristallitos tipo grafito del material que es verificada con la aparición de la banda G' . La banda G' puede verse con mayor claridad en los espectros obtenidos con la fuente láser de 532 nm de las muestras con TTT a partir de 1800 °C. Con la fuente de láser 633 nm sólo observamos la banda G' en la muestra con TTT a 2200°C. En muestras con TTT de 2000 °C se observa la presencia de la banda D' así como y otros picos más pequeños ($2D'$, $D + G$ y $T + D$).

Las mediciones de valores de L_a del endocarpio babasú con TTT entre 800 y 2200 °C obtenido con difracción de rayos x fueron utilizados para verificar la relación lineal (desarrollada por Cançado et al de nanografites) entre L_a y el inverso de la relación de

las intensidades integradas de las bandas Raman D y G (I_D/I_G) teniendo en cuenta la energía de excitación del láser. Se observó que la dependencia de L_a con la energía de excitación laser, como fue sugerido por Cançado et al., fue fundamental para colocar las medidas Raman obtenidas a diferentes energías laser sobre la misma curva. Sin embargo la recta de $(I_D/I_G) E_L^4$ en función de $1/L_a$ con mejor coeficiente de correlación para el caso del endocarpio de babasú tratado térmicamente no pasa por el origen como en los nanografitos. Nuestros resultados indican que para materiales carbonosos no grafiticos como el endocarpio de babasú tratado térmicamente, la expresión de Cançado et al. requiere de la adición de un término constante (de un coeficiente lineal) negativo en la recta de $(I_D/I_G) E_L^4$ en función de $1/L_a$. La nueva expresión obtenida indica que el tamaño máximo de la dimensión L_a de los cristalitos en el endocarpio de babasú tratado térmicamente es en el orden de 11 nm, que es un valor compatible para un material carbonoso no grafitizable. Sería importante que en trabajos futuros con otros materiales se puedan verificar los resultados aquí obtenidos, inclusive en los valores de las constantes obtenidas (coeficiente angular e coeficiente lineal de los ajustes).

Fueron también observadas líneas Raman debido a la presencia de estructuras conteniendo silicio en el material. En la TTT de 800 °C tenemos las regiones de la muestra con una línea asociada a la presencia de SiO_2 , sin embargo en la TTT de 2000 °C tenemos una línea asociada a la presencia del SiC. Esto sucede porque el endocarpio de babasú contiene SiO_2 en la parte mineral (cenizas), que se transforma en SiC a partir de la TTT de 1200 °C como se verificó con otras técnicas. Las líneas Raman debido a la presencia de silicio (en la forma de SiO_2 o SiC) no son observadas en todos los espectros, pues las estructuras conteniendo silicio no están uniformemente distribuidas en todo el material del punto de vista microscópico, como es detallado en un mapeamiento de la muestra de con TTT de 800 °C. El detalle de los cambios estructurales que envuelven silicio con la técnica de espectroscopia Raman será reportado en mayores detalles en trabajos futuros.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1-	Estruturas esquemáticas de algumas hibridizações.....	22
Figura 2.2-	Estrutura cristalina do grafite.....	24
Figura 2.3-	Estrutura turbostrática.....	25
Figura 2.4-	Diagramas esquemáticos do modelo de Franklin para materiais carbonosos.....	27
Figura 2.5-	O coco de babaçu.....	29
Figura 3.1-	Espectro Raman de CCl_4	32
Figura 3.2-	Diagrama de Rayleigh e processos de espalhamento Raman.....	34
Figura 3.3-	Geometria do vetor de onda envolvido nos processos de espalhamento.....	36
Figura 3.4-	Diagrama de Feynman associado com o processo Stokes de um fônon.....	39
Figura 3.5-	Espectro Raman de uma amostra de grafite mostra as principais características Raman, as bandas D , G , D' e G'	41
Figura 3.6-	Zona de Brillouin eletrônica de grafeno.....	41
Figura 3.7-	Cálculo da relação de fônons de dispersão de grafite em duas dimensões.....	42
Figura 3.8-	Movimentos de carbono nos modos G (a) e (b) D	43
Figura 3.9-	Esquema de dupla ressonância.....	44
Figura 3.10-	Espectro Raman de grafite, nanotubo metálico e semiconductor, carbonos amorfo de alto e baixo conteúdo de sp^3	45
Figura 4.1-	Imagem do Espectrômetro Raman Lab-Petro UFES.....	49

Figura 4.2-	Ilustração esquemática do microscópio Raman.....	50
Figura 5.1-	Espectros Raman do endocarpo de babaçu carbonizado com TTT de 200, 400 e 650 °C excitadas com a fonte laser de 532 nm.....	53
Figura 5.2-	Espectros Raman do endocarpo de babaçu com temperaturas de tratamento térmico de 800 a 1400 °C, para a fonte de excitação de 532 nm.....	54
Figura 5.3-	Espectros Raman do endocarpo de babaçu com temperaturas de tratamento térmico de 800 a 1400 °C, para a fonte de excitação de 633 nm.....	55
Figura 5.4-	Espectros Raman do endocarpo de babaçu com temperaturas de tratamento térmico de 1600 a 2200 °C, para a fonte de excitação de 532 nm.....	57
Figura 5.5-	Espectros Raman do endocarpo de babaçu com temperaturas de tratamento térmico de 1600 a 2200 °C, para a fonte de excitação de 633 nm.....	58
Figura 5.6-	Espectro Raman do endocarpo de babaçu com TTT de 2200 °C excitada com a fonte laser de 532 nm.....	60
Figura 5.7-	Exemplo do procedimento do ajuste das Lorentzianas, na amostra do endocarpo de babaçu carbonizado com TTT 1600 °C e excitação laser de 532 nm.....	61
Figura 5.8-	Relação das intensidades integradas das bandas D e G (I_D/I_G) em função de $1/L_a$ para todos os espectros com duas energias diferentes de excitação laser.....	62
Figura 5.9-	$(I_D/I_G) E_L^4$ em função de $1/L_a$ para o endocarpo de babaçu tratado	

	termicamente entre 800 e 2200 °C.....	63
Figura 5.10-	Resistividade elétrica do endocarpo de babaçu em função da temperatura de tratamento térmico.....	65
Figura 5.11-	Largura meia das bandas <i>D</i> e <i>G</i> para as duas fontes laser com relação à temperatura.....	66
Figura 5.12-	Variação da posição da banda com relação à temperatura.....	67
Figura 5.13-	a) Mapeamento do espectro Raman da amostra de endocarpo de babaçu carbonizado com TTT de 800 °C mostrando regiões vermelhas, verdes e azuis do material, e b) espectros Raman para cada região.....	69

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1-	Composição média do coco de babaçu.....	29
Tabela 2.2-	Análise do endocarpo de babaçu em relação aos polímeros	
	Precusores.....	30
Tabela 5.1-	Dados do tamanho de cristalito obtidos por	
	Espectroscopia Raman comparados com os	
	dados de Difração de raios X.....	64

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	19
2. MATERIAIS CARBONOSOS E ENDOCARPO DE BABAÇU.....	21
2.1 Ligações químicas do átomo de carbono	21
2.2 Estrutura do grafite	23
2.3 Modelos estruturais	24
2.3.1 Modelo de Warren	24
2.3.2 Modelo de Franklin	26
2.4 Materiais carbonosos de biomassa	27
2.4.1 Composição e estrutura da biomassa natural	27
2.4.2 O endocarpo de babaçu	28
3. O ESPALHAMENTO RAMAN	31
3.1 Introdução	31
3.2 Concepção clássica	32
3.3 Conservação da energia	35
3.4 Conservação de momento	36
3.5 Concepção quântica.....	37
3.5.1 Taxa de transição	40
3.6 Espectroscopia Raman em materiais carbonosos	40
3.7 Determinação do tamanho de cristalito em materiais carbonosos	46
4. PARTE EXPERIMENTAL	48

4.1 Tratamentos térmicos das amostras de endocarpo de babaçu	48
4.2 O espectrômetro Raman	48
4.3 Medições de Espectroscopia Raman	51
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	52
5.1. Os espectros Raman.....	52
5.2 Determinação do tamanho de cristalito	60
5.3 Dispersão e carbonização do endocarpo de babaçu carbonizado	65
5.4 Presença do silício no endocarpo de babaçu tratado termicamente	67
6. CONCLUSÕES	70
7. REFERÊNCIAS.....	72

CAPÍTULO 1

1. INTRODUÇÃO

O carbono é sexto elemento na tabela periódica e tem um peso de 12,011 na escala química. As amostras naturais de carbono consistem de 98,9 % do isótopo C^{12} e de 1,1 % do isótopo C^{13} , contendo também diferentes traços do isótopo radioativo C^{14} , e outros isótopos não muito estáveis. O elemento carbono está presente em apenas 0,04 % da massa da terra e apenas uma parcela, cerca de uma parte em cinco mil, ocorre na forma capaz de reagir com oxigênio (carbono dinâmico) [1]. O carbono, depois do hidrogênio, é o segundo elemento que mais participa na formação de compostos, associando-se quimicamente entre si a diversos outros elementos da natureza, dando origem às substâncias denominadas orgânicas. O número de compostos orgânicos conhecidos excede o de compostos inorgânicos. Além do carbono ser considerado um dos elementos mais importantes para a vida, ele também participa de uma das principais fontes de energia (combustíveis fósseis e de biomassa). Uma parte representativa do elemento carbono ocorre na biosfera terrestre na forma de plantas (vegetais), denominados de biomassa.

O carbono puro pode ser encontrado em diferentes formas alotrópicas, onde as mais importantes são o grafite e o diamante. O carbono junto com outros elementos, como hidrogênio, oxigênio, nitrogênio e enxofre, forma os denominados materiais carbonosos, que tem ampla e variada aplicabilidade em diversos setores da indústria e tecnologia.

O material carbonoso a ser estudado neste trabalho é o endocarpo de babaçu, que faz parte do coco de uma palmeira brasileira (*orbignya martiana*), representando cerca de 57% de seu peso. O endocarpo de babaçu apresenta uma das mais altas densidades ($1,27g/cm^3$) dentre as biomassas encontradas na natureza [1]. Os materiais carbonosos de biomassa após serem submetidos a tratamentos térmicos em atmosfera inerte (que podem ser considerados carbonização ou pirólise) sofrem transformações em sua estrutura, apresentando semelhanças com carvões minerais, sendo então chamados de carvões vegetais. O endocarpo de babaçu carbonizado é um material carbonoso do tipo não grafítico [1].

Neste trabalho focalizaremos nossa atenção no estudo das modificações estruturais que sofrem as amostras de endocarpo de babaçu tratado termicamente, utilizando a espectroscopia Raman como a principal técnica de análise. A espectroscopia Raman tem sido extensivamente usada nas últimas décadas para pesquisar e caracterizar diferentes materiais. Uma característica importante desta técnica é ser não destrutiva e de rápida execução, o que contribui para sua grande aplicabilidade em física, química e engenharia.

A espectroscopia Raman é uma das técnicas mais usadas para caracterizar materiais carbonosos. As intensidades características presentes no espectro Raman são fortemente dependentes das propriedades estruturais. O espectro Raman em quase todos os materiais carbonosos apresentam bandas características denominadas *DeG*, junto com outras bandas.

Uma das características principais do endocarpo de babaçu tratado termicamente entre as temperaturas de 800 até 2200 °C é a presença de silício (situado em sua matéria mineral, também chamado de cinzas), que se apresenta nas formas de sílica (SiO_2) (para temperaturas de até 1200 °C) e de carvão de silício (SiC) fase β (para temperaturas acima de até 1200 °C). O SiO_2 e o SiC possuem uma estrutura tetraédrica [2].

A espectroscopia Raman pode permitir um mapeamento das diferentes regiões do espectro Raman. Esta técnica é denominada micro Raman. Com esta técnica podemos identificar as características de cada região o que é uma ferramenta fundamental para observar a presença do silício no material. Embora o estudo mais detalhado será desenvolvido em trabalhos futuros.

CAPÍTULO 2

2. MATERIAIS CARBONOSOS E ENDOCARPO DE BABAÇU

2.1 Ligações químicas do átomo de carbono

O carbono é o sexto elemento na tabela periódica e tem um peso atômico de 12,011 na escala química [3]. Consiste de 98,9 % do isótopo C^{12} e de 1,1 % do isótopo C^{13} . As amostras naturais contêm também diferentes traços do isótopo radioativo C^{14} , e outros isótopos não muito estáveis.

A configuração eletrônica do carbono no seu estado fundamental é $(1s^2) (2s^2 2p^2)$. Porém, esta configuração não é encontrada na natureza quando o carbono é ligado consigo mesmo ou a outros átomos. Ao participar de ligações químicas o carbono apresenta o fenômeno da hibridização. Este fenômeno favorece a ligação dos átomos de carbono entre si e com átomos de outros elementos, alcançando o estado de menor energia para o átomo ligado. A grande vantagem deste fenômeno é que permite a construção de moléculas maiores e com extrema diversidade [4]. A hibridização é um efeito quântico causado pelo emparelhamento de elétrons dos orbitais $2s$ e $2p$ de um átomo como os elétrons de outro. Matematicamente este fenômeno é expresso em termos de combinações lineares específicas que originam os quatro orbitais. De acordo com os elementos envolvidos e suas respectivas ligações, a densidade eletrônica dos átomos de carbono envolvidos será representada em termos dos novos orbitais, chamados orbitais híbridos, no lugar dos anteriores. A hibridização pode ser de três tipos de acordo com o número de orbitais s e p nela envolvidos: dois orbitais mistos sp e dois orbitais puros p ; três orbitais mistos sp^2 e um orbital puro p ; ou quatro orbitais mistos sp^3 , como se pode observar na figura 2.1 [5].

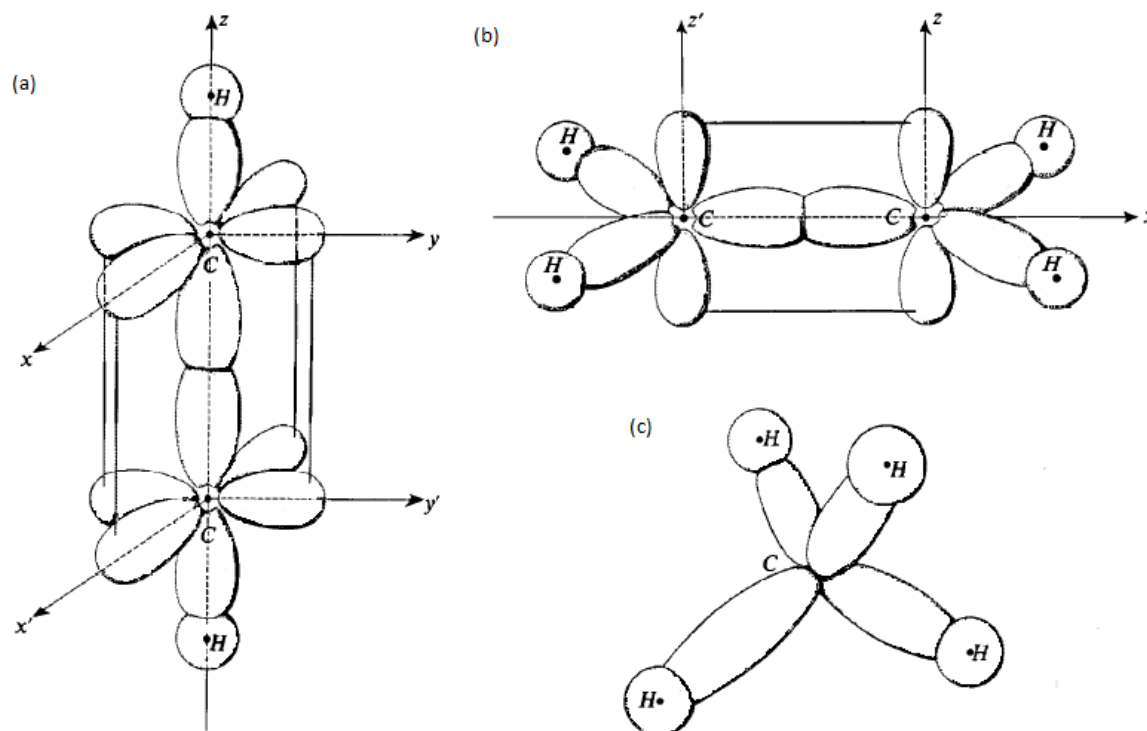


Figura 2.1 -Estruturas esquemáticas de algumas hibridizações. (a) Acetileno (C_2H_2): apresenta hibridização sp , ligação linear (1D); (b) Etileno (C_2H_4): apresenta hibridização sp^2 , ligação planar (2D); (c) Metano (CH_4): apresenta hibridização sp^3 , ligação espacial (3D) [6].

O átomo de carbono com hibridização sp envolve a formação de duas ligações σ entre os orbitais híbridos sp e duas ligações π entre os elétrons dos orbitais p puros. A ligação química entre átomos com hibridização sp^2 envolve a formação de três ligações σ a partir dos orbitais híbridos sp^2 , concentrados num plano fazendo ângulos de 120° entre si; os elétrons restantes nos orbitais atômicos p puros dão origem a uma quarta ligação denominada π , na qual a densidade eletrônica concentra-se na direção perpendicular ao plano formado pelas outras ligações. A hibridização do tipo sp^3 liga-se quimicamente a quatro átomos através de ligações covalentes denominadas ligações σ , essas ligações são formadas a partir da superposição entre as densidades eletrônicas oriundas dos orbitais atômicos sp^3 , e levam a uma orientação tetraédrica para a molécula assim formada[4].

2.2 Estrutura do grafite

A estrutura dos sólidos formados pelo carbono está diretamente ligada ao tipo de ligação ou hibridização com que o carbono combina-se com outro carbono ou com outro elemento. Como mencionado no Capítulo 1 as formas alotrópicas mais importantes do carbono puro são o grafite e o diamante. Outras formas alotrópicas são os fulerenos, nanotubos, grafeno e grafino. Como o material carbonoso aqui estudado apresenta cristaltos tipo-grafite iremos nos aprofundar num melhor entendimento da estrutura do grafite.

O grafite é formado a partir do empilhamento de camadas (estrutura laminar) de arranjos hexagonais dos átomos de carbono. Este arranjo de átomos de carbono num sistema de anéis hexagonais condensados forma uma estrutura plana, denominada plano grafeno. De acordo com o empilhamento das camadas o grafite apresentará duas formas estruturais cristalinas distintas que são a hexagonal (arranjo tipo ABA) e a romboédrica (arranjo tipo ABC), mostradas na Figura 2.2, sendo a primeira a forma mais estável da estrutura, portanto a mais comum. A distância interatômica “ a ” no plano basal em ambas as estruturas é de $0,148 \text{ nm}$ e a distância entre camadas “ d ”, entre os planos é $0,3354 \text{ nm}$. Na estrutura do grafite (hibridização sp^2), só três dos quatro elétrons de valência de carbono forma ligação covalente (ligação σ) com átomos de carbono adjacente. O quarto elétron π ressoa entre as estruturas de ligação de valência. As ligações entre os planos são fracas do tipo Van der Waals.

