

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO**

**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS**

**DEPARTAMENTO DE FÍSICA**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

**ENRIQUE RONALD YAPUCHURA OCARIS**

**Identificação, evolução e transformação de compostos de  
silício em uma biomassa tratada termicamente até altas  
temperaturas**

VITÓRIA

2019

**ENRIQUE RONALD YAPUCHURA OCARIS**

**Identificação, evolução e transformação de compostos de silício em uma biomassa tratada termicamente até altas temperaturas**

Tese 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 Doutor em Física.

Orientador: Prof. Dr. Francisco Guilherme Emmerich.

VITÓRIA

2019

A minha esposa, meus pais,

irmãs e sobrinhos.

## **AGRADECIMENTOS**

À pessoa que esteve comigo durante todo o doutorado: minha namorada, noiva e esposa Yushiara.

A mi papá Gregorio por todo lo que me dio y ser la persona con la que siempre puedo contar.

A mi mamá Maura que estaría feliz por lo que he podido conseguir.

A mis hermanas Ayde y Mercedes por el apoyo y confianza en mí desde siempre.

A todos mis sobrinos Alejandro, Camila, Nataly, Adriana y Joaquin.

A la señora Martha.

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

Ao Prof. Jair C. C. Freitas, um agradecimento especial que foi a primeira pessoa que conversei para trabalhar neste 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. Miguel Schettino, pelas discussões em diversos temas e pela amizade.

Ao Prof. Eustáquio Vinícius Ribeiro de Castro pela disponibilidade no uso do equipamento de espectroscopia Raman

Ao Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento de Metodologias para Análises de Petróleos (LabPetro) UFES, pelo uso do equipamento e de suas instalações.

A Rodolfo Tartaglia pela ajuda nas medições de MEV-EDS.

Ao Prof. Erlon Ferreira pelas medidas de espectroscopia Raman no Laboratório de difração e espectroscopia (Lades) da Divisão de Metrologia e de Materiais (Dimat) do Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (INMETRO).

À FAPES, pela concessão da bolsa.

À CAPES pelo Portal de Periódicos e pelos auxílios ao PPGFis.

Aos Professores Glória Aquije, Eloi Silva, Marco Guimarães, Paulo Ferreira que me brindaram a oportunidade de trabalhar com materiais diversos.

Ao secretário do PPGFis José Carlos Coutinho pela amizade e por toda sua ajuda.

A todos os membros de Laboratório de Materiais Carbonosos e Plasma Térmico.

“A ciência não conhece os países, porque o conhecimento pertence à humanidade e é a tocha que ilumina o mundo. A ciência é a alma da prosperidade das nações e a fonte de todo progresso”

Louis Pasteur

## RESUMO

As técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplada com espectroscopia de energia dispersiva por raios X (EDS), espectroscopia Raman e difração de raios X (DRX) foram usadas com sucesso para observar a localização e morfologia dos fitólitos de sílica ( $SiO_2$ ) em materiais carbonosos derivados de biomassa e sua transformação em partículas de carbetos de silício ( $SiC$ ) e  $SiO_2$  a altas temperaturas de tratamento térmico (TTT). As análises foram conduzidas em materiais carbonosos (carvões) derivados do endocarpo do coco de babaçu (ECB), que naturalmente contém 1,6% em peso de sílica em sua matéria mineral. Observou-se que os carvões de ECB (CECB) com TTT entre 500 e 1200 °C apresentam fitólitos de  $SiO_2$  com morfotipo *globular echinate* com tamanhos entre 12 e 16  $\mu m$ ; estes fitólitos concentram-se principalmente em torno da superfície das fibras submilimétricas carbonosas presentes no endocarpo do coco de babaçu e também na matriz carbonosa geral do material. Os fitólitos não são encontrados no interior das fibras submilimétricas carbonosas. Na TTT de 1200 °C os fitólitos começam a se arredondar, e acima de 1300 °C TTT, a maior parte dos fitólitos se decompõe, parte do silício reage com carbono formando  $\beta$ - $SiC$  nanocristalinas (tamanho de cristalitos  $\sim 35$  nm). Outra parte gera numerosas (dezenas a centenas) micro e submicropartículas de  $SiO_2$  amorfas ou nanoestruturadas (com tamanhos predominantemente abaixo de 2  $\mu m$ ) são observadas nos locais previamente ocupados pelos fitólitos. Poucos fitólitos arredondados sobrevivem a 1400 °C de TTT, mas desaparecem em TTT mais elevadas (1600 - 2000 °C). É provável que os conjuntos de micro- e submicropartículas de  $SiO_2$  observados em muitos locais correspondam à parte interna remanescente dos fitólitos originais, cujas estruturas mais externas de  $SiO_2$  (na superfície e próximo dela) se decompõem e participam da reação carbotérmica para a formação de  $SiC$ . Adicionalmente, este estudo é complementado com a caracterização por espectroscopia Raman da estrutura carbonosa das amostras tratadas termicamente de ECB reportando parâmetros característicos das bandas Raman D e G dos materiais carbonosos.

*Palavras chaves:* Biomassa, fitólitos, sílica ( $SiO_2$ ), carbetos de silício ( $SiC$ ), materiais carbonosos, MEV-EDS, espectroscopia Raman e DRX.

## ABSTRACT

Scanning electron microscopy (SEM) coupled with X-ray dispersive energy (EDS) spectroscopy, Raman spectroscopy and X-ray diffraction (XRD) were successfully used to observe the location and morphology of silica ( $SiO_2$ ) phytoliths in carbonaceous materials derived from biomass and its transformation into silicon carbide ( $SiC$ ) and  $SiO_2$  particles at high heat treatment temperatures (HTT). The analyzes were conducted on carbonaceous materials (chars) derived from the endocarp of babassu coconut (ECB), which naturally contains 1.6 wt.% of silica in its mineral matter. It was observed that ECB chars with HTT between 500 and 1200 °C have globular echinate morphotype  $SiO_2$  phytoliths with sizes between 12 and 16  $\mu m$ ; these phytoliths are mainly concentrated around the surface of the char submillimetric fibers present in the endocarp of babassu coconut and also in the general carbonaceous matrix of the material. Phytoliths are not found within the submillimetric char fibers. At the HTT of 1200 °C the phytoliths begin to rounded, and above 1300 °C HTT, most of the phytoliths decompose, part of the silicon reacts with carbon forming nanocrystalline  $\beta$ - $SiC$  (crystallite size  $\sim$  35 nm). Another part generates numerous (tens to hundreds) amorphous or nanostructured  $SiO_2$  micro- and sub-microparticles (with sizes predominantly below 2  $\mu m$ ) are observed at sites previously occupied by phytoliths. Few rounded phytoliths survive at 1400 °C HTT, but disappear in higher HTTs (1600-2000 °C). It is likely that the ensembles of  $SiO_2$  micro- and submicroparticles observed at many sites correspond to the remaining inner remaining part of the original phytoliths whose most external  $SiO_2$  structures (at and near the surface) decompose and participate in the carbothermic reaction for the formation of  $SiC$ . In addition, this study is complemented with the Raman spectroscopy characterization of the carbonaceous structure of the ECB heat treated samples, reporting characteristic parameters of the Raman D and G bands of carbonaceous materials.

*Key words:* Biomass, phytoliths, silica ( $SiO_2$ ), silicon carbide ( $SiC$ ), carbonaceous materials, SEM-EDS, Raman spectroscopy and XRD.



## RESUMEN

Las técnicas de microscopia electrónica de barrido (MEB) acoplada con espectroscopia de energía dispersiva por rayos X (EDS), espectroscopia Raman, e difracción de rayos X (DRX) fueron usadas con éxito para observar a localización y morfología de los fitolitos de sílice ( $\text{SiO}_2$ ) en materiales carbonosos derivados de biomasa y su transformación en partículas de carburo de silicio ( $\text{SiC}$ ) e  $\text{SiO}_2$  a altas temperaturas de tratamiento térmico (TTT). El análisis fue realizado en materiales carbonosos (carbon) derivados del endocarpio del coco de babasu (ECB), que naturalmente contiene 1,6% en peso de sílice en su materia mineral. Se observó que los carbones de ECB (CECB) con TTT entre 500 e 1200 °C presentan fitolitos de  $\text{SiO}_2$  con morfotipo *globular echinate* con tamaños entre 12 y 16  $\mu\text{m}$ ; estos fitolitos se concentran principalmente en torno de la superficie de las fibras submilimétricas carbonosas presentes no endocarpio del coco de babasu e también en la matriz carbonosa general del material. Los fitolitos no son encontrados en el interior de las fibras submilimétricas carbonosas. En la TTT de 1200 °C los fitolitos comienzan a arredondarse y arriba de 1300 °C de TTT, a mayor parte de los fitolitos se descompone, parte del silicio reacciona con carbono formando  $\beta\text{-SiC}$  nanocristalinas (tamaño de cristalitos  $\sim 35$  nm). Otra parte genera numerosas (decenas a centenas) micro- y submicropartículas de  $\text{SiO}_2$  amorfas o nanoestructuradas (con tamaños predominante debajo de 2  $\mu\text{m}$ ) son observadas en los locales previamente ocupados por los fitolitos. Pocos fitolitos arredondados sobreviven a 1400 °C de TTT, pero desaparecen en TTT más elevadas (1600-2000 °C). Es probable que los conjuntos de micro- y submicropartículas de  $\text{SiO}_2$  observados en muchos locales corresponden a la parte interna restante de los fitolitos originales, cuyas estructuras más externas de  $\text{SiO}_2$  (en la superficie y cerca de ella) se descomponen y participan de la reacción carbotérmica para la formación de  $\text{SiC}$ . Adicionalmente, este estudio es complementado con la caracterización por espectroscopia Raman de la estructura carbonosa de las muestras tratadas térmicamente de ECB reportando parámetros característicos de las bandas Raman D y G de los materiales carbonosos