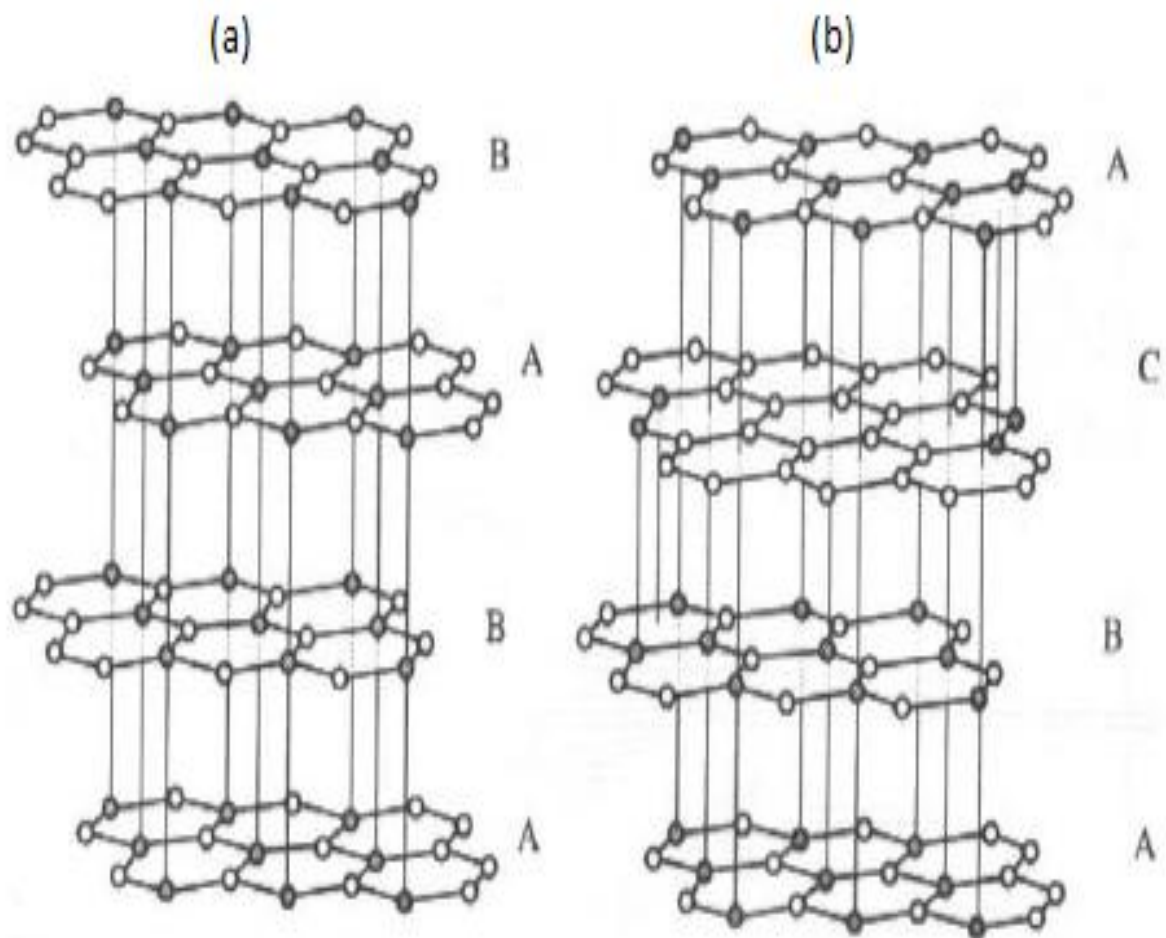


Figura 2.2 – Estrutura cristalina do grafite. (a) Hexagonal. (b) Romboédrica, [7].

2.3 Modelos estruturais

2.3.1 Modelo de Warren

A partir de experimentos de Difração de raios X realizados nas décadas de 1930 e 1940, foi observado que diversos materiais carbonosos como os carvões apresentavam espectros com linhas largas centradas em posições angulares próximas às correspondentes ao grafite, sendo verificadas reflexões tridimensionais do tipo $(00l)$, onde l é par, e bidimensionais (hk) , não sendo observadas reflexões tridimensionais (hkl) com os três índices diferentes de zero. Em 1941 Warren apresentou uma análise teórica [1], considerando o material carbonoso composto por planos do tipo grafite numa estrutura de camadas randômicas. Biscoe e Warren

sugeriram o termo “turbostrático” para esta classe mesomórfica do sólido, e por isso denominamos Estrutura Turbostrática, Figura 2.3.

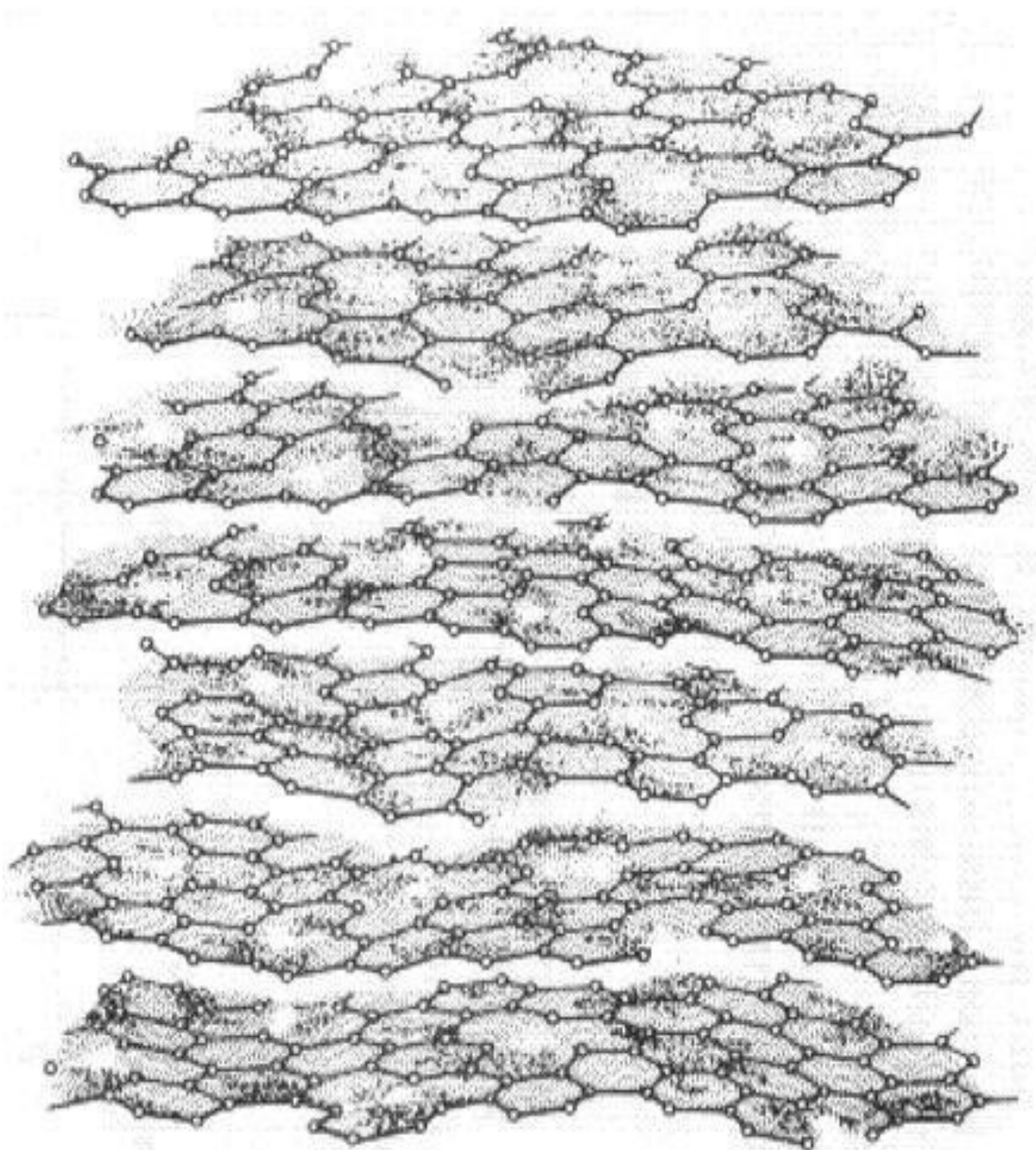


Figura2.3 – Estrutura turbostrática, [1]

2.3.2 Modelo de Franklin

Rosalind Franklin mostrou que certos materiais carbonos não-grafíticos quando submetidos a tratamentos térmicos mostram uma mudança gradual em direção a uma estrutura mais ordenada como a do grafite cristalino.

Ela identificou duas classes de materiais com naturezas distintas e bem definidas: os materiais carbonosos grafitizáveis e os não-grafitizáveis. Os materiais da primeira classe são chamados de grafitizáveis, pois ao serem tratados termicamente em temperaturas entre 1700 e 3000 °C apresentam evolução em direção à estrutura tridimensional do grafite. Já a segunda classe corresponde aqueles que mesmo tratados até 3000 °C, não mostram nenhum sinal de desenvolvimento homogêneo da estrutura gráfica tridimensional, sendo, portanto denominados materiais não-grafitizáveis. Nos primeiros estágios do processo de carbonização podem-se notar as diferenças entre as duas estruturas como é mostrado nas Figuras 2.4. (a) e (b).

Existem também os antracitos (Figura 2.4.c) que a princípio se trataria de um terceiro grupo intermediário, pois apresentam um forte sistema de ligações cruzadas semelhantes ao dos materiais não-grafitizáveis, porém diferem apresentando uma orientação preferencial dos microcristalitos, como ocorre nos materiais grafitizáveis. Os antracitos tratados termicamente a temperaturas entre 1000 e 2000 °C comportam-se como não-grafitizáveis. Entretanto, acima de 2500 °C eles se comportam como quaisquer outros materiais carbonosos grafitizáveis e, portanto, podem ser considerados como materiais carbonosos grafitizáveis.

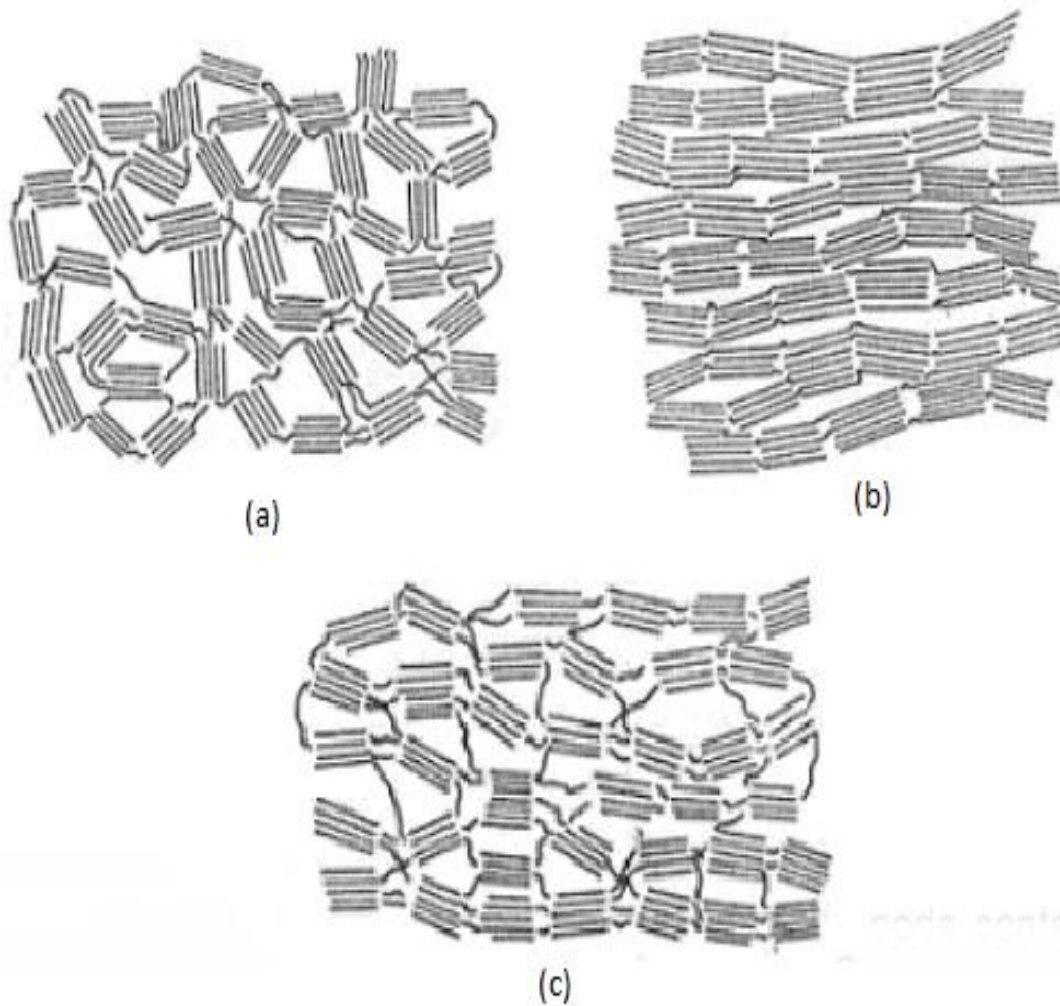


Figura 2.4 – Diagramas esquemáticos do modelo de Franklin para materiais carbonosos: (a) não-grafitizável, (b) grafitizável, (c) antracito de temperatura de carbonização moderada, [1]

2.4 Materiais carbonosos de biomassa

2.4.1 Composição e estrutura da biomassa natural

Os materiais carbonosos de biomassa naturais, tais como madeiras e plantas em geral, são constituídos basicamente de três polímeros: celulose, hemicelulose e lignina e de um 5 % a 10 % de outros materiais.

A celulose é o constituinte encontrado geralmente em maior quantidade nas biomassas, correspondendo a aproximadamente 40-45 % da massa total seca, e

consiste num polímero formado por unidades de glicose ($C_6H_{12}O_6$), conectadas através de ligações químicas envolvendo átomos de oxigênio [8].

A hemicelulose é um heteropolissacarídeo formado por outros açúcares além da glicose, e sua composição varia de acordo com o tipo de biomassa na qual é encontrada. Em geral representa 20 a 30 % da massa total da madeira seca.

A lignina apresenta uma natureza química bem distinta da celulose e hemicelulose e consiste num polímero tridimensional formado a partir da condensação de unidades de fenilpropano que têm um crescimento aleatório em direção a uma molécula complicada, com diferentes espécies de ligação entre os monômeros. A lignina é o outro constituinte necessário para uma planta ser classificada como madeira. No estado natural a lignina forma uma rede polimérica tridimensional ilimitada com alto grau de ligações-cruzadas [9].

2.4.2 O endocarpo de babaçu

Entre as espécies das palmeiras utilizadas na indústria extrativista brasileira está o babaçu, cientificamente chamada de *orbignya martiana*, nativa do nordeste e centro de Brasil, é encontrado em extensas formações naturais nos estados do Maranhão, Piauí, Goiás e Mato Grosso.

Como mostrado na Figura 2.5, o coco de babaçu é constituído por três camadas, a externa fibrosa (epicarpo); a intermediária fibrosa-amilácea (mesocarpo); e a interna, lenhosa (endocarpo) na qual estão inseridas as amêndoas.

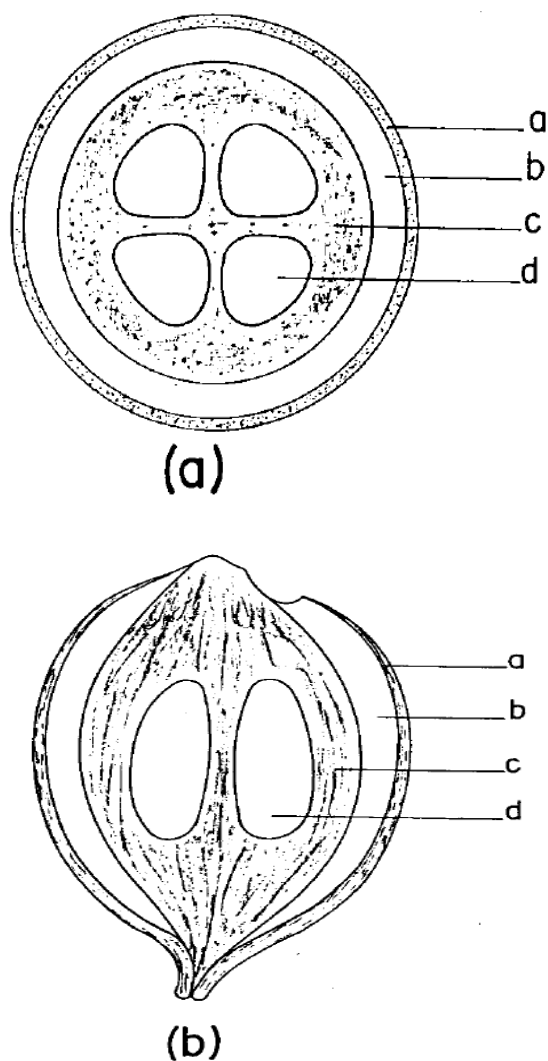


Figura 2. 5 – O coco de babaçu. a) Corte transversal. b) Corte longitudinal, [1]

Tabela 2.1- Composição média do coco de babaçu

Componente	Participação em peso (%)
a. Epicarpo	12
b. Mesocarpo	24
c. Endocarpo	57
d. Amêndoas	7

Na Tabela 2.2, é mostrada a análise do endocarpo de babaçu com relação os polímeros de biomassa [10], onde se conclui que ele pode ser classificado como madeira. Entretanto, deve-se destacar seu elevadíssimo teor de lignina em relação às demais espécies [11].

Tabela 2.2- Análise do endocarpo de babaçu em relação aos polímeros precursores.

Polímero	Participação em peso (%)
Celulose	23
Hemicelulose	22
Lignina	39
Outros	16

Outra característica marcante do endocarpo de babaçu é sua densidade aparente de $1,27 \text{ g/cm}^3$, que é uma das maiores já reportadas em relação a outras biomassas [11].

CAPÍTULO 3

3. O ESPALHAMENTO RAMAN

3.1 Introdução

Em 1871 Rayleigh formulou uma teoria clássica do espalhamento da luz sem mudança da frequência para dar uma explicação da cor azul do céu. Anos depois o fenômeno de espalhamento inelástico da luz monocromática foi postulado primeiramente por Smekal em 1923 [12], usando a teoria quântica, porém observado experimentalmente apenas em 1928 por Raman e Krishnan [13].

Fazendo uma regressão, convém observar que em 1921 Raman [14] viaja à Europa no verão e observou a cor azul do mar Mediterrâneo. Aquele fenômeno o levou a pensar que aquilo era produzido pelo espalhamento de luz do sol que incide sobre as moléculas de água. Para poder explicar isto quando retornou à Calcutá, no mesmo ano, deu início aos experimentos para poder explicar este fenômeno.

O experimento consistiu em utilizar uma lâmpada de mercúrio como fonte de luz monocromática que atravessa um líquido purificado (CCl_4), Figura 3.1. Raman observou que uma pequena parte da luz monocromática espalhada pelo líquido mudava de cor, demonstrando assim o efeito. Com esse trabalho explicando o fenômeno que foi publicado em 1928 [13] Raman obteve o prêmio Nobel em Física, sendo que o fenômeno passou a levar o seu nome.

Naquela época a dificuldade de se obter uma fonte monocromática intensa e de boa qualidade fez o desenvolvimento experimental do espalhamento Raman permanecer praticamente estagnado até 1961, quando foi inventado o laser e houve um grande desenvolvimento dos espectrômetros ópticos e das técnicas de detecção. Com estes avanços, o estudo do espalhamento da luz cresceu e a espectroscopia Raman foi consolidada como uma técnica de grande aplicabilidade.

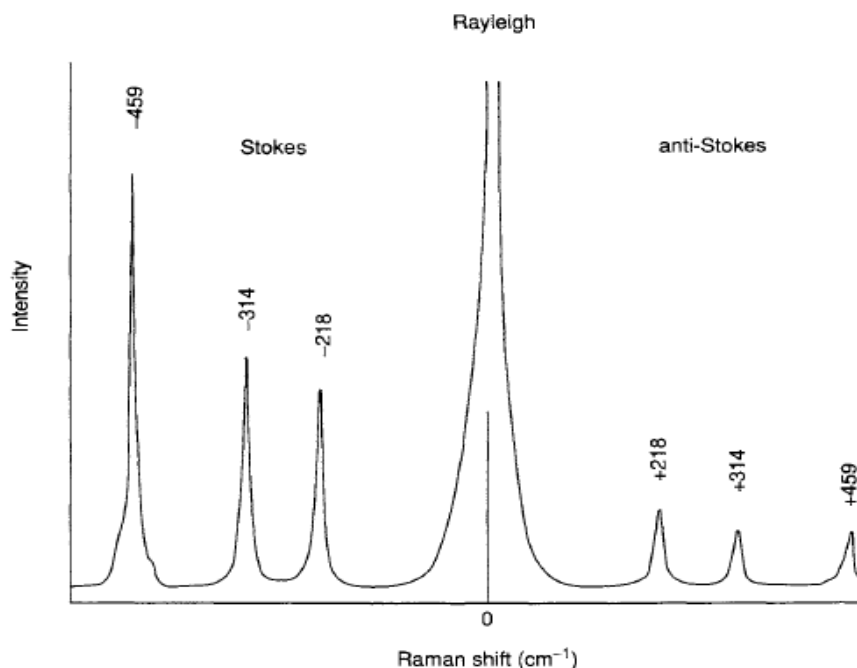


Figura 3.1 - Espectro Raman de CCl4 (488,0 nm de excitação), [15].