*Palabras claves:* Biomasa, fitolitos, sílice ( $\text{SiO}_2$ ), carburo de silicio ( $\text{SiC}$ ), materiales carbonosos, MEB-EDS, espectroscopia Raman e DRX.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.1</b> (a) Seção transversal de um coco de babaçu com duas amêndoas; (b) Visão detalhada da seção transversal do endocarpo babaçu (ECB) (o quadrado azul de (a) é ampliado por um fator de cinco em (b) .....	21
<b>Figura 2.1</b> Estruturas cristalinas do grafite (a) hexagonal (ABAB) e (b) romboédrica (ABCABC).....	27
<b>Figura 2.2</b> Estrutura de bandas de grafeno monocamada. Linhas vermelhas sólidas são bandas $\sigma$ e linhas azuis pontilhadas são bandas $\pi$ .....	28
<b>Figura 2.3</b> Estrutura turbostrática.....	29
<b>Figura 2.4</b> Representação esquemática da estrutura de materiais (a) grafitizáveis e (b) não-grafitizáveis .....	30
<b>Figura 2.5</b> (a) Desenhos esquemáticos, (b) nomes ICPN (International Code Phitolith Code), (c) denominação antiga.....	35
<b>Figura 3.1</b> 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 do fóton incidente (setas para cima) quanto a energia do fóton espalhado .....	42
<b>Figura 3.2</b> Espectro Raman de um grafite policristalino mostrando as principais bandas Raman D, G, D' e 2D, analisado com a fonte de excitação de 2.33 eV (532 nm). .....	49
<b>Figura 3.3</b> Movimentos de átomos de carbono no (a) modo G de estiramento (bond-stretching motion); e (b) modo D de respiração (breathing mode). .....	50
<b>Figura 3.4</b> Modelo de espalhamento Raman com dupla ressonância. ....	51
<b>Figura 3.5</b> Processo Raman de dupla ressonância (a) banda G (não apresenta), (b) banda D, (c) banda D' e (d) banda 2D .....	53
<b>Figura 3.6</b> Desenho esquemático dos componentes básicos do MEV.....	55
<b>Figura 3.7</b> Desenho esquemático da lei de Bragg.....	59

<b>Figura 3.8</b> Representação esquemática do $L_a$ e $L_c$ para o empilhamento grafítico e turbostrático.....	60
<b>Figura 5.1</b> Micrografia de MEV obtida com ERE da amostra de CECB com TTT de 900 °C mostrando uma das fibras carbonosas cilíndricas submilimétricas dispersas na matriz carbonosa. Três tipos principais de regiões (1, 2 e 3) são distinguidos no material: a região 1 representa a parte principal da matriz carbonosa; a região 2 representa a superfície lateral das fibras carbonosas cilíndricas submilimétricas e a região 3 representa o interior das fibras carbonosas cilíndricas submilimétricas .....	71
<b>Figura 5.2</b> Micrografias MEV obtidas com ES: (a) em uma fibra carbonosa cilíndrica submilimétrica de CECB com TTT de 500 °C, (b) Resultados de EDS obtidos nas regiões 3 e 2a de (a) A região 2a está na superfície lateral das fibras carbonosas; e a região 3 está no interior das fibras carbonosas .....	72
<b>Figura 5.3</b> Micrografias MEV obtidas com ES: (a) na superfície de uma fibra carbonosa cilíndrica submilimétrica e a matriz carbonosa de CECB com TTT de 1000 °C; (b) Resultados de EDS obtidos nas regiões 1 e 2b de (a). A região 1 está na parte principal da matriz carbonosa; a região 2b estão na superfície lateral da fibra carbonosa .....	73
<b>Figura 5.4</b> Imagem MEV e o correspondente mapeamento elementar EDS (para os elementos C, O e Si, conforme indicado) na superfície de uma fibra carbonosa cilíndrica submilimétrica (região 2) da amostra de CECB com TTT de 500 °C.....	74
<b>Figura 5.5</b> (a) Imagem Raman da amostra de CECB com TTT de 800 °C numa região que é semelhante à região 1 da Figura 2; (b) Média dos espectros Raman das sub-regiões de cor azul; (c) Média dos espectros Raman das sub-regiões de cor púrpura.....	76
<b>Figura 5.6</b> (a) Imagem Raman da amostra de CECB com TTT de 1000 °C numa região que é semelhante à região 1 da Figura 2; (b) Média dos espectros Raman das sub-regiões de cor azul; (c) Média dos espectros Raman das sub-regiões de cor púrpura.....	77
<b>Figura 5.7</b> Micrografia MEV gravada com ERE da amostra de CECB com TTT de 500 °C mostrando uma vista próxima dos fitólitos na fibra carbonosa cilíndrica submilimétrica de superfície (em um local similar à região 2 da Figura 3).....	78
<b>Figura 5.8</b> Micrografias MEV gravada com ERE da amostra de CECB com TTT de 500 °C a 2000 °C, focado na superfície lateral das fibras carbonosas cilíndricas submilimétricas (região 2).....	80

<b>Figura 5.9</b> Micrografia MEV obtida com ERE da amostra de CECB com TTT de 1200 °C, mostrando que os fitólitos sofrem uma alteração na morfologia: a parte espinhosa da superfície globular começa a ser arredondada. O retângulo vermelho na parte esquerda é ampliado por um fator de três na parte inferior .....	81
<b>Figura 5.10</b> Difratoformas de DRX de amostras de CECB com TTT de 600 a 2000 °C. As posições dos três picos de Bragg característicos correspondentes a $\beta$ -SiC são indicados pelas setas vermelhas .....	83
<b>Figura 5.11</b> Visão mais detalhada dos difratogramas de DRX do pico de Bragg $\beta$ -SiC (111) de amostras de CECB com TTT de 1400 a 2000 °C .....	84
<b>Figura 5.12</b> Micrografias MEV gravadas com ES: (a) na superfície de uma fibra carbonosa cilíndrica submilimétrica do CECB com TTT de 1400 °C (b) resultados EDS obtidos nas regiões 2a de (a); A região 2a está na superfície lateral da fibra carbonosa.....	86
<b>Figura 5.13</b> Micrografias MEV gravadas com ES: (a) sobre a fibra carbonosa cilíndrica submilimétrica do CECB com TTT de 2000 °C; (b) resultados EDS obtidos nas regiões 3 e 2b de (a), respectivamente. 2b estão na superfície lateral da fibra carbonosa.....	87
<b>Figura 5.14</b> Micrografia MEV gravada com ERE da amostra com TTT de 2000 °C, mostrando uma visão próxima da superfície de uma fibra carbonosa cilíndrica submilimétrica de CECB com TTT de 2000 °C (obtida aproximadamente na região 2b da Figura 13 a).....	88
<b>Figura 5.15</b> (a) Micrografias MEV gravadas com ES na superfície de uma fibra carbonosa cilíndrica submilimétrica de CECB com TTT de 1400 °C; (b) Resultados de EDS obtidos nas regiões 2 (superfície lateral das fibras carbonosas) .....	90
<b>Figura 5.16</b> (a) micrografia MEV gravada com ES na superfície de uma fibra carbonosa cilíndrica submilimétrica de CECB com TTT de 1800 °C; (b) Resultados de EDS obtidos na região 2 (superfície lateral das fibras carbonosas).....	91
<b>Figura 5.17</b> Imagem MEV e o correspondente mapeamento elementar de EDS (para os elementos C, O e Si, conforme indicado) na superfície de uma fibra de carbonosa submilimétrica (região 2) da amostra de CECB com TTT de 1400 °C .....	92
<b>Figura 5.18</b> Imagem Raman (a) da amostra com TTT de 1400 °C nas regiões da matriz carbonosa, onde SiC e SiO <sub>2</sub> podem ser observados, (b) e (c) Média dos espectros Raman das sub-regiões com cor azul e vermelho de (a) .....	94

<b>Figura 5.19</b> Imagens Raman (a) da amostra com TTT de 2000 °C nas regiões da matriz carbonosa, onde SiC e SiO <sub>2</sub> podem ser observados; (b), (c) e (d) Média dos espectros Raman das sub-regiões com cor azul, púrpura e vermelho de (a) .....	95
<b>Figura 5.20</b> (a) Imagem Raman da amostra com TTT de 1400 °C numa região em que a matriz carbonosa e o SiC podem ser observados; (b) média dos espectros Raman das sub-regiões com cor azul e (c) média dos espectros Raman das sub-regiões com cor vermelha....	97
<b>Figura 5.21</b> (a) Imagem Raman da amostra de CECB com TTT de 1600 °C numa região que é semelhante à região 1 da Figura 2; (b) Média dos espectros Raman das sub-regiões de cor azul; (c) Média dos espectros Raman das sub-regiões com cor vermelha. ....	98
<b>Figura 5.22</b> (a) Imagem Raman da amostra de CECB com TTT de 1800 °C numa região que é semelhante à região 1 da Figura 2; (b) Média dos espectros Raman das sub-regiões de cor azul; (c) Média dos espectros Raman das sub-regiões com cor vermelha. ....	99
<b>Figura 5.23</b> Diagrama esquemático do rendimento da transformação no CECB em função da temperatura de tratamento térmico (TTT) de um estado onde as espécies de silício predominantes são os fitólitos de SiO <sub>2</sub> (■ curva preta) para um estado em que partículas de β-SiC e micro- e submicropartículas SiO <sub>2</sub> dominam (curva vermelha). ....	101
<b>Figura 5.24</b> Espectros Raman do CEB com TTT de 800 a 2200 °C, obtidos com a fonte de excitação (a) 488 e (b) 532 nm.....	102
<b>Figura 5.25</b> Parâmetros extraídos das bandas D e G dos espectros Raman das amostras de CECB (a) posição da banda, (b) largura a meia altura das bandas e (c) relação das intensidades integradas ID/IG; em relação ao tamanho do cristalito analisados com as fontes de excitação de 488 e 532 nm. ....	105

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 2.1</b> Propriedades físicas do grafite nas direções a e c. ....	28
<b>Tabela 4.1</b> Composição mineral média da matéria mineral de CECB tratada termicamente a temperaturas de ~500 °C. ....	63
<b>Tabela 4.2</b> Conteúdo da matéria mineral (incerteza de $\sim \pm 0.4$ % em peso) e densidade aparente (incerteza de $\sim \pm 0.03$ g.cm <sup>-3</sup> ) do CECB em função da temperatura de tratamento térmico (TTT) de 200 a 2000 °C .....	64
<b>Tabela 4.3</b> Abertura numérica (A. N.) para a coleta ótica (fornecida pelo fabricante) e valores calculados de $\theta$ , $\Omega$ e a relação $4\pi/\Omega$ para as três objetivas. ....	66
<b>Tabela 4.4</b> Valores calculados de $d_0$ e $A_0$ para as objetivas usadas. Mostramos os resultados para as duas linhas de laser incidentes no espectro visível ( $\lambda_{\text{laser}} = 532$ e 488 nm). ....	67
<b>Tabela 4.5</b> Valor de potência inicial $P_0$ da fonte de excitação laser de 532 nm e a objetiva de 20x para análise de imagem Raman. ....	68
<b>Tabela 4.6</b> Valores de $P_0$ para uma luz incidente fixa de intensidade $I_0 = 6,67 \times 10^8$ mW/cm <sup>2</sup> , para as duas fontes de excitação laser .....	68
<b>Tabela 5.1.</b> Largura a meia altura do máximo de intensidade do pico de Bragg (111) $\beta$ -SiC e tamanhos médio de cristalito determinados a partir da equação de Scherrer (com parâmetro de Scherrer igual a 1,0) de amostras de CECB com TTT de 1400 a 2000 °C. ....	85
<b>Tabela 5.2</b> Valores do tamanho do cristalito $L_a$ (incerteza de $\sim \pm 0.2$ nm) das amostras de CEB tratadas termicamente. ....	103

## LISTA DE ABREVIATURAS

ECB	Endocarpo do coco de babaçu
CECB	Carvão do endocarpo do coco de babaçu
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
DRX	Difração de raios X
EDS	Espectroscopia de energia dispersiva de <del>p</del> raios X
TTT	Temperatura de tratamento térmico
ES	Elétrons secundários
ERE	Elétrons retroespalhados
SWNT	Single-wall nanotube
ICPN	International Code Phitolith Code

## **Produção Científica durante o Doutorado:**

### **Artigos completos publicados em periódicos:**

**YAPUCHURA, E. R.; TARTAGLIA, R. S.; CUNHA, A. G.; FREITAS, J. C. C.; EMMERICH, F.G.** Observation of the transformation of silica phytoliths into SiC and SiO<sub>2</sub> particles in biomass-derived carbons by using SEM/EDS, Raman spectroscopy, and XRD. **Journal of Materials Science**, v. 54, n. 5, p. 3761–3777, 2019.

**DIAS, H.; BARROS, E.; SAD, C.; YAPUCHURA, E.; GOMES, A.; MOURA, R.; PINTO, F.; DOMINGOS, D.; AQUIJE, G.; LACERDA, V.; ROMÃO, W.** Study of the Corrosive Behavior of the AISI 1020 Steel in Acid Crude Oil by Microscopic Techniques (LM, AFM and SEM/EDX) and Raman Spectroscopy. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 2018.

### **Trabalhos apresentados em conferências:**

ENRIQUE R. YAPUCHURA, RODOLFO T. SOUZA, FRANCISCO G. EMMERICH AND JAIR C. C. FREITAS. *Estudo da formação de estruturas de SiC da casca de arroz tratada termicamente por Espectroscopia Raman, SEM e TEM*. Campos de Jordão-SP, 2017, no **V Encontro Brasileiro de Espectroscopia Raman (EnBraER)**.

ENRIQUE R. YAPUCHURA, RODOLFO T. SOUZA, FRANCISCO G. EMMERICH, ALFREDO G. CUNHA, AND JAIR C. C. FREITAS. *Study of the thermal transformation of silicon species in carbonized rice hulls by Raman spectroscopy and scanning electron microscopy*. Concepción-Chile, 2016, no **2<sup>do</sup> Taller Latinoamericano de Materiales de Carbono (TLMC<sub>2</sub>)**.



ENRIQUE R. YAPUCHURA, FRANCISCO G. EMMERICH AND JAIR C. C. FREITAS. *study of non-graphitic carbon of biomass materials by Raman spectroscopy*. Fortaleza-Ceará, 2016 in **XXV International Conference on Raman spectroscopy (ICORS2016)**.

ENRIQUE R. YAPUCHURA, FRANCISCO G. EMMERICH, JAIR C.C. FREITAS, ALFREDO G. CUNHA. *Caracterização por espectroscopia Raman do endocarpo de babaçu tratado termicamente*. Vitória-ES, 2015 no **6° Congresso Brasileiro de Carbono – Carbono 2015**

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	20
2. MATERIAIS CARBONOSOS .....	25
2.1 Ligações químicas do átomo de carbono.....	25
2.2 Estrutura do grafite .....	26
2.3. Classes de materiais carbonosos e grafitação .....	28
2.3.1 Processo de grafitação .....	30
2.4 Biomassa e materiais carbonosos de biomassa .....	31
2.4.1 Biomassa.....	31
2.4.2 Materiais carbonosos de biomassa .....	32
2.5 Matéria mineral de materiais carbonosos e fitólitos.....	33
2.5.1 Matéria mineral de materiais carbonosos .....	33
2.5.2 Fitólitos.....	33
3 ESPECTROSCOPIA RAMAN, MEV/EDS E DRX EM MATERIAIS CARBONOSOS ...	36
3.1 Espectroscopia Raman e sua aplicação aos materiais carbonosos .....	36
3.1.1 Introdução.....	36
3.1.2 Teoria clássica do espalhamento da luz.....	37
3.1.3 Teoria clássica do espalhamento Raman.....	38
3.1.4 Tratamento mecânico quântico do fenômeno de espalhamento da luz .....	42
3.1.5 Teoria quântica do espalhamento Rayleigh e Raman.....	45
3.1.6 Espectroscopia Raman aplicada no estudo dos materiais carbonosos.....	48
3.1.7 Determinação do tamanho de cristalito em materiais carbonosos por espectroscopia Raman.....	54
3.2 Conceitos básicos de MEV/EDS .....	55
3.2.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	55

3.2.2 Espectroscopia de energia dispersiva de raios X.....	57
3.3 Conceitos básicos de DRX e sua aplicação aos materiais carbonosos.....	58
3.3.1 Difração de raios X.....	58
3.3.2 Difração de raios X e tamanho de cristalito .....	59
4. PARTE EXPERIMENTAL.....	62
4.1 Amostras.....	62
4.1.1 Detalhamentos sobre os tratamentos térmicos das amostras .....	62
4.1.2 Detalhamentos sobre a propriedades e composição da matéria mineral das amostras....	63
4.2 Espectroscopia Raman.....	64
4.2.1 O espectrômetro Raman .....	64
4.2.2 Instrumentação Raman .....	65
4.2.3 Iluminação da amostra e coleta da luz espalhada .....	65
4.2.4 Medição da intensidade da luz incidente.....	67
4.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	69
4.4 Difração de raios X (DRX).....	69
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	70
5.1 MEV de um CECB representativo da faixa intermediária de TTT .....	70
5.2 Fitólitos - micro corpos de SiO <sub>2</sub> no CECB com TTT de 500 a 1200 °C.....	71
5.3 Evolução dos fitólitos de intermediários para altas TTT.....	79
5.4 SiC e SiO <sub>2</sub> - nano e micro/submicropartículas de compostos de silício presentes em amostras de CECB com TTT de 1400 a 2000 °C.....	82
5.5 Análise da estrutura carbonosa por espectroscopia Raman.....	101
CONCLUSÕES .....	106
REFERÊNCIAS .....	108