3.2 Concepção clássica

A explicação clássica do efeito Raman [15], está baseada na interação do campo elétrico da luz com as vibrações das moléculas de um meio. Uma luz monocromática de frequência angular ω_0 incide sobre as moléculas com um campo elétrico $\vec{E}$:

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(\omega_0 t), \quad (3.1)$$

o dipolo elétrico induzido é dado por:

$$\vec{P}_p = \alpha_{p\sigma} \vec{E} = \alpha_{p\sigma} \vec{E}_{\sigma 0} \cos(\omega_0 t), \quad (3.2)$$

onde $\alpha_{p\sigma}$ é o tensor polarizabilidade eletrônica, que representa a resposta das moléculas ao campo elétrico. Por ser função das distâncias interatômica $\alpha_{p\sigma}$ depende das vibrações moleculares. A variação da polarizabilidade com as vibrações da molécula pode ser expressa pela expansão de cada componente $\alpha_{p\sigma}$ do tensor polarizabilidade em series de Taylor com relação às coordenadas normais de vibração como segue:

$$\alpha_{\rho\sigma} = (\alpha_{\rho\sigma})_0 + \sum_k \left(\frac{\partial \alpha_{\rho\sigma}}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k + \frac{1}{2} \sum_{k,l} \left(\frac{\partial^2 \alpha_{\rho\sigma}}{\partial Q_k \partial Q_l} \right)_0 Q_k Q_l, \quad (3.3)$$

onde: $(\alpha_{\rho\sigma})_0$ é o tensor polarizabilidade na posição de equilíbrio e Q_k o modo normal da coordenada da k-ésima molécula associada com a frequência vibracional ω_k . Devido ao fato que os modos normais são harmônicos, Q pode ser escrito como:

$$Q_k = Q_{k0} \cos(\omega_k t). \quad (3.4)$$

Substituindo (3.3) e (3.4) em (3.2) podemos obter o vetor dipolo linear induzida $\vec{P}^{(0)}$:

$$\vec{P}_\rho^{(0)} = (\alpha_{\rho\sigma})_0 \vec{E}_{\sigma 0} \cos(\omega_0 t) + \sum_k \left(\frac{\partial \alpha_{\rho\sigma}}{\partial Q_k} \right)_0 Q_{k0} \vec{E}_{\sigma 0} \cos(\omega_k t) \cos(\omega_0 t), \quad (3.5)$$

pode-se ainda utilizar a relação $2 \cos(a) \cos(b) = \cos(a + b) + \cos(a - b)$, para escrever (3.5) na forma:

$$\begin{aligned} \vec{P}_\rho^{(0)} &= (\alpha_{\rho\sigma})_0 \vec{E}_{\sigma 0} \cos(\omega_0 t) \\ &+ \sum_k \left(\frac{\partial \alpha_{\rho\sigma}}{\partial Q_k} \right)_0 \frac{Q_{k0} \vec{E}_{\sigma 0}}{2} \{ \cos[t(\omega_0 - \omega_k)] + \cos[t(\omega_0 + \omega_k)] \}. \end{aligned} \quad (3.6)$$

O que demonstra que o dipolo contém três frequências ω_0 , $\omega_0 - \omega_k$ e $\omega_0 + \omega_k$. Elas representam o espalhamento Rayleigh, Stokes e anti-Stokes, respectivamente. O espalhamento Stokes e o anti-Stokes são os que representam o espalhamento Raman.

A Figura 3.2, esquematiza os processos de espalhamento mostrando as transições entre os estados eletrônicos e vibracionais de uma molécula. No processo Rayleigh as moléculas do material, em seu estado fundamental, absorvem a energia dos fótons incidentes e passam a um estado intermediário virtual para em seguida decair de volta para o estado fundamental, emitindo (espalhando) fótons da mesma energia que os incidentes. No processo correspondente ao espalhamento Stokes, temos que o sistema decai para um estado vibracional mais energético do que o estado inicial, espalhando fótons de menor energia, já que parte da energia do fóton fica no sistema. No caso dos sólidos se diz que um fônon foi criado. No espalhamento anti-

Stokes o sistema já se encontra num estado vibracional excitado e ao absorver o fóton incidente, passa pelo estado intermediário virtual e decai para um estado vibracional de menor energia. Analogamente ao caso anterior, no caso de um sólido se diz que um fônon foi destruído. A diferença do caso anterior é que o fóton espalhado pelo decaimento tem energia maior que o incidente. As transições entre níveis consecutivos de um modo vibracional correspondem ao chamado espalhamento de primeira ordem.

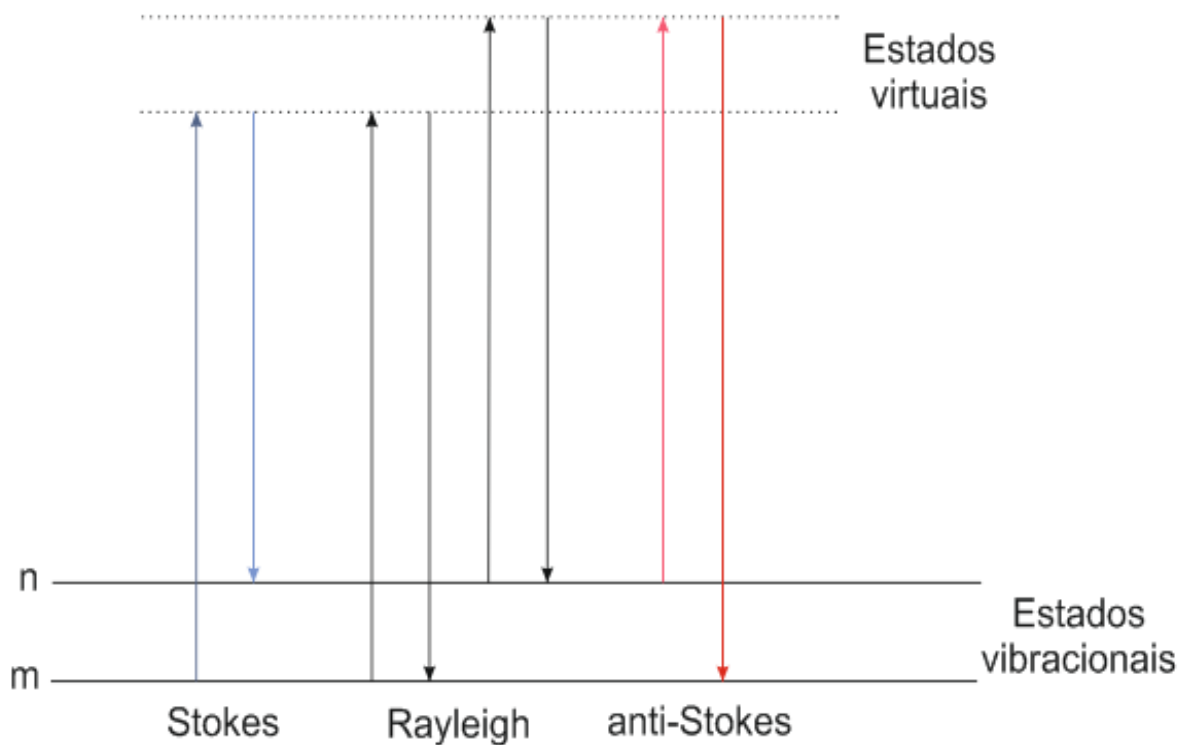


Figura 3.2 – Diagrama de Rayleigh e processos de espalhamento Raman. O estado vibracional de menor energia m é mostrado, acima estão os estados de energia crescentes. Tanto a energia baixa (setas para cima) e da energia dispersa (setas para baixo) têm energias muito maiores do que a energia de vibração, [16].

Este tratamento clássico relativamente simples nos fornece uma imagem qualitativa útil dos mecanismos de espalhamento Rayleigh e Raman. O espalhamento Rayleigh surge a partir da oscilação do dipolo elétrico em ω_0 induzido na molécula pelo campo elétrico da radiação incidente, que oscila a uma frequência angular ω_0 . O

espalhamento Raman surge da oscilação dipolo elétrico em $\omega_0 \pm \omega_k$, que são produzidos quando a oscilação do dipolo elétrico em ω_0 é modulada pela oscilação da molécula na frequência ω_k . O acoplamento necessário entre os movimentos nucleares e do campo elétrico é fornecido pelos elétrons cujos rearranjos com o movimento nuclear impõem uma variação harmônica na polarização.

A teoria clássica a dependência correta da frequência para o espalhamento Rayleigh e para o espalhamento Raman. Também mostra, corretamente, a dependência do tensor espalhamento Rayleigh no tensor polarizabilidade de equilíbrio α_0 , e a previsão da dependência do tensor espalhamento Raman vibracional com a derivada do tensor polarizabilidade α'_k para determinadas situações. No entanto, a teoria clássica tem suas limitações. Por exemplo, não pode ser aplicada a rotações moleculares, pois a teoria clássica não atribui frequência rotacional discreta específica para as moléculas [12].

3.3 Conservação da energia

No processo Raman Stokes a frequência da luz incidente menos a frequência da luz espalhada é igual à frequência de excitação (do fônon). Isto ocorre devido à conservação da energia. Quanticamente, podemos dizer que o fóton incidente de energia $\hbar\omega_i$ subtraído da energia do fóton espalhado $\hbar\omega_s$ é igual à energia do fônon criado $\hbar\omega_q$:

$$\hbar\omega_q = \hbar\omega_i - \hbar\omega_s \quad . \quad (3.7)$$

Para o processo Raman anti-Stokes, a energia do fóton espalhado $\hbar\omega_{AS}$ é maior que a energia do fóton incidente $\hbar\omega_i$. Da diferença entre ambos obtemos a energia do fônon aniquilado $\hbar\omega_q$:

$$\hbar\omega_q = \hbar\omega_{AS} - \hbar\omega_i \quad . \quad (3.8)$$

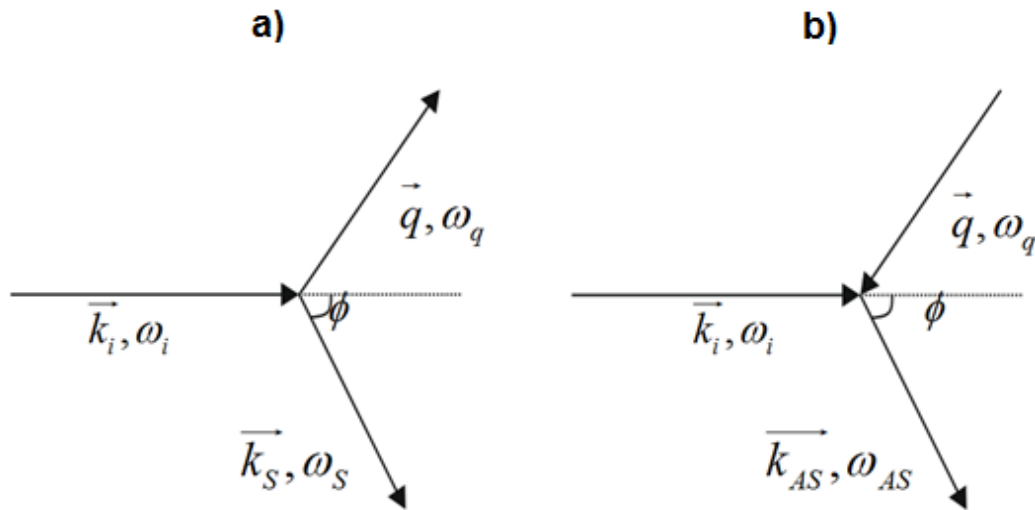


Figura 3.3 Geometria do vetor de onda envolvido nos processos de espalhamento inelástico Stokes (a) e anti-Stokes (b), considerando a conservação do momento.

3.4 Conservação de momento

A conservação de momento para os processos Stokes e anti-Stokes pode-se expressar da forma seguinte:

$$\hbar \vec{k}_s = \hbar \vec{k}_i - \hbar \vec{q}; \quad (3.9)$$

$$\hbar \vec{k}_{AS} = \hbar \vec{k}_i + \hbar \vec{q} . \quad (3.10)$$

No processo Stokes o momento do fóton incidente diminui devido ao momento do fônon, e no processo anti-Stokes o momento do fóton incidente aumenta devido ao momento do fônon.

Na Figura 3.3 fazemos o desenho esquemático mostrando a conservação do momento linear. Da equação (3.9) obtemos a soma vetorial dos momentos com a ajuda da lei dos cossenos:

$$q^2 = k_i^2 + k_s^2 - 2k_i k_s \cos \phi , \quad (3.11)$$

onde ϕ é o ângulo entre a luz incidente e espalhada. Das equações (3.7) e (3.9), temos que módulo do vetor de onda incidente é $|\vec{k}_i| = \omega_i/c$ e o módulo do vetor de onda espalhado é $|\vec{k}_s| = \omega_i - \omega_q/c$, mas $\omega_i \gg \omega_q$. Então, $|\vec{k}_i| = |\vec{k}_s| = \omega_i/c$. Portanto, na equação (3.11) temos:

$$q^2 = 4k_i^2 \sin^2 \phi / 2. \quad (3.12)$$

Para $\phi = \pi$ obtemos o valor máximo de q no caso de retroespalhamento. Então, o maior valor do vetor de onda q que pode participar no espalhamento é:

$$q \approx 2k_i. \quad (3.13)$$

Analisando a equação final, o valor de k_i para a luz na região do visível é $k_i \approx 10^{-7} m^{-1}$. Então, os fônons com vetores de onda entre $0 \leq q < 10^{-7} m^{-1}$ podem participar do processo de espalhamento. Como para os sólidos o parâmetro de rede é da ordem de $10^{-10} m$, o limite da primeira zona de Brillouin é da ordem de $10^{10} m^{-1}$, o que é 1000 vezes maior que o módulo do vetor de onda $\vec{q}$ do fônon observável no espalhamento Raman. A partir da conservação do momentum linear no espalhamento Raman de primeira ordem (que envolve só um fônon) obtemos uma regra de seleção indicando que os fônons de vetores de onda que participam do processo de espalhamento são muito pequenos ($q \approx 0$) próximos à primeira zona de Brillouin.

3.5 Conceção quântica

De acordo com a teoria quântica, a radiação é emitida ou absorvida como resultado do sistema fazer uma transição para baixo ou para cima, entre dois níveis de energias discretos. Uma teoria quântica de processos espectroscópicos deve, por conseguinte, tratar a radiação e a molécula em conjunto, como um sistema completo, e explorar como a energia é transferida entre a radiação e a molécula como um resultado da sua interação.

Em 1963, Loudon [17] apresentou um modelo totalmente quântico para o cálculo de intensidade Raman. As taxas de transição e consequentemente as intensidades são calculadas empregando teoria de perturbação de terceira ordem e tratando o sistema como um todo, composto de fótons, elétrons e fônons. Neste modelo

devemos considerar que o Hamiltoniano do sistema como um todo pode ser decomposto em uma soma de Hamiltonianos:

$$H = H_M + H_R + H_{MR} + H_{ef} , \quad (3.14)$$

onde H_M corresponde ao hamiltoniano do material, H_R é devido à radiação, H_{MR} corresponde à interação radiação-matéria, e H_{ef} é o hamiltoniano de interação elétron-fônon. Este hamiltoniano do sistema pode ser convenientemente reescrito como a soma de duas partes:

$$H = H^o + H' , \quad (3.15)$$

onde

$$H^o = H_M + H_R , \quad (3.16)$$

$$H' = H_{MR} + H_{ef} . \quad (3.17)$$

Se $H' \ll H^o$, pode-se tratar o problema com Teoria de Perturbações dependente do tempo, onde H^o é o hamiltoniano não perturbado, e H' é tratado como a parte perturbada do sistema de estados pelos quais o sistema passa durante uma transição Raman de primeira ordem.

Na Figura 3.4 mostra o diagrama de Feynman associado com o processo Stokes de um fônon. Em cada etapa os estados do Hamiltoniano não perturbado H_o podem ser definidos por kets do tipo $|n_i, n_j, n, \varphi\rangle$, onde n_i, n_j, n e φ são respectivamente o número de fótons incidentes, o número de fótons espalhados, o número de fônons e o estado eletrônico. Assim, os estados $|i\rangle, |a\rangle, |b\rangle$ e $|f\rangle$ e suas respectivas energias podem ser escritos como:

$$|i\rangle = |n_i, 0, n, \psi_o\rangle, E_i = n_i \hbar \omega_i + n \hbar \omega_q + E_e^V,$$

$$|a\rangle = |n_i - 1, 0, n, \psi_a\rangle, E_a = (n_i - 1) \hbar \omega_i + n \hbar \omega_q + E_e^C,$$

$$|b\rangle = |n_i - 1, 0, n \pm 1, \psi_b\rangle, E_b = (n_i - 1) \hbar \omega_i + n \hbar \omega_q + E_e^C,$$

$$|f\rangle = |n_i - 1, 1, n \pm 1, \psi_o\rangle, E_f = (n_i - 1)\hbar\omega_i + \hbar\omega_s + (n \pm 1)\hbar\omega_q + E_e^C, \quad (3.18)$$

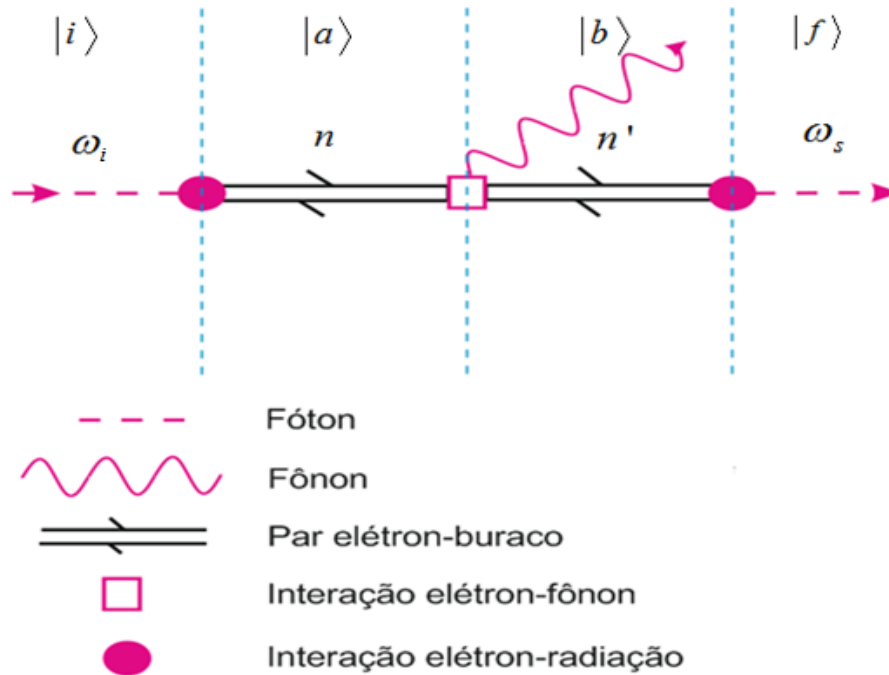


Figura 3.4– Diagrama de Feynman associado com o processo Stokes de um fônon [18].

onde $\hbar\omega_i$ é a energia do fóton incidente, $\hbar\omega_s$ é a energia do fóton espalhado, $\hbar\omega_q$ é a energia do fônon E_e^V representa a energia na banda de valência e E_e^C representa a energia na banda de condução. O sinal (+) corresponde ao processo Stokes (criação de fônons), e o sinal (-) corresponde ao processo anti-Stokes (destruição de fônons).

Os fótons incidentes de frequência ω_i e vetor de onda $\vec{k}_i$ incidem na amostra criando um par elétron-buraco. O elétron neste estado intermediário, ao ser espalhado inelasticamente, cede parte de sua energia para a criação de um fônon ou recebe energia de um fônon aniquilado. O elétron ao se recombinar com o buraco emite radiação correspondente à diferença de energia após a interação com o fônon.

3.5.1 Taxa de transição

A taxa de transição para o processo da Figura 3.4 é dada pela Teoria das Perturbações dependentes do tempo de terceira ordem [19]:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{2\pi}{\hbar^2} \sum_f \left| \sum_{a,b} \frac{\langle f | H_{MR} | b \rangle \langle b | H_{ef} | a \rangle \langle a | H_{MR} | i \rangle}{(E_i - E_a)(E_i - E_b)} \right|^2 \delta(E_i - E_f), \quad (3.19)$$

onde E_i , E_a e E_b são os autovalores do hamiltoniano H_0 e $|i\rangle$, $|a\rangle$ e $|b\rangle$ são os autovetores. Haverá **divergência** para os valores de $E_i = E_a$ e $E_i = E_b$ quando a energia do fóton incidente e a do fóton espalhado forem iguais à diferença da energia entre as bandas de condução e de valência do material. Este fenômeno é denominado efeito Raman ressonante.