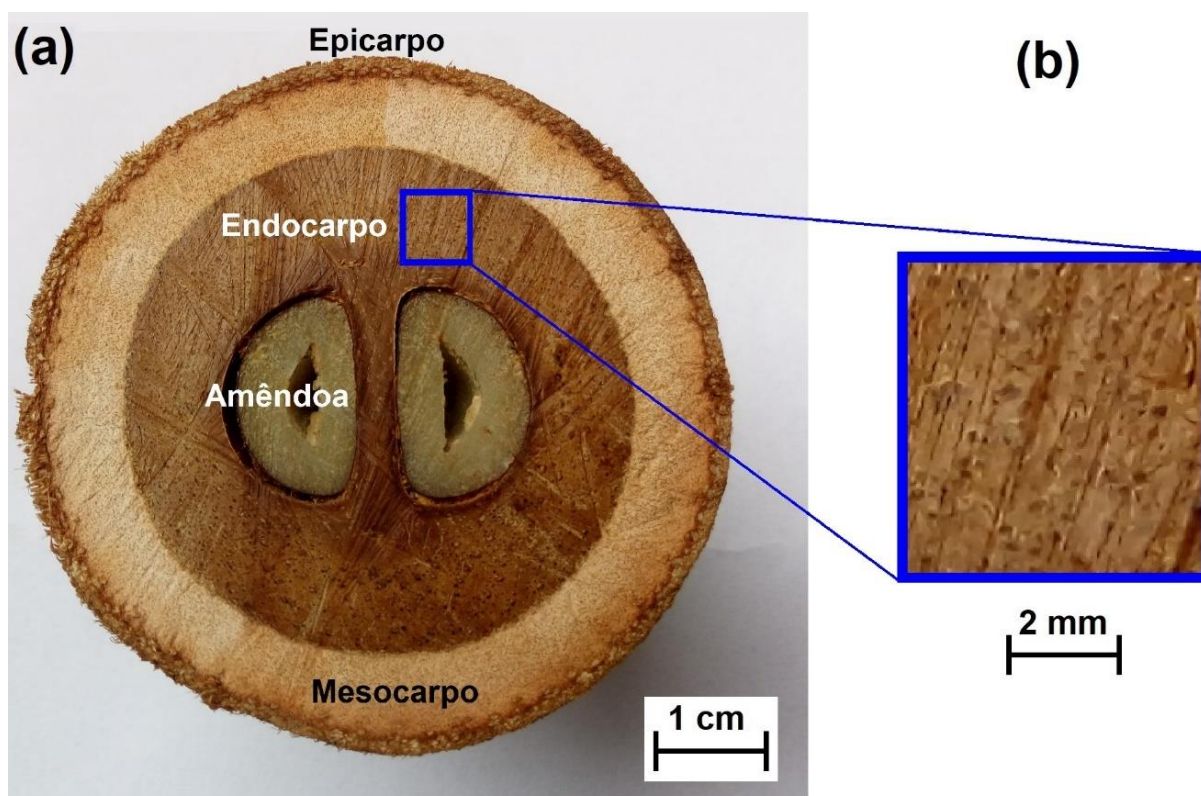
# CAPÍTULO 1

## 1. INTRODUÇÃO

Os precursores de biomassa são considerados uma fonte importante de energia renovável (AGARWAL; TARDIO; VENKATA MOHAN, 2013; DENG; LI; WANG, 2016; DENG et al., 2018; GAO et al., 2017) e um recurso abundante para a preparação de materiais tecnologicamente relevantes, como os carvões (ou carbonos) ativados (IOANNIDOU; ZABANIOTOU, 2007; KONG et al., 2016; LU et al., 2017; MATOS; LAINE; HERRMANN, 1999; PRAUCHNER; SAPAG; RODRÍGUEZ-REINOSO, 2016; YAHYA; AL-QODAH; NGAH, 2015). A matéria mineral presente em precursores de biomassa, carvões, coques e outros materiais carbonosos é importante, entre outras razões, porque pode fornecer efeitos catalíticos e influenciar o comportamento desses materiais em vários processos térmicos (GONG; ZHANG, 2017; GONZÁLEZ; MONTES-MORÁN; GARCIA, 2005; GRIGORE et al., 2009; LIU et al., 2013; RODRIGUES et al., 2012). O dióxido de silício ( $SiO_2$ , também conhecido como sílica) e o carvão de silício ( $SiC$ ) são componentes importantes frequentemente presentes na matéria mineral de muitos precursores de biomassa e alguns carvões tratados em altas temperaturas de tratamento térmico (TTT) (FREITAS et al., 2004; GALVAGNO et al., 2007; JENKINS et al., 1998; NARCISO-ROMERO; RODRIGUEZ-REINOSO, 1996). Aqui, estamos concentrados principalmente com a presença de  $SiO_2$  na matéria mineral do carvão de biomassa e seu comportamento em altas temperaturas de tratamentos térmicos, incluindo sua decomposição parcial, que envolve a interação de átomos de silício do  $SiO_2$  e átomos de carbono da matriz carbonosa, levando à formação de  $SiC$ .

O babaçu (*Attalea speciosa*, também conhecido como *Orbignya speciosa*, *O. phalerata*, *O. martiana* ou *O. oleifera*) é uma palmeira nativa abundante nos países da América do Sul (CARRAZZA; ÁVILA; SILVA, 2012; EMMERICH; LUENGO, 1996; TEIXEIRA, 2008). O coco babaçu (Figura 1a) é composto de epicarpo (~ 12% em peso), mesocarpo (~ 24% em peso), endocarpo (~ 57% em peso) e amêndoas (~ 7% em peso). Este trabalho está concentrado no endocarpo do coco babaçu (ECB), cuja seção transversal detalhada é mostrada na Fig. 1b. O ECB é um importante resíduo lignocelulósico gerado como subproduto do processo de produção de óleo de babaçu (extraído dos grãos). O ECB exibe uma densidade em torno de

1,27 g/cm<sup>-3</sup>, que excede as densidades da maioria das madeiras; apenas algumas madeiras duras (como *lignum vitae* e ébano) possuem densidades comparáveis (ALBERSHEIM et al., 2011; LIDE, 1992). O teor de matéria mineral de ECB é de 2% em peso, mas essa matéria mineral tem uma alta concentração de  $SiO_2$ : cerca de 80% em peso da matéria mineral (equivalente a 1,6% em peso do material de ECB) é composta de  $SiO_2$  (EMMERICH, 1987; EMMERICH et al., 1987).



**Figura 1.1** (a) Seção transversal de um coco de babaçu com duas amêndoas; (b) Visão detalhada da seção transversal do endocarpo babaçu (ECB) (o quadrado azul de (a) é ampliado por um fator de cinco em (b)). (fonte: Yapuchura et al (2019), JMS, Copyright 2018, Springer)

A presença de espécies de silício na biomassa tem sido objeto de estudo, pois muitas plantas possuem corpos sólidos de sílica que são importantes para o crescimento, resistência mecânica, rigidez, defesa de predadores e fungos, rigidez e controle térmico (NEETHIRAJAN; GORDON; WANG, 2009). As espécies de silício presentes nos precursores da biomassa natural também podem ser importantes para obter compostos de silício puro. Por exemplo, sílica de alta pureza, nitreto de silício ( $Si_3N_4$ ) e carbeto de silício ( $SiC$ ) podem ser obtidos de cascas de arroz, ECB, bambu e aerogéis de sílica carbonáceos (CHEUNG; NG, 2007; DELLA; KÜHN; HOTZA, 2002; FREITAS et al., 2004; FREITAS; EMMERICH; BONAGAMBA, 2000; KALAPATHY; PROCTOR; SHULTZ, 2000; LEE; B. CUTLER, 1975; LI et al., 2001). O

carbeto de silício ( $SiC$ ) pode ser produzido a partir da reação entre sílica ( $SiO_2$ ) e carbono (C) que estão presentes no material, que ocorre em temperaturas próximas a 1300 °C ou superior.

Os principais e mais comuns corpos de sílica presentes nas plantas são chamados de fitólitos (MADELLA; ALEXANDRE; BALL, 2005). Os fitólitos são compostos de  $SiO_2$  amorfos com quantidades variáveis de água (4-9% em peso) e pequenas quantidades de outros elementos (1-5% em peso); eles são formados por um processo de biomineralização e têm tamanhos e formas diferentes (MADELLA; ALEXANDRE; BALL, 2005; PRYCHID; RUDALL; GREGORY, 2003; SHAKOOR; BHAT; MIR, 2014; TWISS; SUESS; SMITH, 1969). Os tamanhos variam entre 10 e 30  $\mu m$ , mas ocasionalmente até 200  $\mu m$  (NEETHIRAJAN; GORDON; WANG, 2009), e a localização mais comum dos fitólitos no tecido da planta é na epiderme ou na célula da bainha de feixes vasculares (PRYCHID; RUDALL; GREGORY, 2003).