A seção eficaz para o processo Raman de um fônon é [19]:

$$\sigma = \left(\frac{\hbar \omega_I}{I_0} \right) \frac{2\pi}{\hbar^2} \sum_f \left| \sum_{a,b} \frac{\langle f | H_{MR} | b \rangle \langle b | H_{ef} | a \rangle \langle a | H_{MR} | i \rangle}{(E_i - E_a)(E_i - E_b)} \right|^2 \delta(E_i - E_f). \quad (3.20)$$

3.6 Espectroscopia Raman em materiais carbonosos

A espectroscopia Raman tem sido largamente utilizada na caracterização de materiais carbonosos. Os trabalhos com esta técnica permitem identificar as diferentes formas mais organizadas como grafite, grafeno, nanotubos e fulerenos, e também estruturas mais desorganizada, como o carbono amorfo, que possui uma combinação de hibridizações sp , sp^2 e sp^3 . Os espectros Raman materiais carbonosos exibem picos característicos na região entre 1000 a 1800 cm^{-1} . Para os materiais do tipo gráfitico, pode-se encontrar as bandas D , G e D' , como mostra a Figura 3.5.

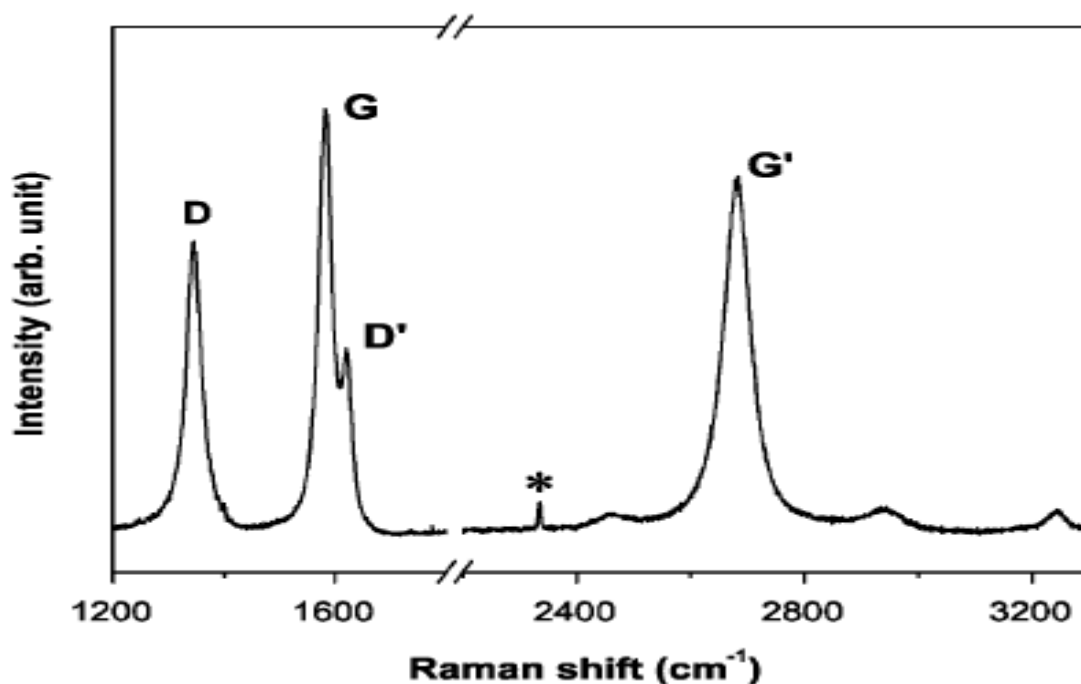


Figura 3.5 – Espectro Raman de uma amostra de nanografite mostrando as principais características das bandas D, G, D' e G', [21].

Para entender a espectroscopia Raman do grafite é importante conhecer sua nomenclatura e atribuições. A Figura 3.6, mostra a primeira zona Brillouin do grafeno e um esquema da dispersão eletrônica representada pelos cones de Dirac. O cone de Dirac é um cone formado pela banda de valência e a banda de condução, que se juntam num único ponto a uma energia conhecida como energia de Fermi.

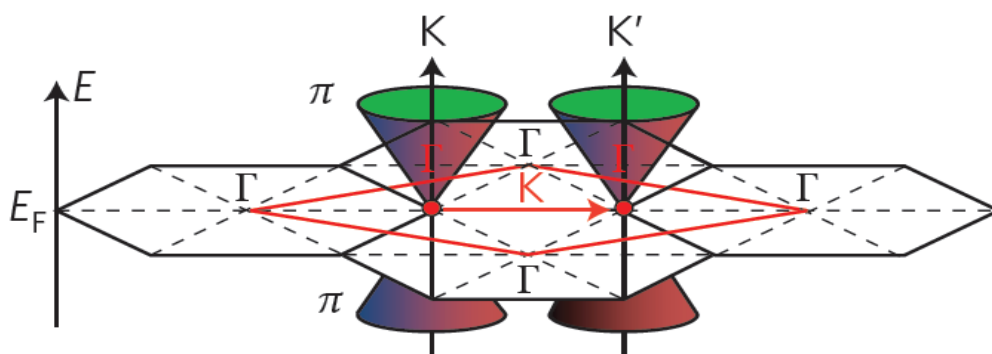


Figura 3.6– Zona de Brillouin eletrônica do grafeno (hexágonos pretos). A primeira zona de Brillouin fônon (rombo vermelho) e esquema de dispersão eletrônica (Cones de Dirac), [20].

A espectroscopia Raman proporciona a mudança na frequência de vibração na molécula quando esta é excitada com uma energia, esta mudança pode ser observada numa dispersão de fônons de grafite (Figura 3.7), onde inclui três ramos acústicos e três ramos óticos. Os modos com movimento fora do plano (ϕTO , ϕTA) são considerados mais suaves que aqueles dentro do plano (LA , TA , TO , LO). Os pontos (Γ , M , K) são pontos da primeira zona de Brillouin do grafite.

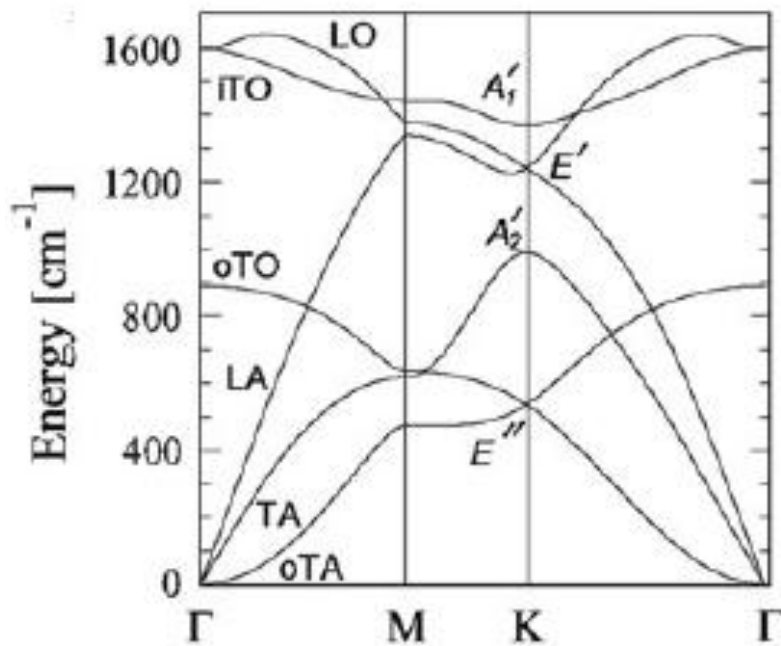


Figura 3.7 - Cálculo da relação de fônons de dispersão de grafite em duas dimensões. LO , iTO , oTO , LA , TA e oTA são os modos do fônon no ponto Γ e A'_1 , E' , A'_2 , e E'' são as representações irredutíveis para modos do fônon no ponto K . Ref. [21]

Agora podemos descrever as principais bandas do espectro Raman de grafite. Em 1969, Tuinstra e Koenig [22] mostraram que o espectro Raman do grafite monocristalino apresenta um único pico centrado em 1575 cm^{-1} , denominado banda G. Tuinstra e Koenig propuseram que a banda G tem origem no modo

vibracional duplamente degenerado $\Gamma_6^+(E_{2g})$, que acontece no cruzamento dos ramos dos fônons iLO e iTO no ponto Γ na primeira zona de Brillouin do grafite, conforme mostra a Figura 3.5. Ferrari et al. [23] destacam que o modo G tem simetria E_{2g} . O mostrado na Figura 3.8.a, envolve o movimento de alongamento de ligações sp^2 no plano dos pares de átomos de C .

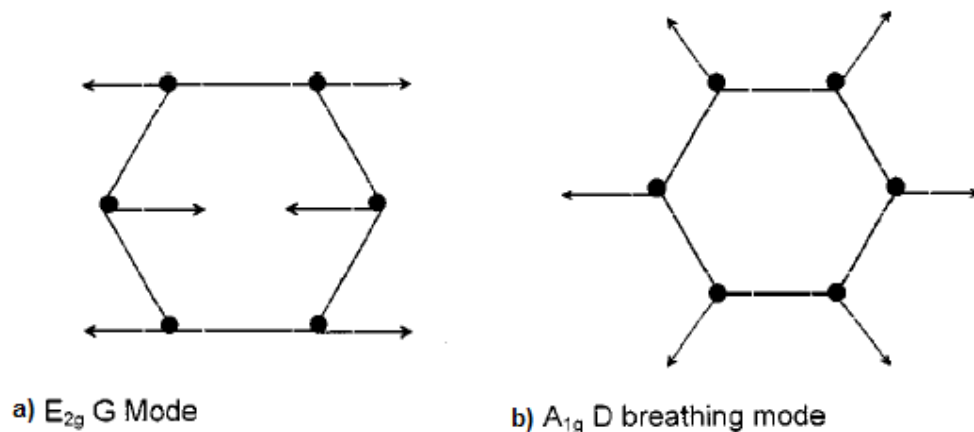


Figura 3.8- Movimentos de carbono nos modos G (a) e (b) D [23].

A presença de um pico adicional centrado em 1350 cm^{-1} foi observada em materiais grafíticos [22], denominado banda D . A origem desta banda é associada com os fônons próximos ao contorno da primeira zona de Brillouin (ponto K). Tuinstra e Koenig mostraram que a banda D é induzida por defeitos que levam à perda da simetria cristalina, ativando este modo de espalhamento Raman de primeira ordem através do relaxamento das regras de conservação do momento. O pico D é um modo de respiração da simetria A_{1g} que envolve fônons perto da zona de contorno K , como mostra a Figura 3.8.b. Este modo é proibido em grafite perfeito e só se torna ativo na presença de desordem. O modo D é dispersivo e varia com a energia de excitação do fóton, mesmo quando o pico G não é dispersivo.

Entretanto, em 2000 Thomsen e Reich [24] propuseram que a banda D é produto de um processo de dupla ressonância, no qual participam um fônon e um defeito. Esta é a explicação atualmente aceita na literatura. Eles descrevem que tanto o elétron quanto o buraco são espalhados das proximidades do ponto K para as proximidades do ponto K' . Na Figura 3.9.(a) processo de ativação é descrito em quatro passos [24,25]: i) Uma excitação laser induz um par elétron-buraco; ii) o espalhamento elétron-fônon com intercâmbio de momento q perto de K ; iii) o

espalhamento elétron-fônon com intercâmbio de momento- q ; *iv*) a recombinação elétron-fônon. A condição é alcançada quando a energia é conservada em todos os processos [24,25]. Este processo explica porque quando a energia do laser aumenta, aumenta o valor do vetor de onda k do elétron excitado e consequentemente do vetor de onda q do fônon.

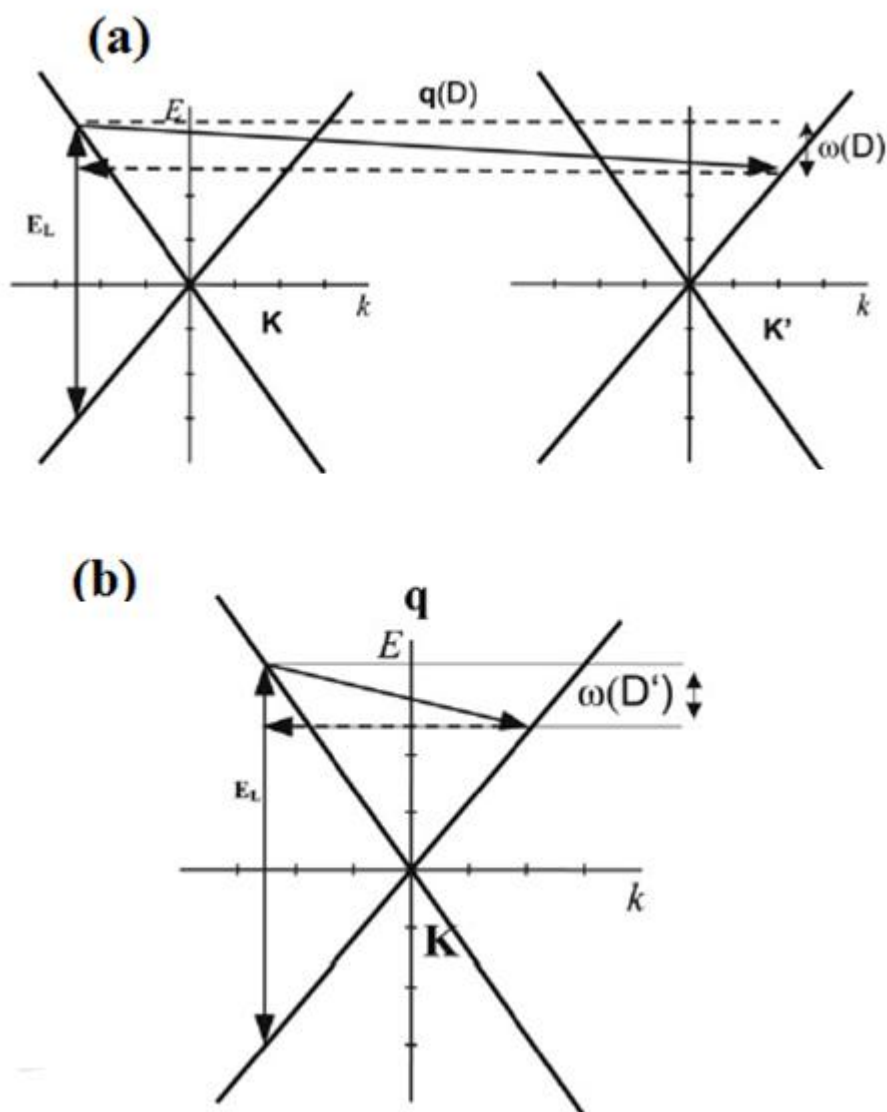


Figura 3.9 - Esquema de dupla ressonância para o pico D (fechado em K) e o pico D' (fechado em Γ). E_L é a energia laser incidente, [25].

Outra característica Raman no grafite pode ser observada na frequência 1620 cm^{-1} . Esta banda é denominada D [26]. A banda D' é também induzida por desordem. A

Figura 3.9.(b) mostra o esquema de dupla ressonância para a banda D' . O processo descreve a ativação de fônons com pequenos valores de q , resultando no pico D' , que pode ser visto ao redor de 1620 cm^{-1} num grafite com defeitos [24,25].

O espectro Raman de segunda ordem de grafite é marcado pela presença de um pico forte centrado em 2667 cm^{-1} , denominado G' por Nemanich e Solin [27]. No entanto Ferrarier et al. [28] denominam a banda G' como $2D$, uma vez que corresponde ao sobretom da banda D . Esta banda é a segunda mais intensa no espectro Raman do grafite.

As bandas descritas acima são observadas no espectro Raman do grafite. Em outros materiais carbonosos como em carbono amorfo só é possível observar as bandas de D e G . Em materiais como grafeno e nanotubos podem ser obtidas mais linhas que são uma combinação das primeiras e uma que é característica dos nanotubos que é RBM (do inglês *radial breathing mode*). Na Figura 3.10 são apresentados espectros Raman de alguns materiais carbonosos típicos.

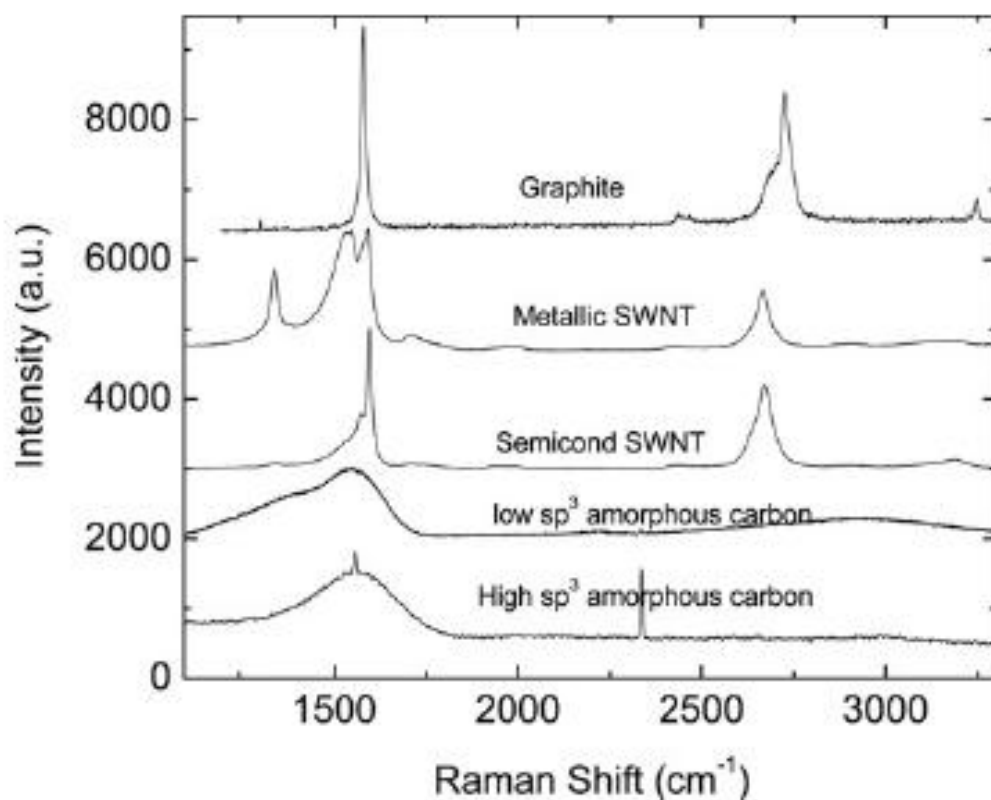


Figura 3.10 - Espectro Raman de grafite, nanotubos metálico e semicondutor, carbonos amorfo de alto e baixo teor de sp^3 , [25].

3.7 Determinação do tamanho de cristalito em materiais carbonosos

A espectroscopia Raman é uma técnica que tem sido usada para determinar o tamanho de cristalito de materiais carbonosos. Em 1970 Tuinstra e Koenig [22] realizaram estudos por espectroscopia Raman e Difração de raios X com diferentes amostras de grafite policristalino com tamanhos de cristalito distintos, e concluíram que a razão entre as intensidades das bandas D e G (I_D e I_G), são inversamente proporcionais ao tamanho de cristalito L_a :

$$\frac{I_D}{I_G} = \frac{C(\lambda)}{L_a}, \quad (3.21)$$

onde $C(\lambda = 515,5 \text{ nm}) = 44 \text{ \AA}$ [22,29]. Esta relação corresponde a uma expressão empírica para determinar L_a . Entretanto, Mernaghet al. [30] mostraram que a razão I_D/I_G depende fortemente da energia laser usada na experiência.

Para o estudo realizado neste trabalho iremos utilizar uma expressão empírica diferente da anterior que é válida para qualquer valor da energia de excitação laser. Esta expressão foi desenvolvida por Cançado et al. [31] em 2006 para materiais carbonosos grafíticos como nanografites. A expressão de Cançado et al. pode ser escrita como:

$$L_a(\text{nm}) = \frac{560}{E_L^4} \left(\frac{I_D}{I_G} \right)^{-1} \quad (3.22)$$

ou:

$$\left(\frac{I_D}{I_G} \right) E_L^4 = 560 \left(\frac{1}{L_a(\text{nm})} \right), \quad (3.23)$$

onde E_L é a energia de excitação laser expressada em (eV) e (I_D e I_G) correspondem a intensidades integradas.

É importante mencionar que as intensidades e consequentemente a razão I_D/I_G podem ser determinadas de formas diferentes na literatura. Alguns autores como Tuinstra e Koenig [22] fazem uso das intensidades tomando as alturas dos picos, enquanto outros como Cançado et al.[31] utilizam as intensidades integradas. Como iremos utilizar a expressão de Cançado et al.[31], nesta dissertação iremos empregar as áreas integradas dos espectros das bandas D e G para calcularmos L_a .