Grandes mudanças químicas, físicas e estruturais são produzidas no ECB quando este é pirolisado (tratado termicamente em vácuo ou atmosfera inerte) a baixas (como 200-450 °C), intermediárias (500-1200 °C) ou altas (1400-2200 °C) TTT (EMMERICH et al., 1987). Uma vez que os tratamentos térmicos removem a matéria volátil, aumentando o conteúdo de carbono fixo (e também o conteúdo de matéria mineral), o ECB resultante tratado termicamente pode ser chamado de carvão de ECB, e será referido aqui como CECB. O CECB comporta-se como materiais carbonosos do tipo não grafitizáveis, e suas alterações estruturais com a TTT têm sido estudadas por técnicas como espalhamento de raios-X a baixo ângulo e , difração de raios X (DRX) (EMMERICH et al., 1987; FREITAS; EMMERICH; BONAGAMBA, 2000), ressonância de spin eletrônico (RSE) (EMMERICH; RETTORI; LUENGO, 1991), e ressonância magnética nuclear no estado sólido (FREITAS et al., 2001). As principais transformações estruturais envolvem principalmente os cristalitos do tipo grafite do material e as ligações cruzadas aro-mo-alifáticas entre os cristalitos. Tais transformações podem explicar as mudanças notáveis com a TTT em propriedades como a resistividade elétrica (EMMERICH et al., 1987) e o módulo de elasticidade (Young) (EMMERICH; LUENGO, 1993).

Por outro lado, uma importante mudança físico-química ocorre na matéria mineral em 1300 °C de TTT, caracterizada por uma transformação parcial de  $SiO_2$  em  $SiC$  que pode explicar algumas mudanças importantes em larguras de linha de espectros de RSE da faixa de TTT intermediárias (EMMERICH; RETTORI; LUENGO, 1991), pois a dificuldade para preparar amostras de teste cilíndricas para as amostras da faixa de altas TTT porque a matéria mineral

do CECB (nessa faixa de altas TTT) contém *SiC* (que é um material abrasivo) (EMMERICH; LUENGO, 1993).

Espectroscopia Raman e MEV / EDS são importantes técnicas complementares não destrutivas usadas aqui. MEV / EDS tem sido empregado como uma ferramenta para caracterizar diferentes materiais de origem biológica (GREIL; LIFKA; KAINDL, 1998; LODHE et al., 2016; PATTERER, 2014; QADRI et al., 2015), permitindo análises morfológicas, estruturais e microquímicas (GOODHEW; HUMPHREYS; BEANLAND, 2000). MEV / EDS serão utilizados para fazer análises morfológicas e estruturais das amostras e avaliar a predominância e localização de espécies contendo átomos de carbono (C), silício (Si) e oxigênio (O) em várias posições das amostras.

A espectroscopia Raman tem sido utilizada para caracterizar materiais carbonosos tratados termicamente devido à sua alta sensibilidade, precisão e velocidade de execução (PIMENTA et al., 2007; RIBEIRO-SOARES et al., 2015; ZICKLER et al., 2006). Os materiais carbonosos tratados termicamente grafíticos e não grafíticos geralmente contêm duas bandas Raman principais (bandas D e G) centradas em  $\sim 1350$  e  $\sim 1575$   $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente (CANÇADO et al., 2006; FERRARI; ROBERTSON, 2000; NEMANICH; SOLIN, 1979; TAKAI et al., 2003; TAN; DENG; ZHAO, 1998; TUINSTRA; KOENIG, 1970). Além das bandas D e G, os materiais carbonosos que contêm outras fases estruturais podem exibir outras bandas Raman não associadas apenas ao carbono. Isto é possível usando o método de imagens Raman para analisar a superfície de vários materiais (NGUYEN et al., 2015; PARK et al., 2013; PIMENTA et al., 2007). A imagem Raman será usada aqui para analisar a presença de outras fases estruturais além da matriz carbonosa, como *SiO<sub>2</sub>* e *SiC*, em vários locais ao longo das amostras. DRX é uma técnica que foi extensivamente usada anteriormente (EMMERICH, 1987; EMMERICH et al., 1987) para determinar a evolução dos tamanhos de cristalitos tipo- grafite de carbono com TTT (através da análise das reflexões de Bragg correspondentes a cristalitos tipo-grafite) e será usada aqui para complementar os resultados obtidos com SEM / EDS e Raman para a faixa de altas TTT (as reflexões de Bragg correspondentes aos compostos de silício serão o foco da análise de XRD agora).

Em trabalhos anteriores no CECB foi possível observar com DRX as linhas indicativas da formação de *SiC* para as amostras com TTT > 1300 °C TTT (EMMERICH, 1987; EMMERICH et al., 1987). A presença de *SiO<sub>2</sub>* foi inferida apenas indiretamente a partir de técnicas como a RSE (EMMERICH; RETTORI; LUENGO, 1991). Portanto, nos trabalhos anteriores não foi

possível observar diretamente a presença de  $SiO_2$  e entender características como a localização e a morfologia das espécies de silício, e a transformação parcial gradual de  $SiO_2$  em  $SiC$ . O objetivo do presente trabalho é apresentar um estudo detalhado da transformação parcial de  $SiO_2$  em  $SiC$  no CECB utilizando microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplada a espectroscopia de energia dispersiva por raios X (EDS), espectroscopia Raman e XRD. Este trabalho almeja identificar a localização e morfologia das espécies de silício, e observar a transformação parcial gradual de  $SiO_2$  em  $SiC$  na CECB de TTT intermediárias até TTT elevadas. Isto é útil porque  $SiO_2$  e  $SiC$  são componentes importantes da matéria mineral de muitos precursores de biomassa e carvão, e não há nenhum estudo similar lidando com outros materiais carbonosos.



## CAPITULO 2

### 2. MATERIAIS CARBONOSOS

#### 2.1 Ligações químicas do átomo de carbono

O carbono é um elemento abundante na crosta terrestre. Ele possui uma incomparável capacidade de se associar quimicamente entre si e a diversos outros elementos, dando origem a uma cada vez maior quantidade de compostos orgânicos (MCENANEY, 1999). A capacidade de se associar está relacionada ao fenômeno da hibridização. No estado fundamental a configuração eletrônica do carbono é  $1s^2 2s^2 2p^2$ ; no entanto, a hibridização leva todos os quatro elétrons dos orbitais  $2s$  e  $2p$  a tomarem parte nas ligações químicas envolvendo os átomos de carbono tanto entre si como a diferentes átomos de outros elementos químicos. A hibridização ocorre na obtenção de um estado de menor energia para o átomo envolvido numa ligação química através da ocorrência na mistura das funções de onda que descrevem os orbitais  $2s$  e  $2p$ . Os átomos de carbono podem adotar três tipos de hibridização de orbitais:  $sp^3$ ,  $sp^2$  e  $sp$ .

Um átomo de carbono com hibridização  $sp^3$  define-se como a ligação de um orbital  $s$  com três orbitais  $p$  ( $p_x$ ,  $p_y$ ,  $p_z$ ) obtendo quatro orbitais híbridos  $sp^3$  com um ângulo máximo de separação aproximado de  $109,5^\circ$  gerando ligações puramente covalentes denominadas ligações  $\sigma$ , levando a uma orientação tetraédrica para a molécula assim formada. Exemplos desse tipo de coordenação química são encontrados na estrutura tridimensional do diamante e no gás metano ( $CH_4$ ) ou etano ( $C_2H_6$ ). A hibridização  $sp^2$  é uma mistura de um orbital  $s$  com dois orbitais  $p$  ( $p_x$ ,  $p_y$ ) para formar três orbitais híbridos  $sp^2$  (três orbitais  $\sigma$ ), que se concentram em um plano e fazendo ângulos de  $120^\circ$  entre si, nos orbitais atômicos  $p$  puros os carbonos dão origem a uma quarta ligação denominada  $\pi$ , na qual a densidade eletrônica concentra-se na direção perpendicular ao plano formada pelas outras ligações. Exemplos de estruturas planares por ligações do tipo  $sp^2$  são o grafite e o benzeno ( $C_6H_6$ ) e o etileno ( $C_2H_4$ ). A hibridização  $sp$  envolve a formação de ligações entre um orbital atômico  $s$  com um orbital  $p$  puro ( $p_x$ ), permitindo formar dois orbitais híbridos  $sp$  (duas ligações tipo  $\sigma$ ) com um elétron cada e uma máxima repulsão entre eles de  $180^\circ$  e dois orbitais  $p$  puros (duas ligações tipo  $\pi$ ) com um elétron cada sem hibridar. Os alcinos como o acetileno ( $C_2H_2$ ), são exemplos de substâncias que contêm hibridização  $sp$  nos carbonos envolvidas nas triplas ligações, uma repetição alternativa de

ligações simples e triplas como o policarbino ( $-C\equiv C-C\equiv C-$ ) e uma simples repetição de duplas ligações como o policumuleno ( $=C=C=C=C=$ ). As propriedades específicas das substâncias orgânicas dependem fortemente do tipo de ligação envolvido. Assim, a energia de ligação entre dois átomos de carbono com hibridização  $sp^3$  é 83 kcal/mol e a distância média entre eles fica em torno de 0,153 nm. No caso de dois átomos de carbono com hibridização  $sp^2$ , o elétron envolvido na ligação  $\pi$  leva ao aumento na energia de ligação de 147 kcal/mol e a distância média entre eles fica em torno de 0,134 nm. Para dois átomos com hibridização  $sp$ , os elétrons envolvidos na ligação  $\pi$  levam ao incremento na energia de ligação de 200 kcal/mol com uma distância média de 0,12 nm (INAGAKI; KANG, 2014; SETTON; BERNIER; LEFRANT, 2002).