Para obtermos as intensidades integradas, precisamos fazer uso de alguma função que permita realizar um ajuste adequado. Entre as funções temos: Gaussianas [32], Lorentzianas [31], Pseudo-Voigt [33], Breit-Wigner-Fano [34] e também uma combinação delas [23,35]. Antecipando, podemos informar que as funções mais adequadas para a análise em nosso caso foram as funções Lorentzianas pois forneceram um melhor ajuste para todos os espectros obtidos.

CAPÍTULO 4

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Tratamentos térmicos das amostras de endocarpo de babaçu

As amostras do endocarpo de babaçu carbonizadas utilizadas neste trabalho foram produzidas na Tese de Doutorado de F. G. Emmerich [1]. As amostras com temperatura de tratamento térmico (TTT) menor que 1100 °C foram tratadas termicamente em vácuo com uma taxa de aquecimento de 2 °C/min num forno elétrico. O tempo de permanência (residência) da temperatura final foi tal que a área abaixo da curva temperatura versus tempo foi constante (igual a 3×10^5 °C.min). Isto impede carbonizações incompletas. As amostras com TTT maiores que 1100 °C sofreram um tratamento prévio até 1000 °C, usando a mesma rotina. Em seguida, utilizou-se um forno o vácuo com um elemento resistivo de grafite, com uma taxa de aquecimento de 60 °C/min e um tempo de permanência na temperatura final de 5 minutos. Maiores detalhes sobre os tratamentos térmicos são encontrados nas referências [1,40].

4.2 O espectrômetro Raman

As medidas de espalhamento Raman foram realizadas utilizando um microscópio Raman confocal Witec (sistema alpha 300), localizado nas instalações do laboratório de LabPetro / UFES. Este sistema combina um microscópio confocal extremamente sensível com um sistema de espectroscopia de alta taxa de transferência, com uma grande sensibilidade química. Uma combinação eficiente de componentes ópticos, tais como filtros, objetivas e lentes usadas em conjunto com os detectores sensíveis disponíveis fornecem uma grande resolução espacial e espectral[36].

Como mostra a Figura 4.1, o equipamento tem um controlador digital (alphacontrol) que faz a varredura na amostra. O microscópio conta com três lentes (20x, 50x e 100x) que trabalham a uma distância de 3,8 mm; 0,48 mm e 0,26 mm, com N.A (abertura numérica) de 0,4, 0,8 e 0,9; respectivamente. O equipamento conta com uma câmera CCD, (do inglês: *charge-coupled device*), que é

resfriada termoelectricamente. O microscópio possui dois acopladores laser Raman de 532 *nm* (Nd: YAG) com luz de cor verde, e outro de 633 *nm* (Hélio-Neônio) de cor vermelha. Uma das ferramentas principais deste equipamento é um sistema de vídeo que permite fazer imagens de zonas específicas da amostra estudada. Todos os dados coletados são processados por um computador com software da Witec. A análise dos espectros é feita com software Origin Pro 8.5.

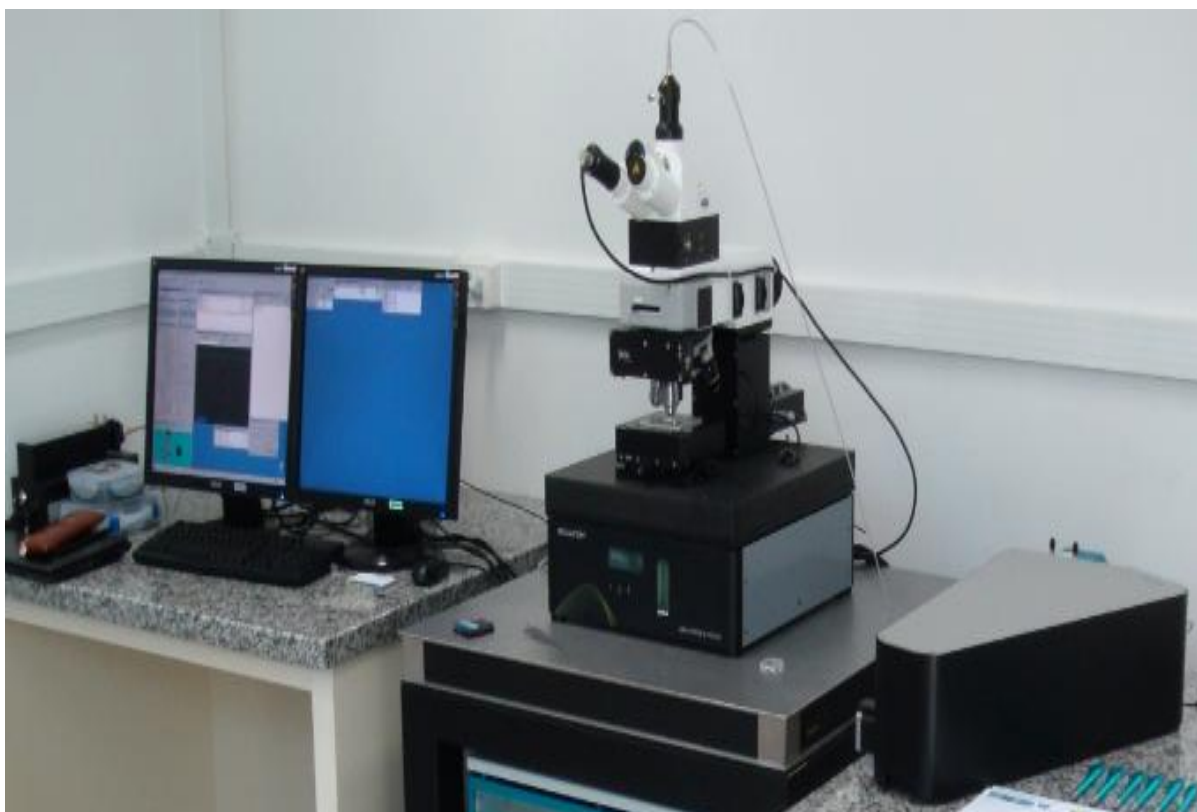


Figura 4.1– Imagem do Espectrômetro Raman Lab-Petro UFES.

Na Figura 4.2 é feita uma breve descrição dos componentes do microscópio Raman.

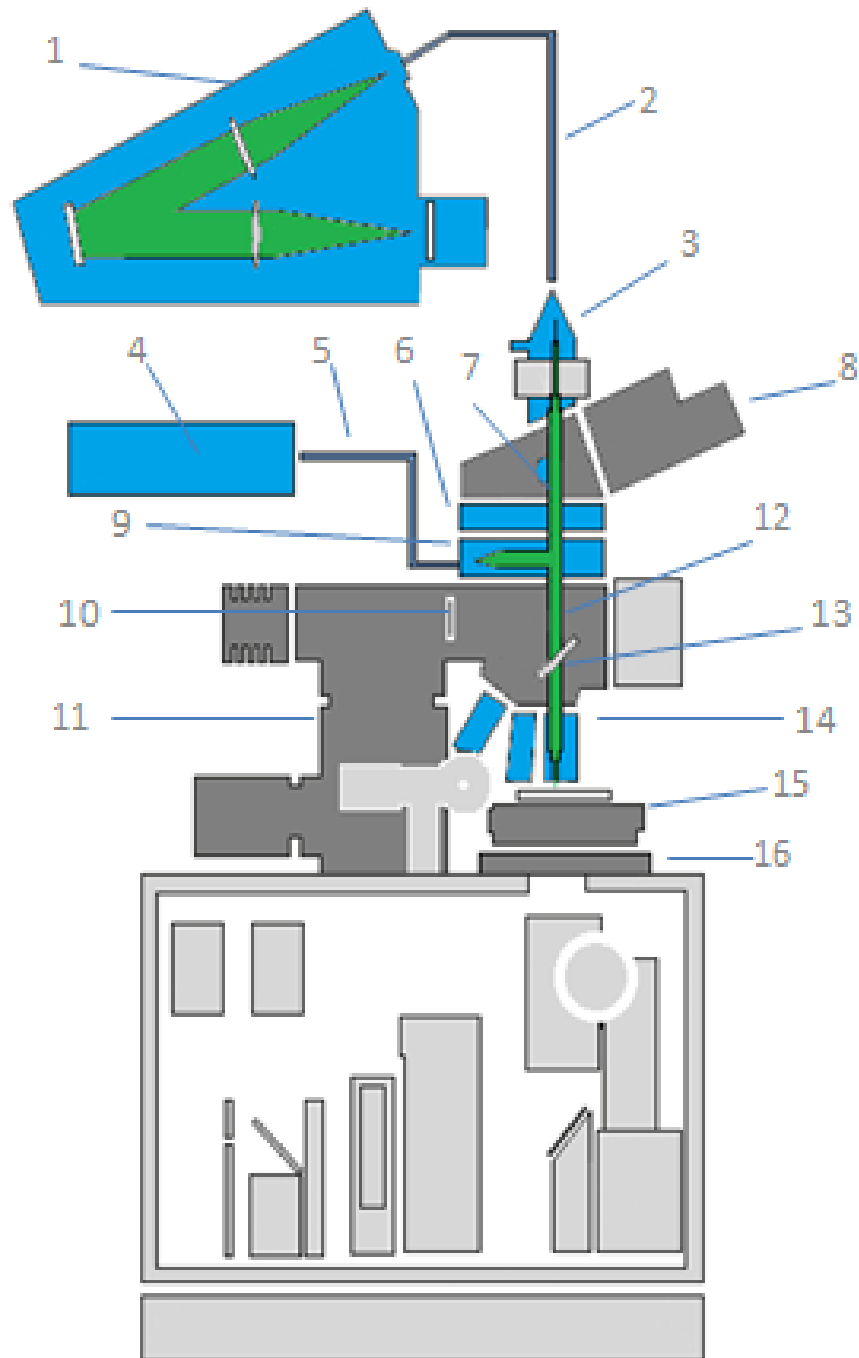


Figura 4.2 – Ilustração esquemática do microscópio Raman. 1- Espectrômetro; 2- Fibras ópticas multi-modo; 3- Saída da unidade de acoplamento de fibra óptica; 4- Laser; 5- Fibra óptica mono-modo; 6- Filtro da unidade deslizante; 7- Pushrod; 8- Tubo ocular binocular com câmera; 9- Entrada da unidade de acoplamento óptico laser; 10- Fonte de iluminação; 11- Estágio do microscópio com motor de passo Z; 12- Refletor deslizante; 13- Turret objetivo; 14-Turret objetivo com os objetivos; 15- Etapa de digitalizar;16- Posicionador XY [36].

4.3 Medições de Espectroscopia Raman

Para calibrar o equipamento antes do experimento foi usada uma amostra padrão de silício cujo sinal Raman é maior que o sinal Rayleigh. Todas as experiências foram feitas à temperatura ambiente (20 °C). A amostra é colocada na base do microscópio. A seguir, deve-se focalizar a região a ser estudada. Depois, faz-se a luz do laser incidir na amostra. A luz é retroespalhada, sendo enviada para o espectrômetro. O sistema envia o sinal para o computador que mostra a imagem do espectro. A imagem projetada no computador é a do sinal Stokes.

O sistema também permite fazer imagens das diferentes regiões do espectro Raman. Este processo permite visualizar outras linhas que não foram detectadas no início. Para isto se ilumina a amostra com a fonte laser e obtém-se o espectro Raman, deste espectro selecionamos as possíveis regiões a detectar outras linhas diferentes às iniciais. Destas regiões o sistema mapeia uma imagem a qual gera seu próprio espectro Raman onde é possível encontrar um espectro diferente ao inicial. O tempo de iluminação utilizado para mapear cada região foi de 8,5 minutos para cada amostra. A lente utilizada foi de $\times 20$ e os feixes de excitação luminosa foram o laser de (Nd:YAG) 532 nm (2,33 eV) e o laser de (Hélio-Neônio) 633 nm (1,96 eV).

CAPÍTULO 5

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Os espectros Raman

As amostras de endocarpo de babaçu carbonizadas com temperatura de tratamento térmico (TTT) de 800 a 2200 °C foram as que forneceram maior informação quantitativa na pesquisa. As amostras com TTT menores que 800 °C também para mostrar como os espectros Raman evoluem até chegar a TTT de 800 °C.

Na Figura 5.1 são mostrados os espectros Raman das amostras tratadas a temperaturas de 200, 400 e 650 °C. A fonte de excitação laser foi a de 532 nm. Estas amostras possuem quantidades muito maiores de hidrogênio e oxigênio que as amostras com $TTT \geq 800$ °C. O espectro Raman da amostra com TTT de 200 °C apresenta intensidade muito baixa, isto ocorre porque a amostra ainda não foi carbonizada completamente; o ruído presente no espectro é devido à parte biológica ainda presente.

As amostras com TTT de 400 e 650 °C apresentam um incremento na intensidade dos espectros Raman. Em amostras deste tipo a desordem é alta, e o material apresenta ligações sp^3 . Nos materiais carbonosos a presença de ligações sp^3 favorece a desordem estrutural.

As Figuras 5.2 e 5.3 mostram os espectros Raman para as amostras com TTT entre 800 a 1400 °C excitadas com as fontes lasers de 532 nm e 633 nm, respectivamente.

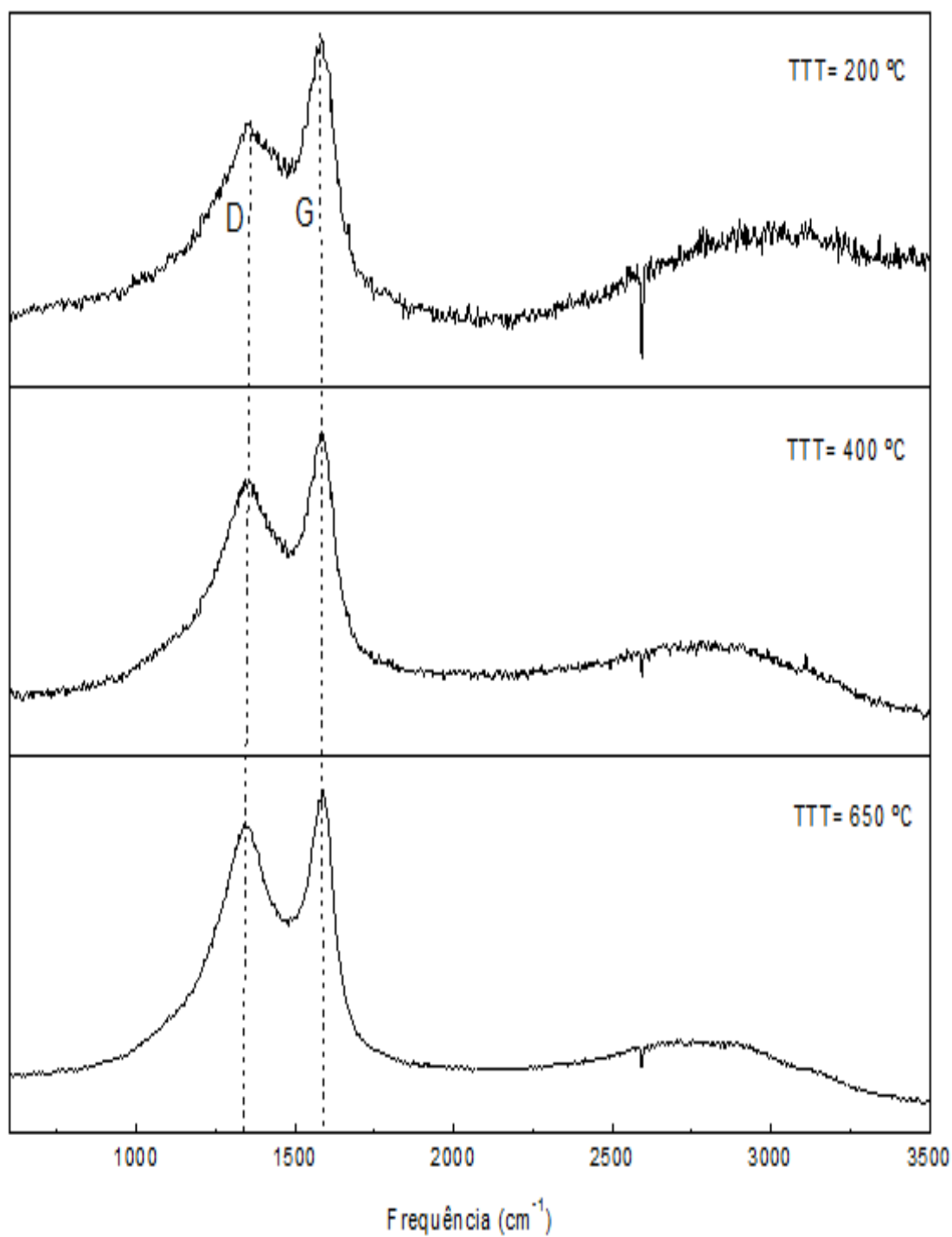


Figura 5.1- Espectros Raman do endocarpo de babaçu carbonizado com TTT de 200, 400 e 650 $^{\circ}\text{C}$ excitadas com a fonte laser de 532 nm.

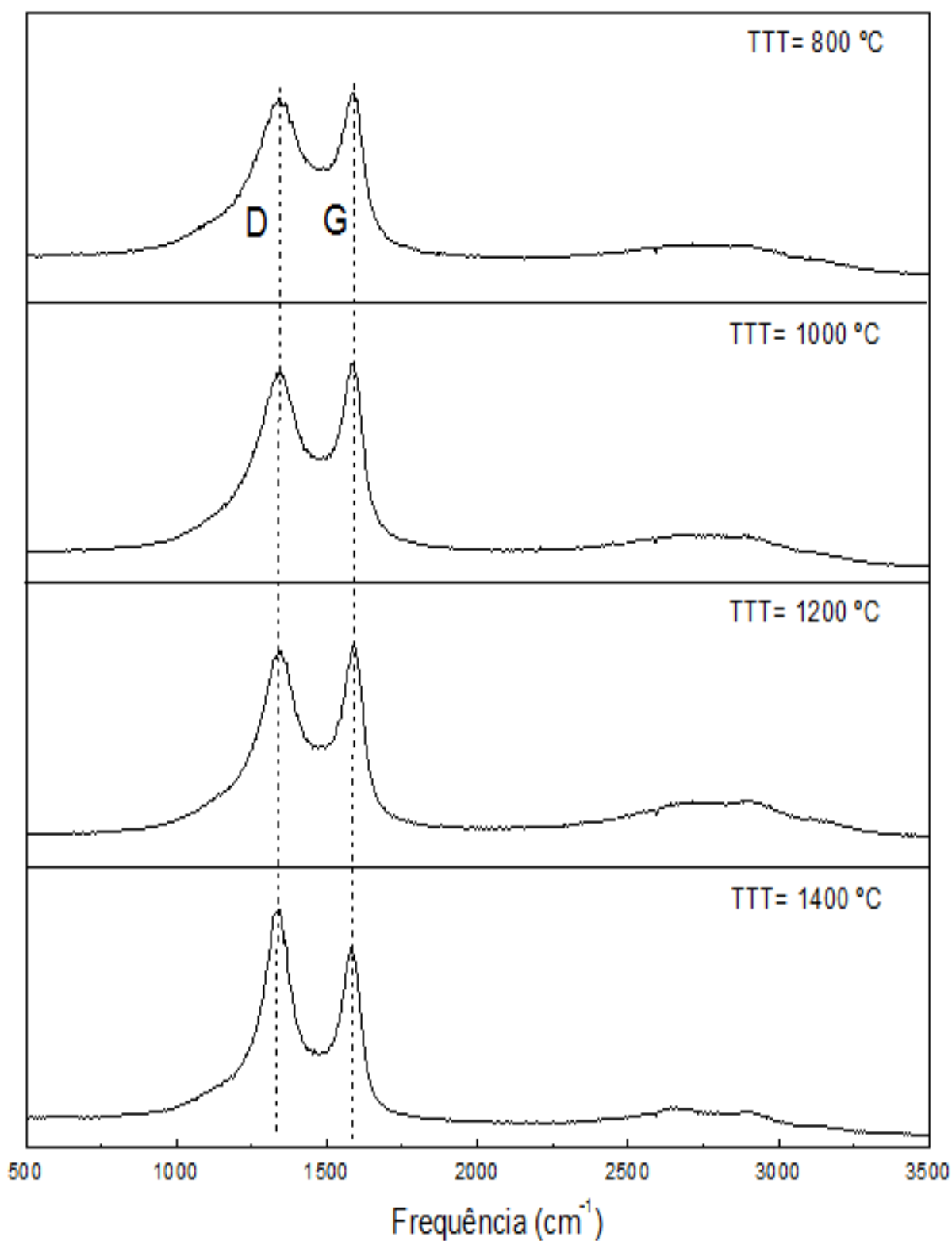


Figura 5.2- Espectros Raman do endocarpo de babaçu com temperaturas de tratamento térmico de 800 a 1400 °C, para a fonte de excitação de 532 nm.