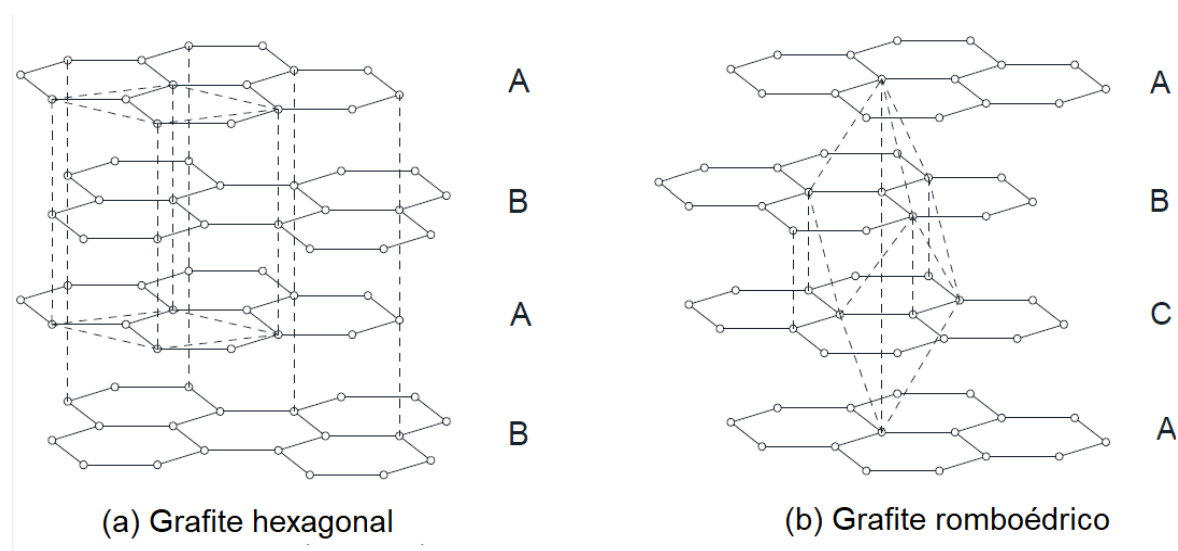
## 2.2 Estrutura do grafite

O grafite e o diamante são as duas formas alotrópicas mais conhecidas do carbono, sendo que o grafite é a forma mais estável, para temperaturas e pressão ambientais. O grafite mais abundante é o grafite Bernal (também chamado de grafite AB ou grafite hexagonal), que é formado por camadas de planos com átomos de carbono formando hexágonos numa estrutura cristalina determinada por (BERNAL, 1924). No grafite Bernal as camadas têm um empilhamento do tipo AB: planos do tipo A são superpostos a planos do tipo B, sendo que os átomos vizinhos de carbono dos planos B estão alternativamente ou acima dos centros dos hexágonos (sobre os espaços vazios) formados pelos átomos de carbono dos planos A ou exatamente acima de átomos de carbono dos planos A. A estrutura cristalina do grafite Bernal é hexagonal com 4 átomos por célula unitária (dois átomos vizinhos em cada plano) (Figura 2.1(a)).

Existe ainda uma segunda forma cristalina natural menos abundante do grafite com estrutura romboédrica, chamado de grafite romboédrico (ou grafite ABC). No grafite romboédrico além dos planos tipo A e B tem também planos do tipo C. Os planos do tipo C se encaixam acima dos do tipo B de forma semelhante aos B em cima dos A, só que os átomos de carbono dos planos C não têm posicionamento coincidente com os do tipo A. Eles estão alternativamente acima dos centros dos outros hexágonos de A ou exatamente acima dos outros átomos de carbono dos planos A (Figura 2.1(b)).

Tanto no grafite Bernal quanto no grafite romboédrico os átomos de carbono encontram-se organizados em planos com ligação  $sp^2$  e elétrons  $\pi$  deslocalizados. Os planos tendem-se a

empilhar um com outro devido à interação entre as nuvens de elétrons  $\pi$  entre os átomos de carbono de planos vizinhos por fracas forças de Van der Waals (FITZER et al., 2009; INAGAKI; KANG, 2014). A estrutura romboédrica transforma-se irreversivelmente na hexagonal a temperaturas maiores a 1600 K (RODRÍGUEZ-REINOSO, 1989)



**Figura 2.1** Estruturas cristalinas do grafite (a) hexagonal (ABAB) e (b) romboédrica (ABCABC) (ZHANG; WANG, 2017).

Outra estrutura denominada hexagonal simples tem um empilhamento ...AAAA... com todos os átomos de carbono em camadas consecutivas localizadas diretamente na parte superior umas das outras mas esta estrutura era considerado como um modelo teórico, no entanto, recentemente Redouani et al. (2018) produziram grafite com estas características.

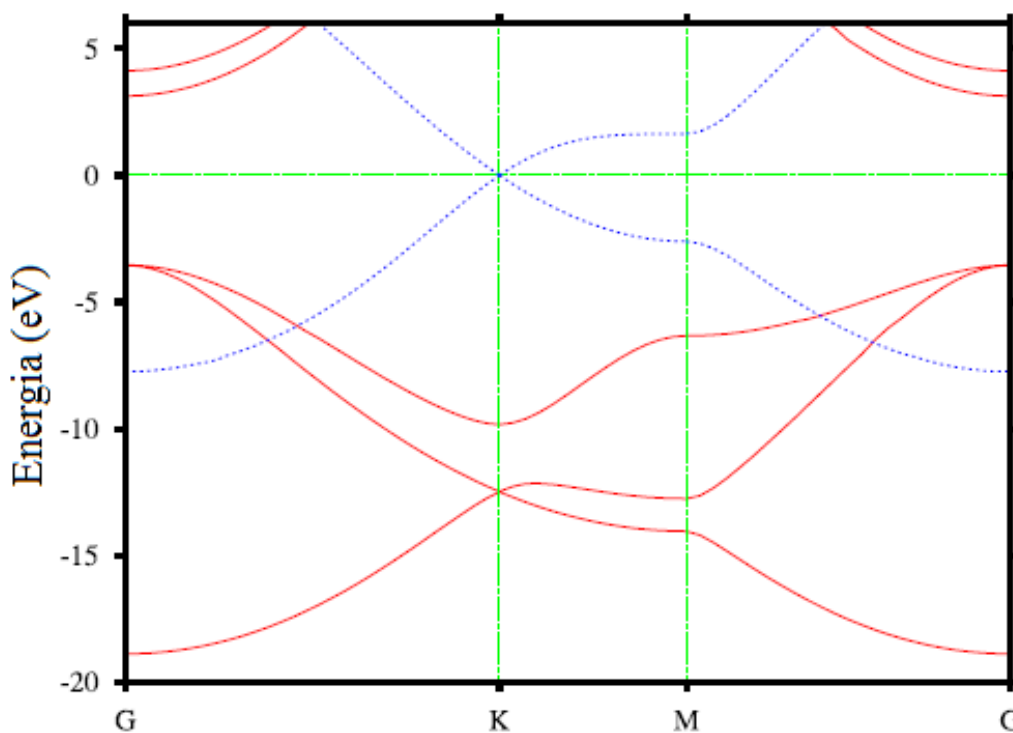
As dimensões da célula unitária do grafite hexagonal são  $a = b = 0,246$  nm no plano basal e  $c = 0,671$  nm, na direção perpendicular aos planos e para o grafite romboédrico são  $a = 0,249$  nm,  $b = 0,434$  nm e  $c = 0,671$  nm (PAULING, 1966). Além disso, cada arranjo estrutural possui diferentes números de átomos de carbono na célula unitária (hexagonal simples 2, hexagonal 4, romboédrica 6) e outra característica do grafite apresenta uma densidade cristalina de  $2,26$  g/cm<sup>3</sup>.

Conforme mostra a Tabela 2.1, os valores de propriedades físicas importantes do grafite (modulo de Young ( $E$ ), condutividade térmica ( $K$ ), resistividade elétrica ( $\rho$ ) e coeficiente de expansão térmica (CET)) nas direções  $a$  e  $c$  (paralelas e perpendiculares aos planos aromáticos A e B) são altamente anisotrópicas. Da mesma forma que o diamante, a condutividade térmica ao longo dos planos (direção  $a$ ) no grafite é muito alta e devido a fônons; na direção

perpendicular aos planos (direção  $c$ ) a condutividade térmica é muito mais baixa (SETTON; BERNIER; LEFRANT, 2002). As propriedades mecânicas e térmicas do grafite (módulo de elasticidade e condutividade térmica) na direção dos planos têm o valor particularmente alto devido à forte ligação  $\sigma$  oriunda da hibridização  $sp^2$ . A boa condutividade elétrica do grafite na direção dos planos é explicado pela teoria de bandas (KELLY, 1981). A banda de valência praticamente toca a banda de condução (ver Figura 2.2) e desta forma o grafite na direção dos planos pode ser considerado um semimetal.