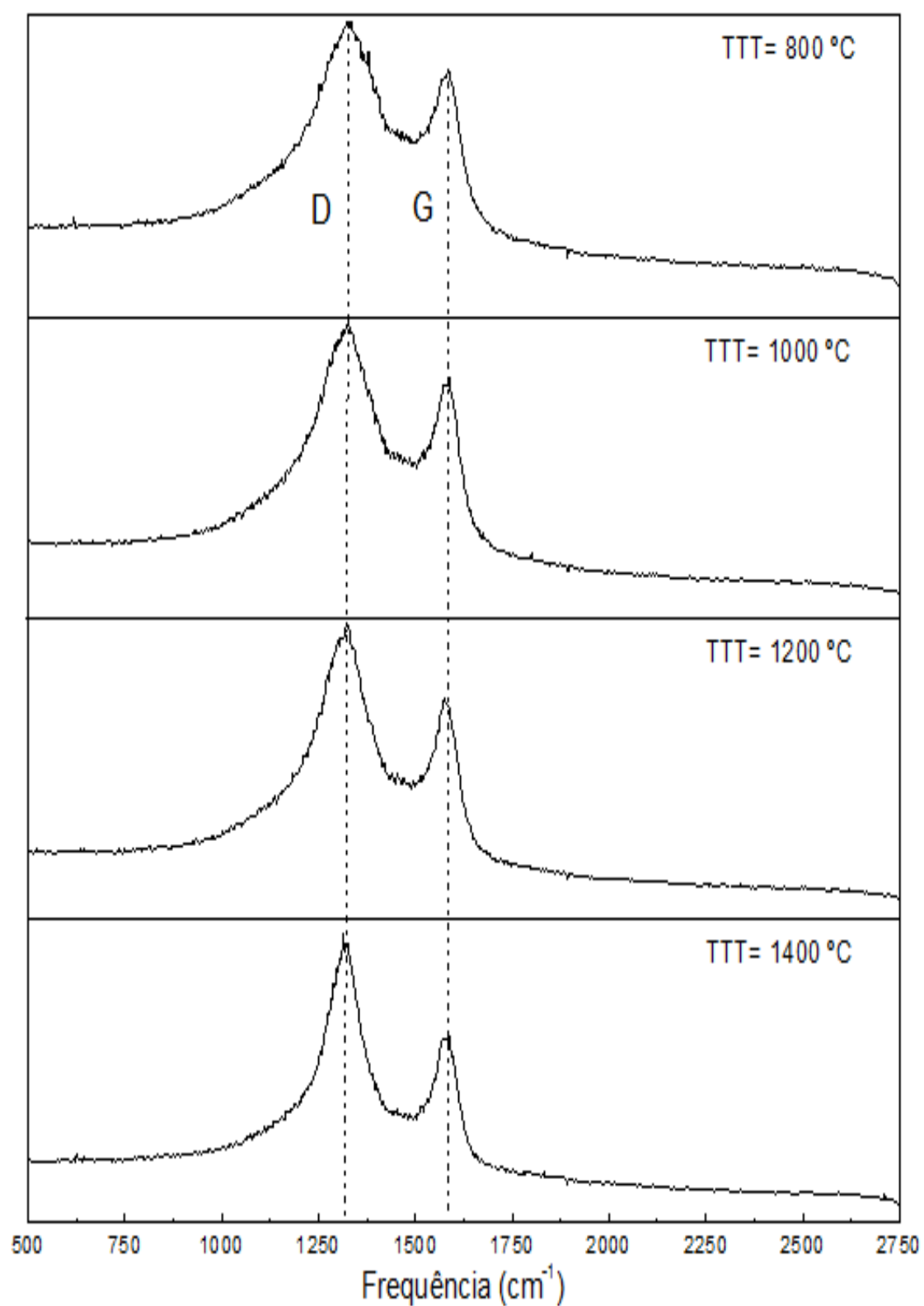


Figura 5.3 - Espectros Raman do endocarpo de babaçu com temperaturas de tratamento térmico de 800 a 1400 °C, para a fonte de excitação de 633 nm.

Pode-se observar a presença das bandas *D* e *G* características dos materiais carbonosos entre as frequências de 1000 e 1800 cm^{-1} . Adicionalmente, para o conjunto as amostras excitadas com a fonte laser de 532 nm (Figura 5.2) nas frequências entre 2500 a 3000 cm^{-1} pode-se perceber uma banda alargada (ou “ombro”) muito fraca. Esta banda tem relação com o processo de carbonização da amostra.

Na Figura 5.4 são fornecidos os espectros Raman das amostras com TTT entre 1600 a 2200 °C. Além da presença das bandas *D* e *G*, pode-se notar que a banda alargada fraca observada na Figura 5.2 tende a crescer e formar a denominada banda *G'*, que analisaremos com mais detalhes à frente. Nas Figuras 5.4 e 5.5 a amostra com TTT de 2000 °C temos também um pico na frequência em torno de 750 cm^{-1} que está relacionado ao carvão de silício [37], que será discutido na seção 5.4.

Vamos agora realizar um estudo individual para o espectro Raman da amostra com TTT de 2200 °C devido à maior definição e intensidade das linhas contidas. O espectro é mostrado na Figura 5.6. Em $\sim 1338 \text{ cm}^{-1}$ temos a banda *D*, na frequência de $\sim 1574 \text{ cm}^{-1}$ temos a banda *G*. Na frequência de $\sim 1610 \text{ cm}^{-1}$ está a denominada banda *D'*, que é outra banda induzida por desordem. Tsuet al. [26], observou a banda *D'* no estudo de grafite policristalino. Para a frequência de $\sim 1089 \text{ cm}^{-1}$ observamos um pico que provavelmente este associado com contribuições de regiões perto do ponto *K* da primeira zona de Brillouin [38]. Todos os picos até agora são espectros Raman de primeira ordem. A seguir descreveremos os espectros Raman de segunda ordem, que tem relação direta com os espectros de primeira ordem.

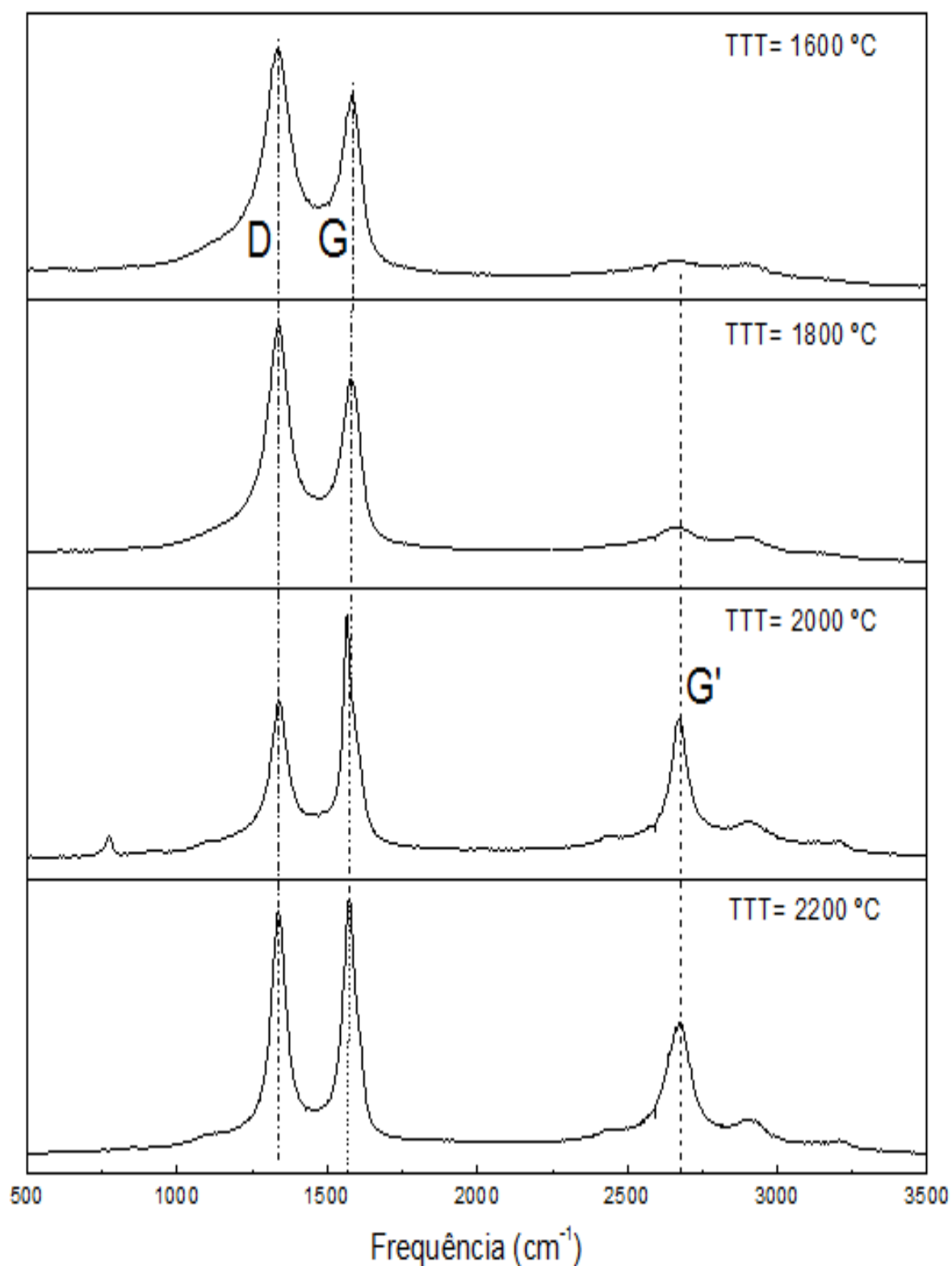


Figura 5.4 - Espectros Raman do endocarpo de babaçu com temperaturas de tratamento térmico de 1600 a 2200 °C, para a fonte de excitação de 532 nm.

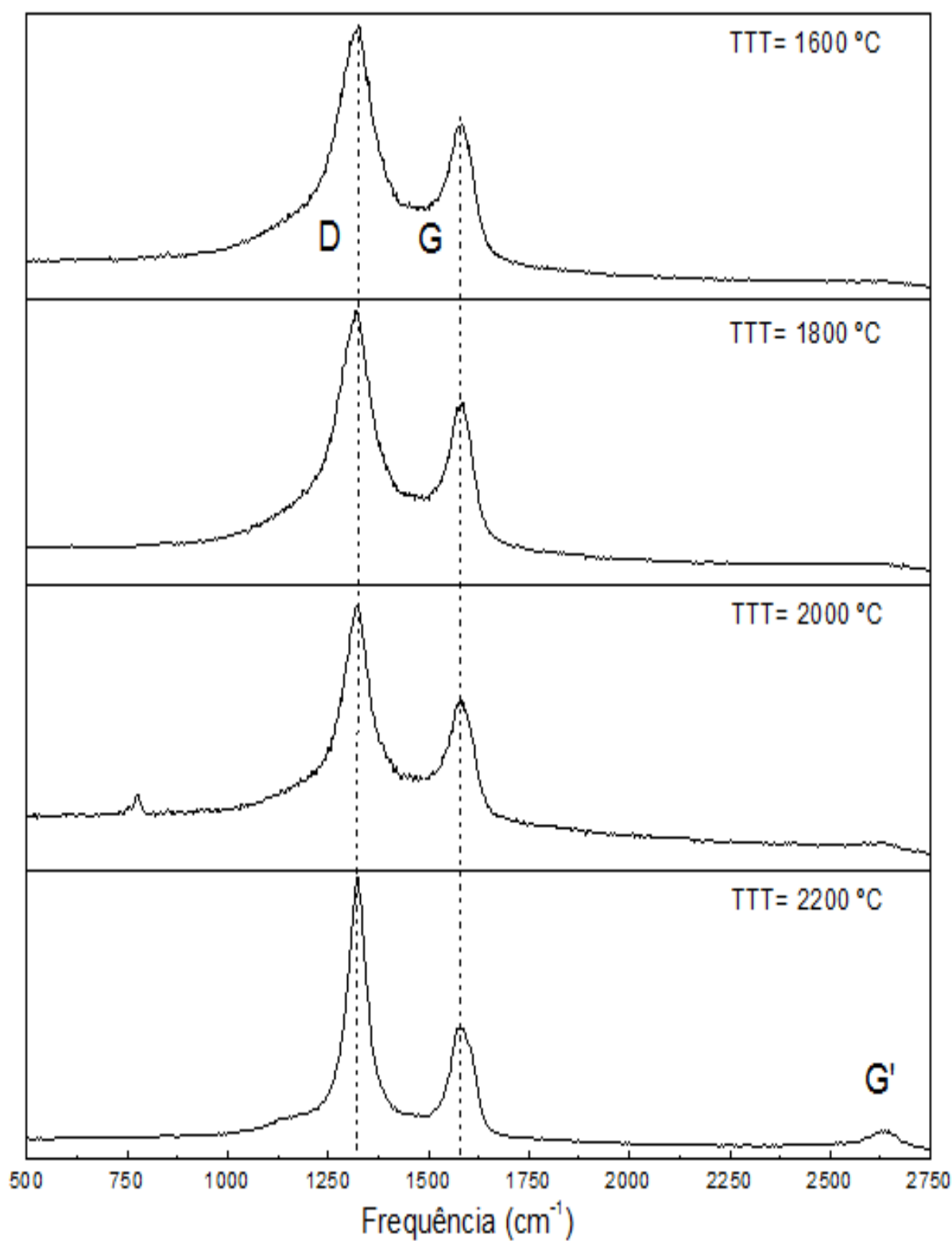


Figura 5.5 - Espectros Raman do endocarpo de babaçu com temperaturas de tratamento térmico de 1600 a 2200 °C, para a fonte de excitação de 633 nm.

O pico na frequência de $\sim 2673 \text{ cm}^{-1}$ corresponde à denominada banda G' , informada primeiro por Nemanichet al. [26]. A banda G' não tem relação com a banda G , por isso Ferrarier et al. [28] a denominam de $2D$, pois a banda G' é um sobretom da banda D . No entanto ela não depende da desordem na rede para existir como é verificado no caso dos HOPG (do inglês *highly oriented pyrolytic graphite*) ou grafite monocristal, cujos espectros Raman mostram a presença das bandas G e G' ($2D$), mas não da banda D [22,39].

A linha situada na frequência de $\sim 2911 \text{ cm}^{-1}$ é a banda denominada ($D+G$), devido ao fato de que é uma combinação das bandas D e G . Em $\sim 3214 \text{ cm}^{-1}$ temos a banda $2D'$ [40], que é a segunda ordem do pico D' . Os picos $2D$ e $2D'$ têm origem no processo de espalhamento Raman onde a conservação de momento é cumprida. Por último encontramos a linha localizada em $\sim 2441 \text{ cm}^{-1}$ que Tan et al [38] denominaram $D+T$, pois é o resultado da soma das frequências de D e T , onde T é o pequeno pico com frequência $\sim 1089 \text{ cm}^{-1}$. Este pico é atribuído às características da densidade de estados [38].

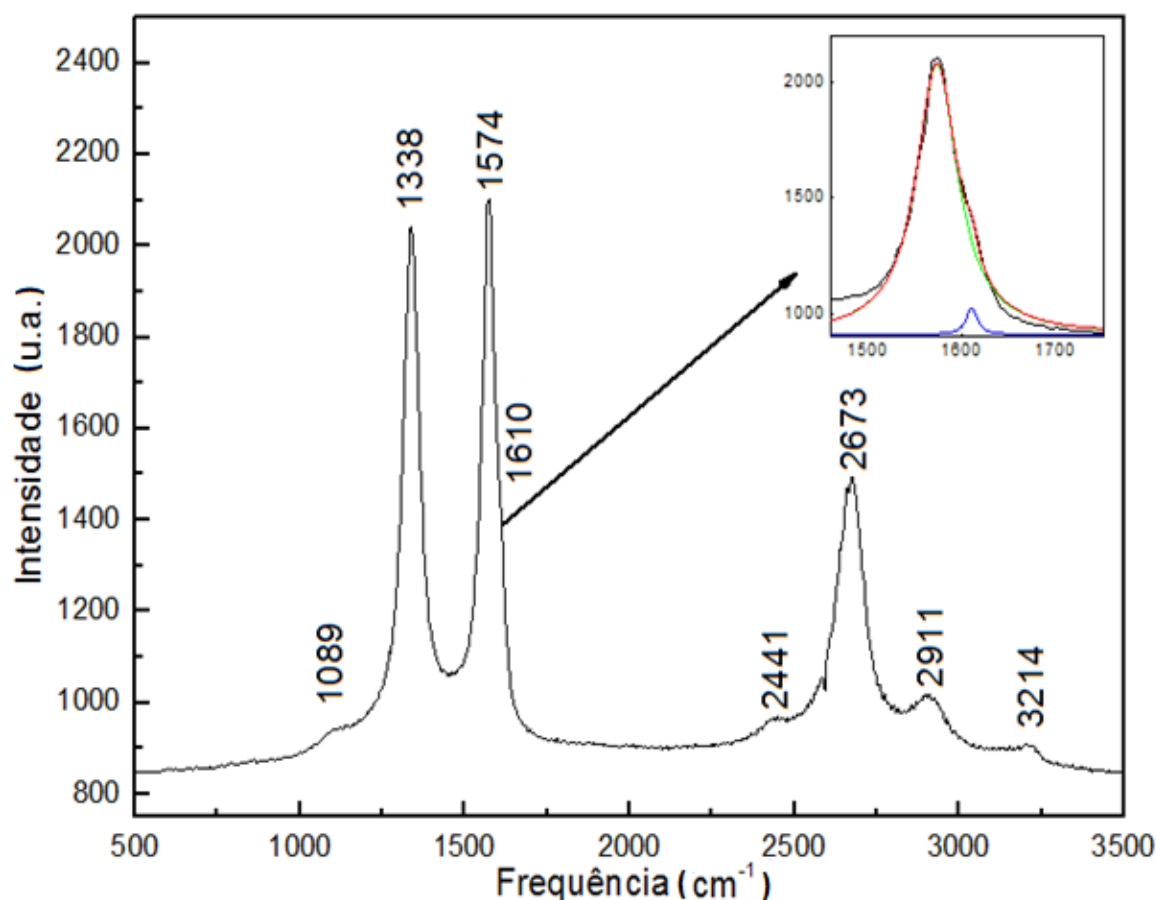


Figura 5.6- Espectro Raman do endocarpo de babaçu com TTT de 2200 °C excitada com a fonte laser de 532 nm. O quadro de acima mostra o ajuste feito para detectar a linha na frequência de 1610 cm^{-1} .

5.2 Determinação do tamanho L_a de cristalito

Conforme discutido na seção 3.7, para obtermos as intensidades integradas e determinar L_a precisamos fazer uso de alguma função que permita realizar um ajuste adequado. As funções mais adequadas e que forneceram um melhor ajuste para todos os espectros por nós obtidos foram as funções Lorentzianas. Na Figura 5.7, temos o espectro Raman do endocarpo de babaçu com TTT de 1600 °C, excitado com a fonte laser de 532 nm (2.33 eV) e analisada com as funções Lorentzianas. Os dados dos espectros Raman das amostras foram coletados no intervalo entre 1000 a 2000 cm^{-1} .

As medidas do tamanho L_a de cristalito foram obtidas por Freitas et al. [8], através da técnica de difração de raios X. As amostras com TTT de 200, 400 e 650 não foram incluídas nos cálculos do tamanho de cristalito porque seu teor de oxigênio é relativamente alto, as linhas são muito largas e as incertezas experimentais são muito altas.

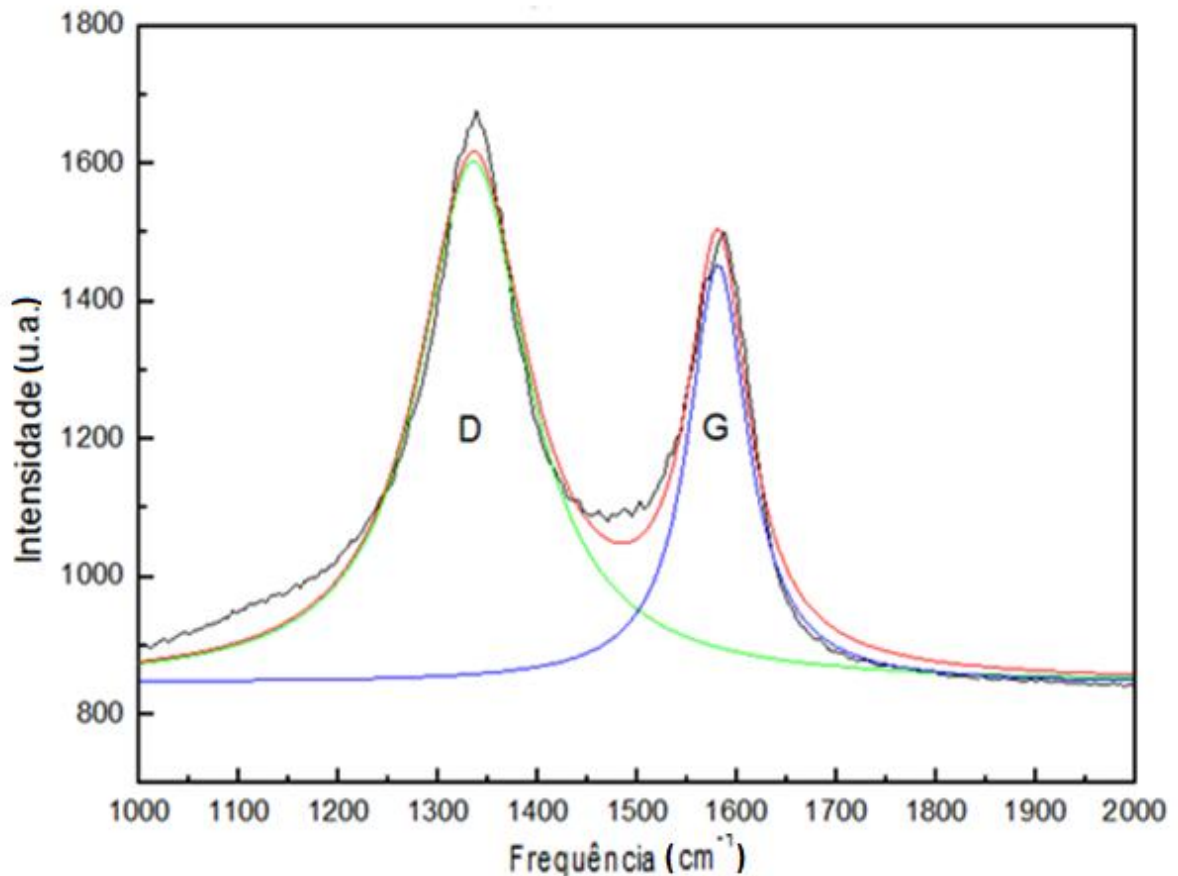


Figura 5.7– Exemplo do procedimento do ajuste das Lorentzianas, na amostra do endocarpo de babaçu carbonizado com TTT 1600 °C e excitação laser de 532 nm.

As áreas integradas das bandas D e G do espectro Raman de cada amostra foram coletados a partir da integração das funções Lorentzianas. Na Figura 5.8 fornecemos o gráfico da relação das intensidades integradas I_D/I_G em função do inverso do tamanho de cristalito $1/L_a$, para as amostras com TTT entre 800 até 2200 °C excitadas com duas fontes de laser os pontos aproximam-se a diferentes linhas retas para cada valor de energia usado. Isto muda quando a relação I_D/I_G é

multiplicada pela energia elevada à quarta potência (E_L^4), como é sugerido no trabalho de Cançado et al. [31], isto é observado na Figura 5.9, onde todos os pontos aproximam-se de uma mesma linha reta.

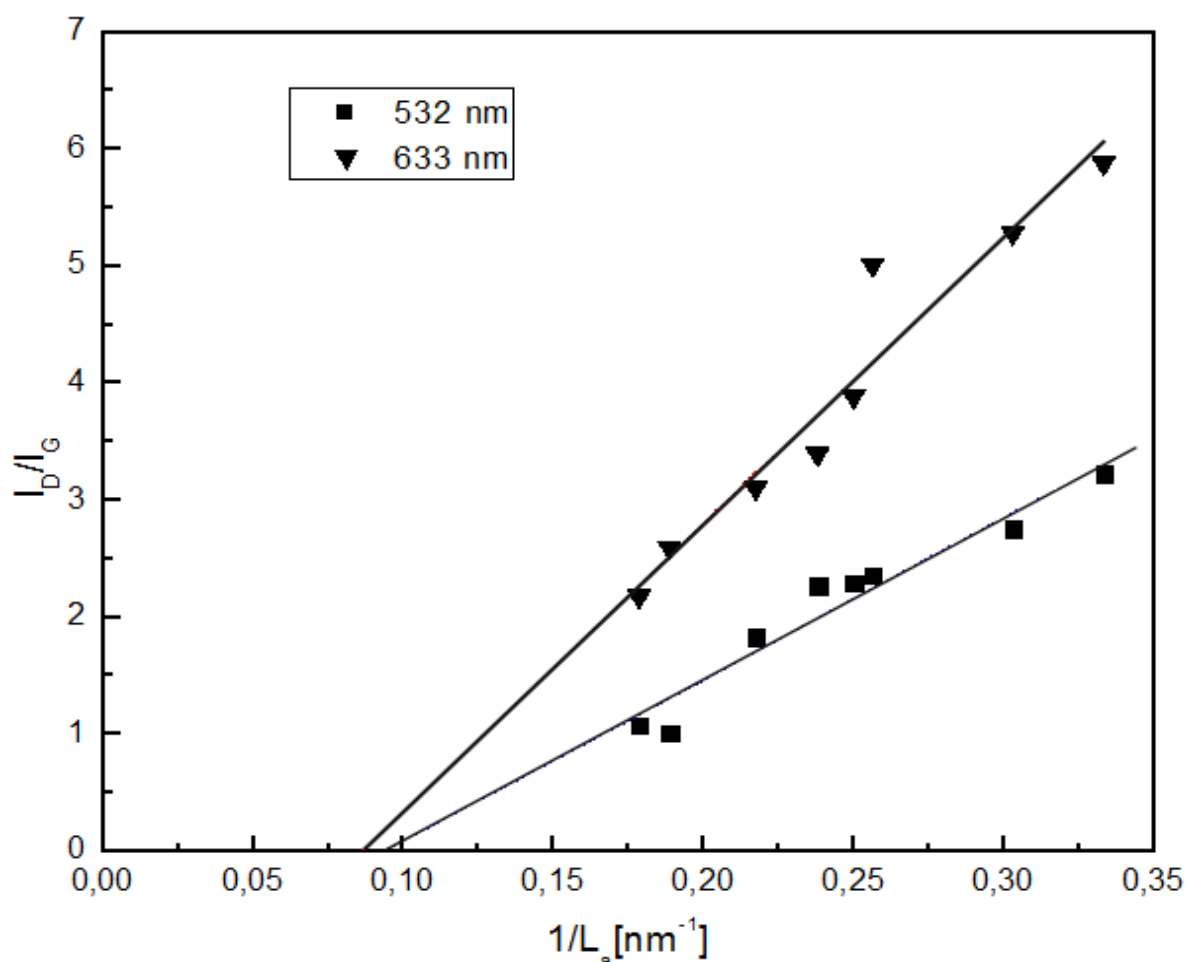


Figura 5.8 – Relação das intensidades integradas das bandas *D* e *G* (I_D/I_G) em função de $1/L_a$ para todos os espectros com duas energias diferentes de excitação laser.

Entretanto, a linha reta (de cor preta contínua) que apresenta o melhor coeficiente de correlação ($R^2=0,920$) não passa pela origem. A linha reta tracejada (de cor azul) que passa pela origem obedecendo a equação 3.23 de Cançado et al. [31] (válida para nanografites) tem um coeficiente de correlação mais baixo ($R^2=0,799$). Convém também observar que a reta de melhor ajuste aos dados (cor preta contínua) apresenta um coeficiente angular mais próximo ao do observado em nanografites

(560 nm(eV)^4) do que a reta que passa pela origem. Também, o ponto P que a reta preta contínua corta o eixo dos x ($1/L_a = 0,0907 \text{ nm}^{-1}$), que corresponde a $(I_D/I_G) E_L^4 = 0$, tem um significado físico mais correto que a origem ($1/L_a = 0$). Enquanto o ponto P corresponde a um valor de L_a máximo igual a 11 nm, a origem corresponde a valores de L_a muito maiores, tendendo ao tamanho macroscópico da amostra (matematicamente L_a tendendo a infinito), o que é incompatível para um material não-grafitizável como o endocarpo de babaçu tratado termicamente. Portanto, estes resultados indicam que para materiais carbonosos não-grafíticos como o endocarpo de babaçu tratado termicamente a equação 3.23 $(I_D/I_G) E_L^4$ em função de $1/L_a$ obtida do trabalho de Cançado et al. [31]) requer a adição de um termo constante (de um coeficiente linear) negativo diferente de zero.

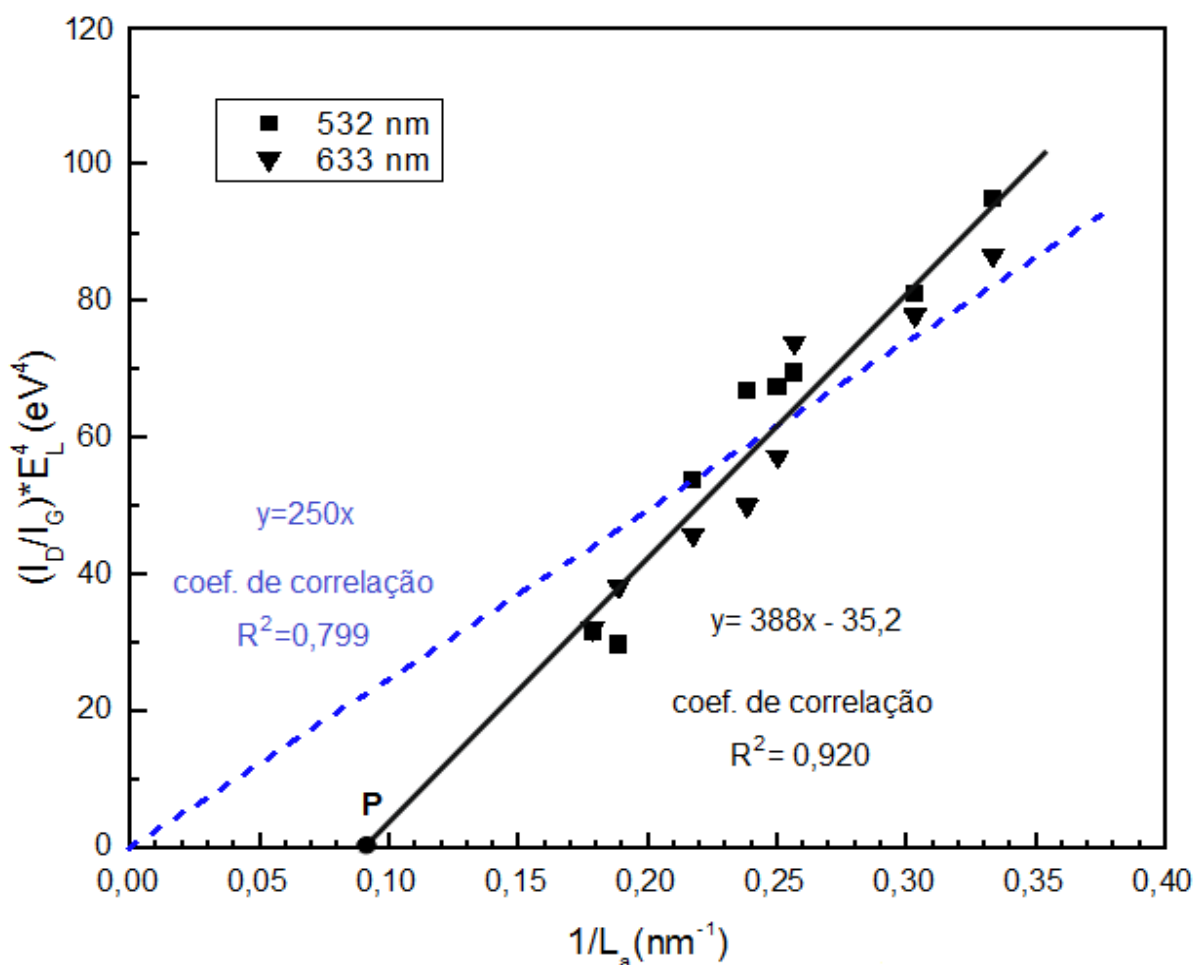


Figura 5.9– $(I_D/I_G) E_L^4$ em função de $1/L_a$ para o endocarpo de babaçu tratado termicamente entre 800 e 2200 °C.

Da Figura 5.9 obtemos os dados necessários para obter a equação (5.1) e poder deduzir o tamanho de cristalito das amostras do endocarpo de babaçu carbonizado. A equação fica da forma seguinte:

$$L_a(nm) = \frac{a}{E_L^4(I_D/I_G) + |b|}, \quad (5.1)$$

onde: E_L^4 é a energia de excitação laser expressa em $(eV)^4$, a é o coeficiente angular da reta de $(I_D/I_G) E_L^4$ em função de $1/L_a$, que é igual a $388 \pm 31 \text{ nm}(eV)^4$, e b é o coeficiente linear da mesma reta, que é igual a $-35,2 \pm 7,6 (eV)^4$. Na Tabela 5.1 temos os dados obtidos do cálculo do tamanho de cristalito por espectroscopia Raman comparada com os dados de Difração de raios X.

Tabela 5.1 Comparação do tamanho de cristalito L_a obtidos por Espectroscopia Raman e por Difração de raios X (XRD).

TTT	L_a - XRD	L_a - Raman ($E_L = 1.96 \text{ eV}$)	L_a - Raman ($E_L = 2,33 \text{ eV}$)
(°C)	(nm)	(nm)	(nm)
800	3,0	3,2	3,0
1000	3,3	3,4	3,3
1200	3,9	3,5	3,7
1400	4,0	4,2	3,8
1600	4,2	4,5	3,8
1800	4,6	4,8	4,3
2000	5,3	5,3	5,9
2200	5,6	5,8	5,8

5.3 Dispersão e carbonização do endocarpo de babaçu carbonizado

O endocarpo de babaçu carbonizado pode ser classificado como um material carbonoso não-grafitizável, que além de sítios sp^2 , também apresenta sítios sp^3 como outros materiais carbonosos que apresentam desordem. Os sítios sp^3 têm só estados σ , no entanto os sítios sp^2 possuem σ e π . As ligações σ e π têm um comportamento diferente [23].

Com o aumento da TTT os sítios sp^3 diminuem progressivamente passando a ser do tipo sp^2 , aumentando o número de ligações tipo π . Os elétrons (e buracos) tipo π são os que proporcionam a condução nos planos tipo grafeno. A Figura 5.10 mostra que a resistividade elétrica cai exponencialmente com o aumento da temperatura de tratamento térmico. O processo de condução eletrônica ocorre nesta estrutura com a participação dos microcristalitos [41]. Este comportamento da resistividade elétrica está relacionado diretamente com o processo de carbonização que sofre o material, e pode ser aqui evidenciado com a espectroscopia Raman pela evolução das bandas D e G analisando os valores das larguras a meia altura destas bandas.

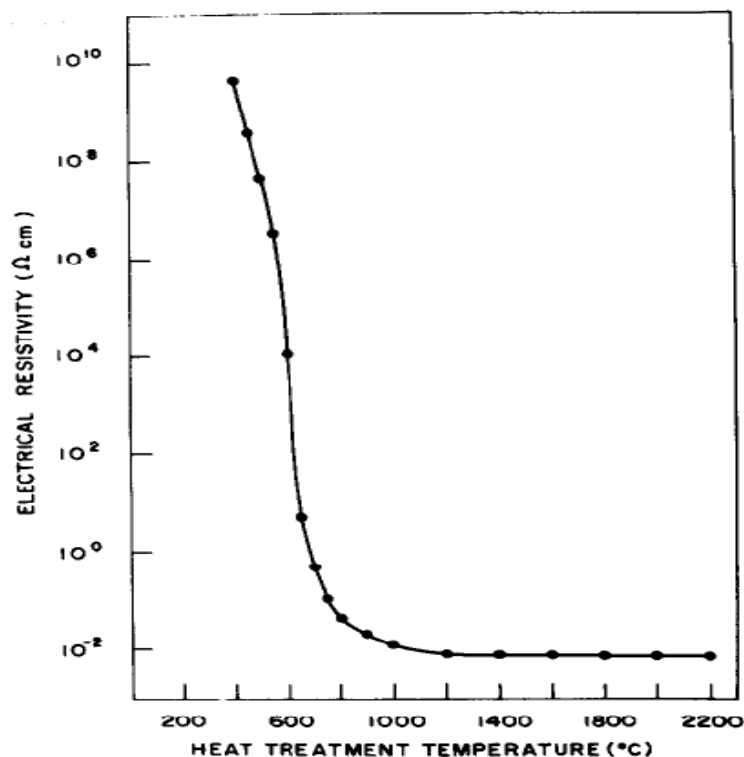


Figura 5.10 – Resistividade elétrica do endocarpo de babaçu em função da temperatura de tratamento térmico, [41].

A Figura 5.11 descreve como variam os valores da largura a meia altura para as bandas *D* e *G* em função da TTT, excitadas com fontes laser de 532 e 633 nm. Os valores das larguras a meia altura diminuem com o aumento da temperatura de forma similar à resistividade elétrica.

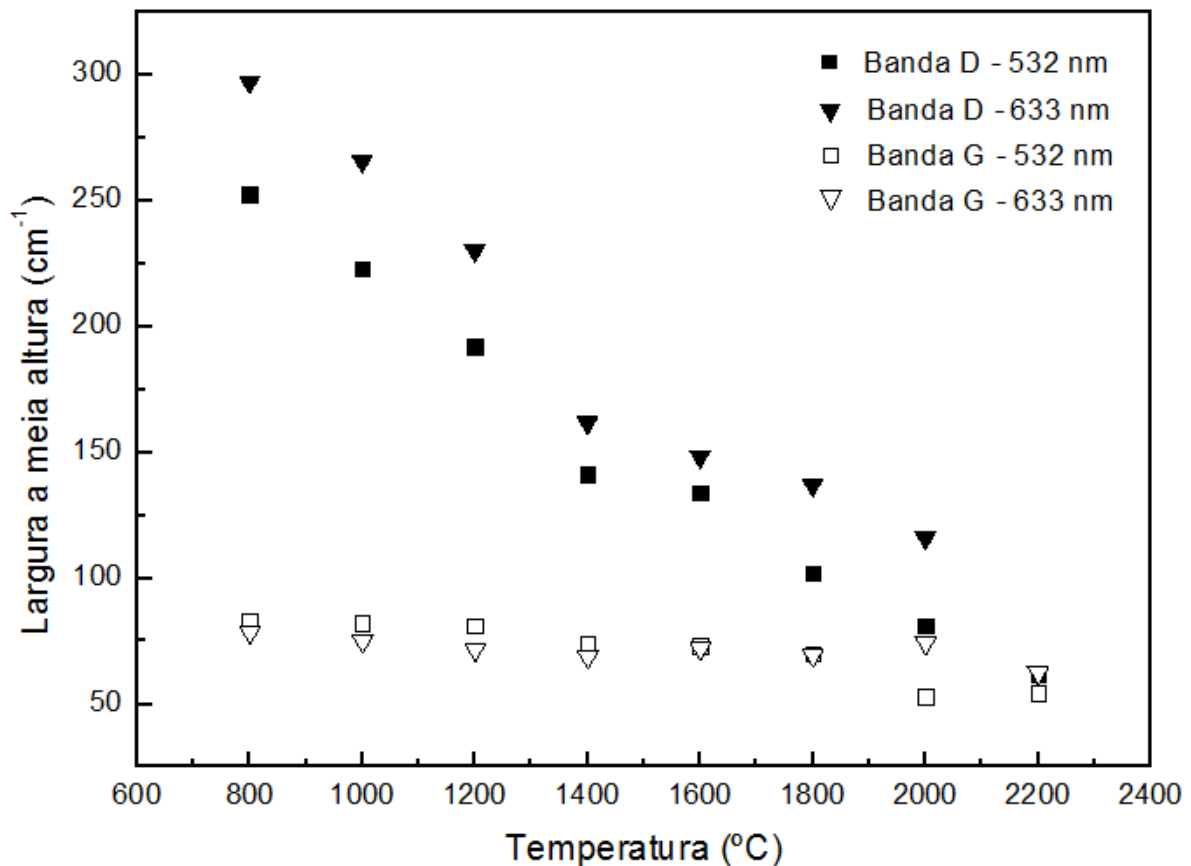


Figura 5.11 – Largura meia das bandas *D* e *G* para as duas fontes laser com relação à temperatura.