**Tabela 2.1** Propriedades físicas do grafite hexagonal nas direções  $a$  e  $c$  (Fonte:(EMMERICH, 2014)).

Propriedade	$E$ (GPa)	$K$ ( $Wm^{-1}K^{-1}$ )	$\rho$ ( $\mu\Omega m$ )	$CET$ ( $10^{-6} K^{-1}$ )
Grafite eixo $a$	$1092 \pm 50$	$2100 \pm 100$	$0.40 \pm 0.02$	$-1.50 \pm 0.03$
Grafite eixo $c$	$39 \pm 4$	$4 \pm 2$	$60 \pm 10$	$27 \pm 2$

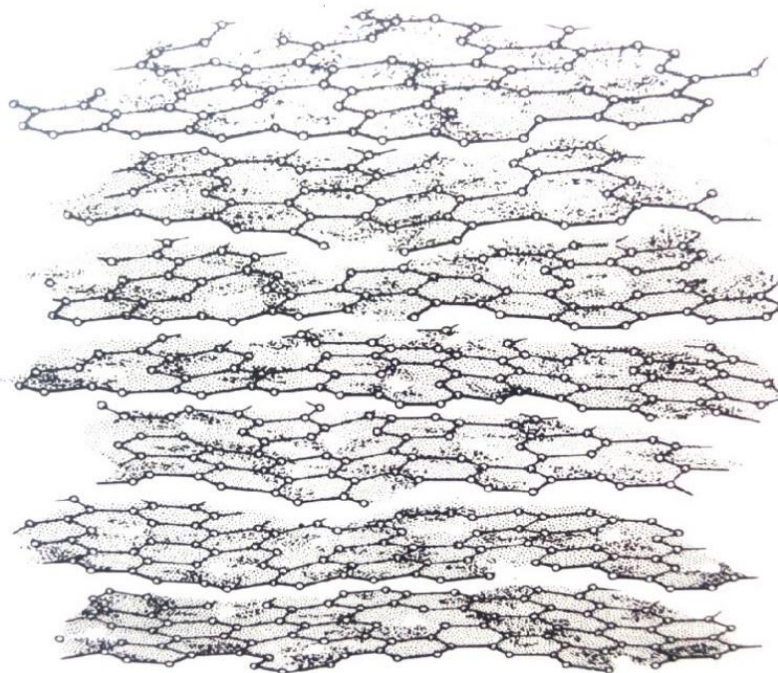


**Figura 2.2** Estrutura de bandas de grafeno monocamada. Linhas vermelhas sólidas são bandas  $\sigma$  e linhas azuis pontilhadas são bandas  $\pi$  (BOUKHVALOV; KATSNELSON; LICHTENSTEIN, 2008).

### 2.3. Classes de materiais carbonosos e grafitação

Além das estruturas sólidas regularmente empilhadas observadas no grafite cristalino existem estruturas com empilhamento menos ordenado constituídas predominantemente por átomos de carbono e heteroátomos como oxigênio, hidrogênio, entre outros; este tipo de estruturas sólidas são denominados materiais carbonosos (MARSH; HEINTZ; RODRÍGUEZ-REINOSO, 1997). Os materiais carbonosos podem ter uma ampla variedade de estruturas que estão diretamente relacionadas aos precursores e aos mecanismos pelos quais são formados. Nestas estruturas a maioria dos átomos de carbono estão arranjados em matrizes hexagonais planas ligadas um ao outro por fortes ligações covalentes. Uma das características deste tipo de materiais carbonosos é que apresentam uma estrutura denominada turbostrática. Este tipo de estruturas foi estudado primeiramente por Warren (1934). Posteriormente, Biscoe e Warren (1942) sugeriram o termo “turbostrático” para esta classe mesomórfica do sólido.

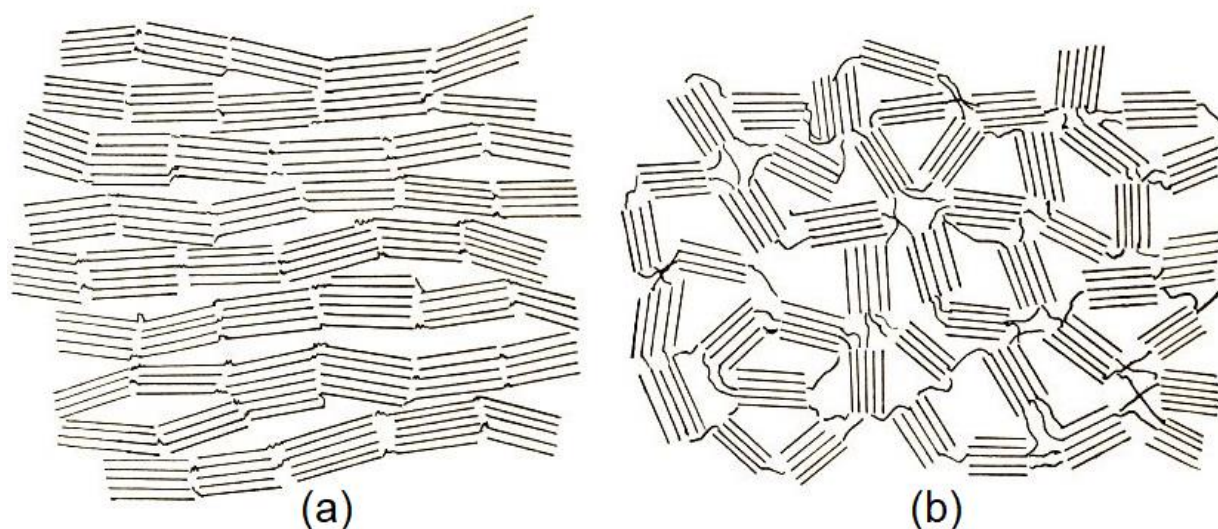
Biscoe e Warren (1942) mostraram experimentalmente que os planos sucessivos do tipo grafite estão dispostos aproximadamente paralelos e equidistantes, porém sem estarem mutuamente orientados como no grafite, com a diferença que o espaçamento interplanar médio é um pouco maior do que este último. As partículas que existem no material carbonoso, são então denominados de microcristalites turbostrático. Na Figura 2.3 observa-se o modelo proposto por Biscoe e Warren (1942)



**Figura 2.3** Estrutura turbostrática (BROKOS, 1969).

### 2.3.1 Processo de grafitação

Rosalind Franklin (1951) mostrou que certos materiais carbonosos quando submetidos a tratamentos térmicos mostram uma mudança gradual em direção a uma estrutura mais ordenada como a do grafite cristalino. Identificando duas classes de materiais com naturezas distintas e bem definidas: os materiais carbonosos grafitizáveis e os não-grafitizáveis. O processo de grafitação nos materiais carbonosos pode começar a acontecer para aquecimentos a temperaturas próximas a 1700 °C quando começa a desenvolver ordem atômica tridimensional do grafite. No entanto, o desenvolvimento da estrutura grafítica depende fortemente do tipo de estrutura inicial de precursor. O material carbonoso grafitizável é um material carbonoso não grafítico que se converte em grafítico através do tratamento térmico de grafitação. Ao serem tratados termicamente em temperaturas entre 1700 e 3000 °C apresentam evolução na direção à estrutura tridimensional do grafite. Já os materiais carbonosos não-grafitizáveis correspondem àqueles que mesmo tratados até 3000 °C, não mostram nenhum sinal de desenvolvimento homogêneo da estrutura grafítica tridimensional. As representações esquemáticas dos materiais carbonosos grafitizáveis e não grafitizáveis são mostrados na Figura 2.4 (a) e (b).



**Figura 2.4** Representação esquemática da estrutura de materiais (a) grafitizáveis e (b) não-grafitizáveis (FRANKLIN, 1951).

## 2.4 Biomassa e materiais carbonosos de biomassa

### 2.4.1 Biomassa

O ECB é uma matéria prima de origem vegetal (biomassa). Biomassa é um termo geral para denominar todo material orgânico proveniente de plantas tais como culturas agrícolas e seus resíduos, madeira e resíduos de madeira (DEMIRBAŞ, 2001; GAO et al., 2017). Os materiais de biomassa (como madeiras e plantas em geral) são constituídos basicamente de três polímeros (celulose, hemicelulose e lignina), e de outros materiais (entre 5 % a 10 % em massa). A combinação de celulose e hemiceluloses é chamada de holocelulose que geralmente representa 65% a 70% do peso seco da madeira (SJÖSTRÖM, 1993b).

A celulose é uma das substâncias orgânicas mais abundantes, ocorrendo em todo o reino vegetal (KOLLMANN; CÔTÉ, 1968). A celulose é o constituinte encontrado geralmente em maior quantidade nas biomassas, correspondendo a aproximadamente 40 - 45 % da massa total seca. A celulose é um homopolissacarídeo composto por unidades de  $\beta$ -D-glicopiranosose que estão ligadas por ligações glicosídicas. As moléculas de celulose são completamente lineares e têm uma forte tendência de ligações de hidrogênio intra e intermoleculares (SJÖSTRÖM, 1993b). Na natureza, ela toma as formas de microfibrilas, longas cadeias compostas de moléculas de celulose dispostas relativamente paralelas umas às outras. As fibras de algodão são celulose quase pura. Independentemente da sua origem, a celulose é sempre a mesma quimicamente, ainda que a origem e o arranjo das microfibrilas variem um pouco (KOLLMANN; CÔTÉ, 1968).