As características dos espectros Raman de materiais carbonosos com o uso de diferentes fontes laser foram estudadas por Vidano et al.[42], que observou que cada banda tem um comportamento distinto quando se muda a energia de excitação da fonte laser. No nosso caso, pode-se observar que a banda *D* muda sua posição quando mudamos a energia do laser, corroborando seu comportamento dispersivo. Para a banda *G* a posição muda levemente comprovando seu caráter não dispersivo. Nos espectros do endocarpo de babaçu carbonizado podemos observar este comportamento na Figura 5.12.

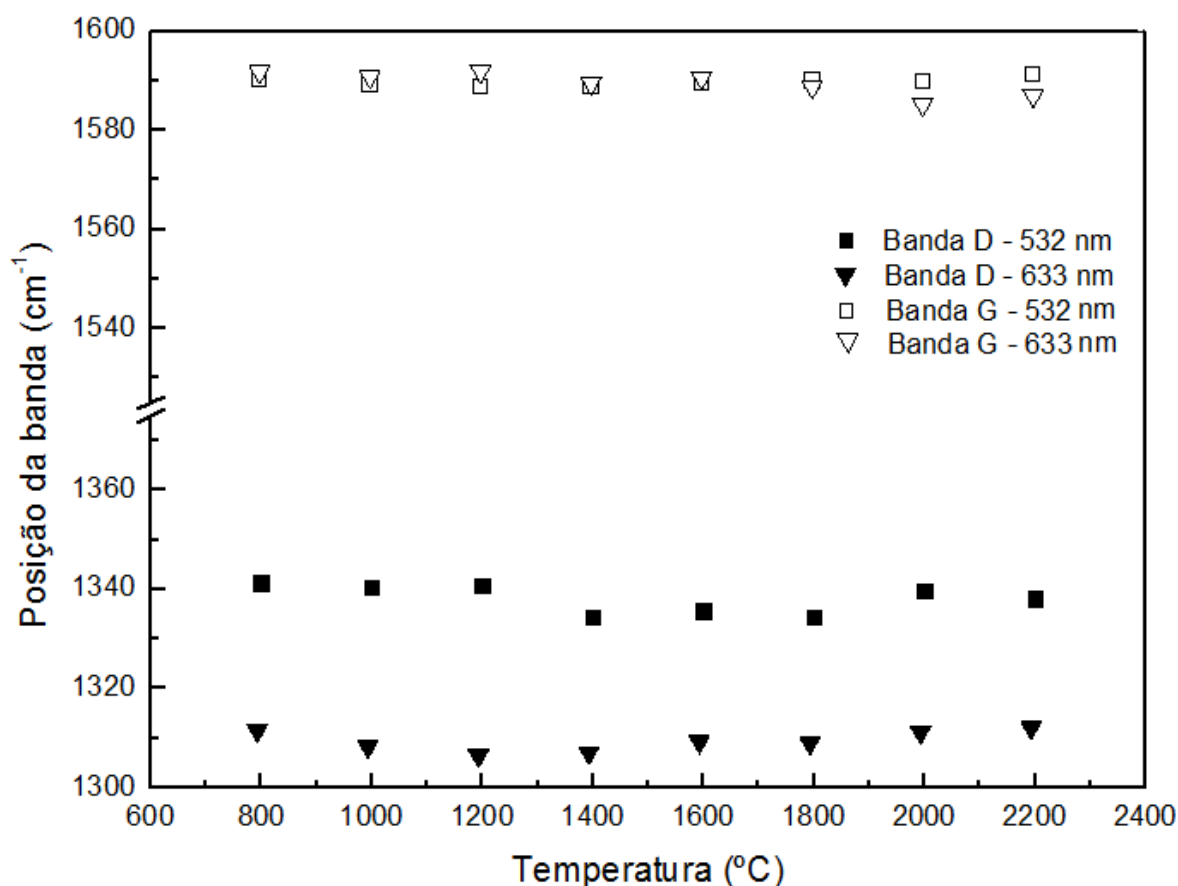


Figura 5.12 – Variação da posição da banda com relação à temperatura.

5.4 Presença do silício no endocarpo de babaçu tratado termicamente

A espectroscopia Raman permite observar linhas devido a presença de estruturas contendo silício no material, como é verificado na frequência de $\sim 750 \text{ cm}^{-1}$ da amostra com TTT de 2000 (cf. Figuras 5.4 e 5.5). Isto acontece porque o endocarpo de babaçu contém SiO_2 na parte mineral (cinzas), que se transforma em SiC a partir da TTT de 1200 °C. Tal transformação é verificada com técnicas como difração de raios-X [1,41] e ressonância magnética nuclear (RMN) [8].

Entretanto, as linhas devido à presença de silício (na forma de SiO_2 ou SiC) não são observadas em todos os espectros pois as estruturas contendo silício não estão uniformemente distribuídas em todo o material do ponto de vista microscópico. Para

demonstrar esta não homogeneidade de distribuição, fornecemos na Figura 5.13o mapeamento da amostra com TTT de 800 °C. A superfície do material é diferenciada por cores (vermelho verde e azul), onde cada região é caracterizada por seu próprio espectro. Observa-se que nas regiões verde do material aparece uma linha estreita muito forte em torno da frequência de $\sim 500\text{ cm}^{-1}$, que é associada à presença de SiO_2 [43], enquanto nas regiões vermelha e azul tal pico forte não aparece. Isso mostra que na TTT de 800 °C temos regiões com linha associada à presença de SiO_2 , enquanto na TTT de 2000°C temos uma linha associada à presença de SiC . Embora tenham sido realizadas mais medidas, o detalhamento obtido através da técnica de espectroscopia Raman das mudanças estruturais no material envolvendo estruturas com a presença de silício será reportado em maiores detalhes em trabalhos futuros.

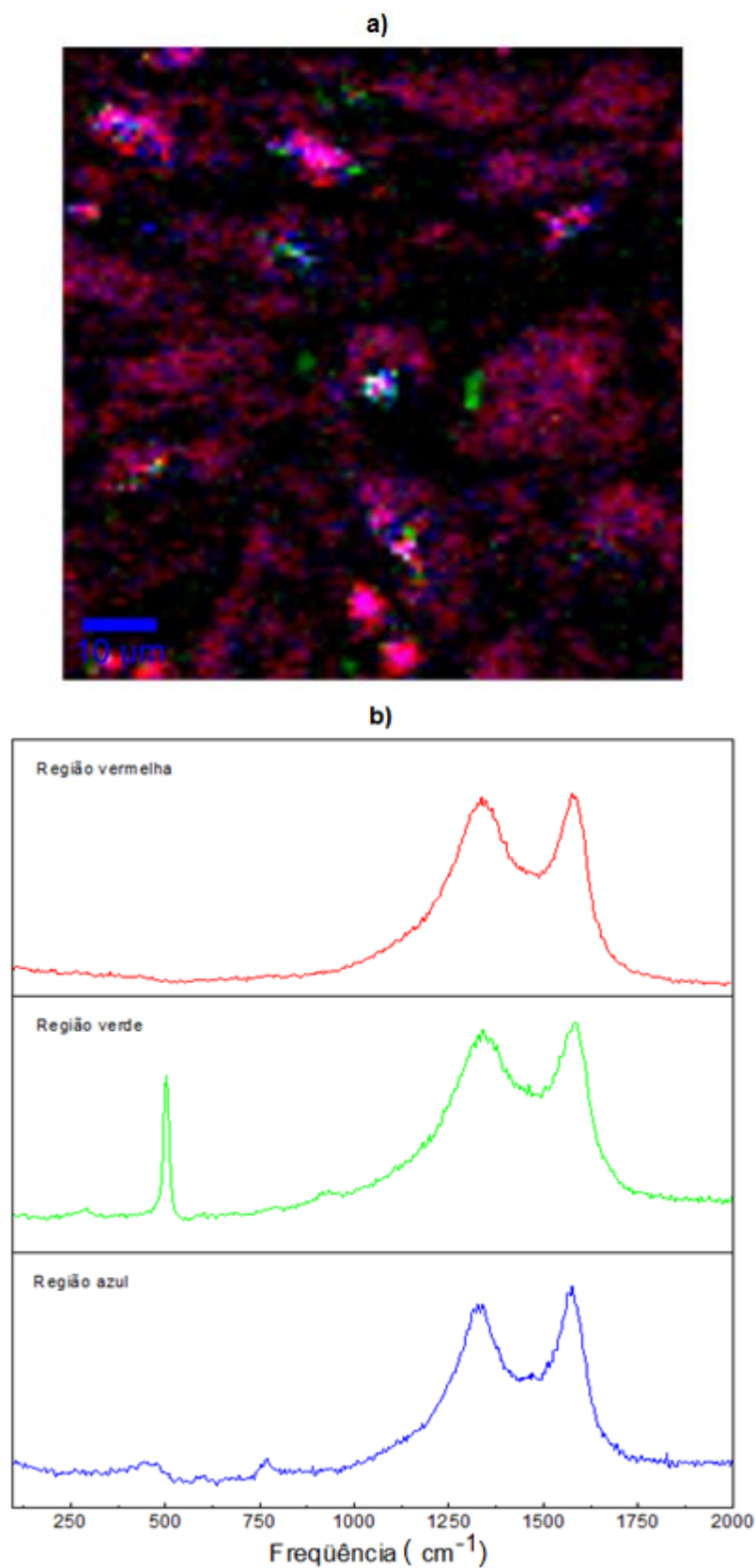


Figura 5.13- a) Mapeamento do espectro Raman da amostra de endocarpo de babaçu carbonizado com TTT de 800 °C mostrando regiões vermelhas, verdes e azuis do material, e b) espectros Raman para cada região.

CONCLUSÕES

Este trabalho permitiu acompanhar as mudanças estruturais ocorridas no endocarpo do coco de babaçu em função da temperatura de tratamento térmico (TTT) até 2200 °C através do uso da espectroscopia Raman, utilizando-se duas energias de excitação laser: 532 nm (2,33 eV) e 633 nm (1,96 eV).

Os espectros Raman de todas as amostras do endocarpo de babaçu carbonizado apresentaram bandas *D* e *G* características dos materiais carbonosos [22, 23, 26,27, 38, 42]. Conforme previsto na literatura [42], a banda *D* teve um comportamento dispersivo (a frequência do máximo da intensidade varia com a energia de excitação laser) e a banda *G* exibiu um comportamento não dispersivo.

A carbonização do material ocorre com um crescimento expressivo dos cristalitos tipo grafite em função do aumento da TTT que é evidenciada pela diminuição da largura das bandas *D* e *G* e uma maior definição e proeminência dos picos. A aparição da banda *G'* em na TTT de 1800 °C e de outras bandas como *2D'*, *D+G* e *D+T*, evidenciam um maior tamanho e ordenamento dos cristalitos tipo-grafite do material, com os espectros apresentando características parecidas às de nanofibras de carbono [44], grafeno multicamadas [40, 45], e nanotubos de carbono [46], nos espectros com maior TTT.

Nossos resultados indicam que para materiais carbonosos não-grafitizáveis como o endocarpo de babaçu tratado termicamente a expressão de Cançado et al. [31] para os valores da dimensão L_a dos cristalitos requer a adição de um termo constante (de um coeficiente linear) negativo na reta de $(I_D/I_G) E_L^4$ em função de $1/L_a$. A nova expressão obtida indicou que o tamanho máximo da dimensão L_a dos cristalitos no endocarpo babaçu tratado termicamente é da ordem de 11 nm, que é um valor compatível para um material carbonoso não-grafitizável. Seria importante que pesquisas futuras com outros materiais pudessem verificar os resultados aqui obtidos, inclusive nos valores das constantes obtidas (coeficiente angular e coeficiente linear dos ajustes).

A mudança estrutural envolvendo o silício (transformação de SiO_2 em SiC), que está presente na parte mineral (cinzas) do endocarpo de babaçu, que pode ser observada com outras técnicas, foi aqui verificada com a espectroscopia Raman. Na

TTT de 800 °C observamos regiões da amostra com uma linha associada à presença de SiO_2 , enquanto na TTT de 2000°C temos uma linha associada à presença de SiC. Entretanto, as linhas Raman devido à presença de silício (na formade SiO_2 ou SiC) não são observadas em todos os espectros. Isto acontece porque as estruturas contendo silício não estão uniformemente distribuídas em todo o material do ponto de vista microscópico, como foi observado na amostra com TTT de 800 °C. O detalhamento das mudanças estruturais envolvendo silício com a técnica de espectroscopia Raman será reportado em maiores detalhes em trabalhos futuros.

REFERÊNCIAS

1. EMMERICH, F. G. **Modelo granular, percolação-resistividade, SER e módulo de elasticidade de materiais carbonosos: aplicação ao endocarpo de babaçu tratado termicamente até 2000 °C.** 1987. Tese (Doutorado em Física) – Universidade Estadual de Campinas.
2. HULL, D.; CLYNE, T. W. **Introduction to Composite Materials.** Cambridge: Cambridge University Press, 1996.
3. REYNOLDS, W.N. **Physical properties of graphite.** Amsterdam: Elsevier, 1968.
4. CLAYDEN, J.; GREEVES, N.; WARREN, S.; WOTHERS, P. **Organic Chemistry.** New York: Oxford University Press, 2001.
5. SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W.; OVERTON, T. L.; ROURKE, J. P.; WELLER, M. T.; ARMSTRONG, F. A. **Inorganic Chemistry.** New York: Oxford University Press, 2006.
6. COHEN-TANNOUDJI C, DIU B, LALOË F. **Quantum Mechanics.** New York: John Wiley & Sons, 1977.
7. HARRY, M.; HEINTZ, E. A.; RODRÍGUEZ-REINOSO F. **Introduction to Carbon Technologies.** Alicante: Universidad de Alicante, 1997.
8. FREITAS, J. C. C. **Estudo de materiais carbonosos obtidos por decomposição térmica de precursores orgânicos através de espectroscopia de alta resolução por ressonância magnética nuclear em conjunção com outras técnicas experimentais.** 2000. Tese (Doutorado em Física) – Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas.
9. GOLDSTEIN, I. S. In: Goldstein IS (editor). **Organic chemicals from biomass,** Boca Raton: CRC Press Inc., p. 20-40, 1981.
10. FIGUEREIDO, H. B. et al. . **Atualidades do CNP** 1977; 9(57): 76.
11. ABREU, S. F. **O coco de babaçu.** Instituto Nacional de Tecnologia, 2ª ed., Rio de Janeiro, 1940.

12. LONG, D.A. **The Raman Effect**. Chichester: John Wiley & Sons, 2002.
13. RAMAN, C. V.; KRISHNAN, K. S. **Nature** 121 (1928) 2.
14. RAMAN, C. V. **The molecular scattering of light**. 1930. Disponível em: <http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1930/raman-lecture.html>. Acesso em: 14 ago. 2013
15. FERRARO, J. R.; NAKAMOTO, K.; BROWN, C.W. **Introductory Raman Spectroscopy**. Amsterdam: Elsevier, 1994.
16. SMITH, E.; DENT, G. **Modern Raman Spectroscopy**. Chichester: John Wiley & Sons, 2005.
17. LOUDON, R. **Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences**, v. 275, p. 218-232, 1963
18. Yu, P. Y.; Cardona, M. **Fundamentals of Semiconductors**. Heidelberg: Springer, 2010.
19. LOUDON, R. **The Quantum Theory of Light**. New York: Oxford University Press, 2000.
20. FERRARI, A. C.; BASKO, D. M. **N. Nanotechnology**, v.8, p. 235-246, 2013.
21. PIMENTA, M. A.; DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M.S.; CANÇADO, L. G.; JORIO, A.; SAITO, R. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v.9, p.1276-1291, 2007.
22. TUINSTR, F.; KOENIG, J. L. **J. Chem. Phys.**, v. 53, p. 1126-1130, 1970.
23. FERRARI, A. C.; ROBERTSON, J. **Phys. Rev. B**. v.61, p.14095-14107, 2000.
24. THOMSEN, C.; REICH, S. **Phys. Rev Letters**, v. 85, p. 5214-5217, 2000.
25. FERRARI, A. C. **Solid State Comm.**, v. 143, p. 47-57, 2007.
26. TSU, R.; GONZÁLES, J.; HERNÁNDEZ, I. **Solid State Comm.**, v. 27, p 507-510, 1978.
27. NEMANICH, R.J.; SOLIN, S. A. **Solid State Comm.**, v. 23, p. 417-420, 1977.

28. FERRARI, A.C.; MEYER, J.C.; SCARDACI, V.; CASIRAGHI, C.; LAZZERI, M.; MAURI, F.; PISCANEC, S.; JIANG, D.; NOVOSELOV, K. S.; ROTH, S.; GEIM, A. K. **Phys. Rev. Letters**, v.97, p. 18740 1-4, 2006.
29. KNIGHT, D. S.; WHITE, W. B. **J. Mater. Res.**,v. 4, p. 385-393, 1989.
30. MERNAGH, T. P.; COONEY, R. P.; JOHNSON, R.A. **Carbon**, v. 22, p. 39-42, 1984.
31. CANÇADO, L. G.; TAKAI, K.; ENOKI, T.; ENDO, M.; KIM, Y.A.; MIZUSAKI, H.; JORIO, A.; COELHO, L. N.; MAGLHÃES-PANIAGO, R.; PIMENTA, M. A.; **Appl. Phys. Letters**, v. 88, p. 163106 1-3, 2006.
32. JOHNSON, C. A.; PATRICK, J. W.; THOMAS, K. M.; **Fuel**, v. 65, p. 1284-1290, 1986.
33. ZICKLER, G. A.; SMARSLY, B.; GIERLINGER, N.; PETERLIK, H.; PARIS, O.; **Carbon**, v. 44, p. 3239-3246, 2006.
34. EKLUND, P. C.; SUBBASWAMY, K. R.; **Phys. Rev. B**, v.20, p. 5157-61, 1979.
35. MALLET-LADEIRA, P.; PUECH, P.; WEISBECKER, P.; VIGNOLES, G. L., MONTHIOUX, M.; **Appl. Phys. A**, v. 114, p.759-763, 2013
36. WITEC. **Witec Product Catalogue**. Disponível em: <<http://www.witec.de/>>. Acesso em: 28 nov. 2013.
37. HARIMA, H. **J. Mee**, v. 83, p. 126-129, 2006.
38. TAN, P. H.; DENG, Y. M.; ZHAO, Q. **Phys. Rev. B.**, v. 58, p. 5435-5439, 1998.
39. WANG, Y.; ALSMEYER, D. C.; Mc CREERY, R. L. **Chem. Mater.**, v. 2, p. 557-563, 1990.
40. CASIRAGHI, C.; HARTSCHUH, A.; QIAN, H.; PISCANEC, S.; GEORGI, C.; FASOLI, A.; NOVOSELOV, K. S.; BASKO, D. M.; FERRARI, A. C. **Nano Letters**, v. 9, p. 1433-1441, 2009.

41. EMMERICH, F. G.; DE SOUSA, J.C.; TORRIANI, I. L.; LUENGO, C. A. **Carbon**, v. 25, p. 417, 1987.
42. VIDANO, R. P.; FISCHBACH D. B. **Solid State Comm.**, v. 39, p. 341-344, 1981.
43. DRESSELHAUS, M. S.; DRESSELHAUS, G.; HOFMANN, M. **Vibrational Spectroscopy**, v. 45, p. 71-81, 2007.
44. DONGIL, A. B.; BACHILLER-BAEZA, B.; GUERRERO-RUIZ, A.; RODRÍGUEZ-RAMOS, I.; MARTÍNEZ-ALONSO, A.; TASCÓN, J. M. D. **Journal of Colloid and Interface Science**. V. 355, p. 179–189, 2011.
45. DONG, J.; YAO, Z.; YANG, T.; JIANG, L.; SHEN, C. **Control of Superhydrophilic and Superhydrophobic Graphene Interface**. 2013. Disponível em: <<http://www.nature.com/srep/2013/130425/srep01733/full/srep01733.html>>. Acesso em: 30 sep. 2013.
46. LI, W.; ZHANG, H.; WANG, C.; ZHANG, Y.; XU, L. **Appl. Phys. Lett.** V. 70, p. 2684-2686, 1997.