A hemicelulose pertence a um grupo de polissacáridos heterogêneos que se formam através de diferentes vias biossintéticas da celulose (SJÖSTRÖM, 1993b). Geralmente, as hemiceluloses têm um peso molecular muito menor do que a celulose e algumas são ramificadas (PETTERSEN, 1984). Muitas hemiceluloses têm numerosas cadeias laterais curtas, mas são essencialmente lineares e são consideradas macromoléculas bem pequenas em comparação com a celulose (KOLLMANN; CÔTÉ, 1968). A quantidade de hemicelulose em madeira seca está usualmente entre 20 e 30% (SJÖSTRÖM, 1993b).

A lignina é um polímero aromático constituído de unidades fenilpropano principalmente. Possui um arranjo tridimensional composto por ligações C-O-C e C-C e caracteriza-se por ser amorfo, altamente complexo e considera-se uma substância incrustante (ROWELL, 2005). Tem duas principais unidades repetitivas na estrutura da lignina denominadas guaiacil e siringuil

(PETTERSEN, 1984; ROWELL, 2005). As paredes de celulose da madeira tornam-se impregnadas de lignina no processo chamado de lignificações que aumenta a força e a dureza da célula e confere rigidez necessária à árvore. Esta macromolécula desempenha um papel vital no fornecimento de suporte mecânico para unir as fibras das plantas (BAJPAI, 2017). Os teores de lignina nas madeiras mole, de compressão e duras são 26 - 32%, 35 - 40% e 20 - 28 %, respectivamente (SJÖSTRÖM, 1993a).

#### **2.4.2 Materiais carbonosos de biomassa**

A Pirólise é o processo termoquímico para converter a biomassa em carvão (material carbonoso sólido), gerando gases não condensáveis e produtos gasosos condensáveis (DEMIRBAŞ, 2001). Uma grande variedade de materiais carbonosos utilizados atualmente é derivada de biomassa (casca de coco, madeiras e resíduos agrícolas) que é tratada numa atmosfera de gás inerte (ou vácuo) a temperaturas intermediárias ou elevadas. A carbonização elimina materiais voláteis e o produto sólido resultante é denominado carvão (DENG; LI; WANG, 2016). Durante a carbonização camadas de átomos de carbono com ligação  $sp^2$  formam microcristalites turbostráticos do tipo grafite. No entanto, os materiais carbonosos de biomassa têm por característica ser não-grafitizáveis, geralmente o alinhamento das camadas  $sp^2$  poliaromáticas é perturbado por ligações cruzadas entre eles na fase inicial da carbonização (ISHIMARU et al., 2007).

Os materiais de biomassa carbonizados possuem alta porosidade com micro-, meso- e macroporos com tamanhos que variam, respectivamente, entre,  $< 2$  nm, 2-50 nm e  $> 50$ nm (ROUQUEROL; ROUQUEROL, 2014). Os macroporos provem dos espaços próprios da matéria prima e os microporos são gerados no processo da pirólise, portanto ao aumentar a temperatura aumenta a microporosidade (VERHEIJEN et al., 2010). No geral, a porosidade e o tamanho das partículas do material carbonoso de biomassa dependem principalmente do tipo de biomassa usado e posteriormente serão influenciados pelas características do processo, sendo a temperatura da pirólise a mais importante. O uso dos materiais carbonosos de biomassa tem sido desenvolvido para produzir materiais como carvão ativado, carvão poroso e materiais carbonosos em aplicações energéticas (DENG; LI; WANG, 2016; GAO et al., 2017; IOANNIDOU; ZABANIOTOU, 2007; MA et al., 2015; YAHYA; AL-QODAH; NGAH, 2015).



## 2.5 Matéria mineral de materiais carbonosos e fitólitos

### 2.5.1 Matéria mineral de materiais carbonosos

Nos materiais carbonosos como nas biomassas e nos carvões a matéria mineral se decompõe em cinzas quando o material tem combustão completa sob ação térmica em uma atmosfera oxidante. A matéria mineral inclui todos os elementos do material carbonoso com exceção de *C, H, O, N* e *S*. Em carvões minerais parte da matéria mineral pode ser encontrada separada da matéria orgânica (BOSTRÖM et al., 2010; VASSILEV; TASCÓN, 2003).

A composição da matéria mineral em materiais carbonosos provenientes de biomassa em alguns casos depende das condições de solo na qual a biomassa cresceu. São encontrados compostos minerais como  $SiO_2$  e sais de cálcio, potássio e magnésio, com outros sais em menor quantidade. Assim como, os radicais ácidos, carbonatos, fosfatos, silicatos, sulfatos e oxalatos (BOSTRÖM et al., 2010; VASSILEV; TASCÓN, 2003).

Como mencionado, nos materiais carbonosos de biomassa a matéria mineral resultante do processo de queima ou combustão completa da parte orgânica é chamada de cinzas. Os elementos mais significantes encontrados nas cinzas são *Si, Ca, Mg, K, Na, P, S, Cl, Al, Fe* e *Mn*, bem como oxigênio (*O*), pois os elementos estão normalmente sob a forma de óxidos. Tais elementos em conjunção com oxigênio formam em geral mais de 95% em peso das cinzas (BOSTRÖM et al., 2010; RAVEENDRAN; GANESH; KHILAR, 1995). A quantidade de cinzas depende do tipo de biomassa e a maior quantidade de cinzas é devida principalmente aos cristais de sílica na estrutura da biomassa. No entanto, em algumas biomassas a concentração de fosforo pode ser maior que a de silício. (BOSTRÖM et al., 2010; RAVEENDRAN; GANESH; KHILAR, 1995).

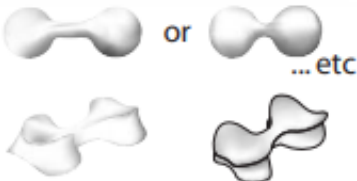












### 2.5.2 Fitólitos

Na biomassa um dos minerais que são encontrados em maior quantidade é a sílica, no entanto, a sílica encontrada em biomassa é denominada fitólito. Os fitólitos são partículas de sílica amorfa que se acumulam nos tecidos vegetais. A formação dos fitólitos resultam de um processo de biomineralização que é a precipitação de um mineral resultante do metabolismo de um organismo vivo, quer dizer, da atividade celular. Em geral, dentro de algumas biomassas o silício encontra-se na forma oxido de silício amorfo  $(SiO_2.nH_2O)(s)$  ou dissolvido como  $Si(OH)_4(aq)$  no fluido da biomassa (FREITAS; EMMERICH; BONAGAMBA, 2000). Diversos estudos enfatizaram a importância de plantas que acumulam Si (por exemplo,

gramíneas, ciperáceas, palmeiras; algumas árvores decíduas temperadas e coníferas; e muitas madeiras tropicais), que depositaram quantidades significativas de sílica hidratada amorfa em seus tecidos como fitólitos (STREET-PERROTT; BARKER, 2008). Uma das funções dos fitólitos é que fornecem proteção às plantas. Essas estruturas rígidas de sílica ajudam a tornar as plantas mais difíceis de consumir e digerir, fornecendo aos tecidos da planta uma textura granulosa ou espinhosa (HUNT et al., 2008).

Durante muito tempo a nomenclatura de plantas silicificadas variou. Desde a sua descoberta até aos dias de hoje, foram denominadas "células de sílica", "opala vegetal", "opala biogénica", "fitólitos de opala" e "fitólitos de sílica" (PETÔ, 2007). Os fitólitos são estruturas microscópicas feitas de sílica, encontradas em biomassa e que permanecem nela após a decomposição da planta e caracterizam-se por ter diferentes formas e tamanhos. Alguns exemplos dos diferentes fitólitos que existem podem ser observados na Figura 2.5.

Uma vez que alguns morfotipos são específicos de determinadas famílias e subfamílias, quando preservados em solos e/ou sedimentos, podem permitir a identificação das plantas que os produziram (PIPERNO, 2006). Dessa forma, um conjunto de fitólitos pode caracterizar uma formação vegetal, representando um importante conjunto de dados para estudos que visam à reconstrução paleoambiental (LIMA LORENTE et al., 2015). Além disso, os fitólitos em plantas abrem a possibilidade da extração de sílica, sílica de alta pureza e carbeto silício (dependendo da TTT à qual a biomassa foi submetida) (FREITAS; EMMERICH; BONAGAMBA, 2000; NEETHIRAJAN; GORDON; WANG, 2009; QADRI et al., 2015).

(a)	(b)	(c)
	Bilobate short cell	Dumbbell or bilobate
	Trapeziform short cell	Square or rectangle
	Cylindrical polylobate	Polylobate
	Trapeziform polylobate	Polylobate
	Trapeziform sinuate	
	Elongate echinate long cell	Elongate spiny or elongate sinuous
	Cuneiform bulliform cell	Bulliform or fan-shaped
	Parallelepipedal bulliform cell	Bulliform
	Acicular hair cell	Point-shaped
	Unciform hair cell	Point-shaped
	Globular granulate	Spherical rugose
	Globular echinate	Spherical crenate
	Cylindric sulcate tracheid	Tracheid

**Figura 2.5** (a) Desenhos esquemáticos, (b) nomes ICPN (*International Code Phytolith Code*), (c) denominação antiga (MADELLA; ALEXANDRE; BALL, 2005).

## CAPÍTULO 3

### 3 ESPECTROSCOPIA RAMAN, MEV/EDS E DRX EM MATERIAIS CARBONOSOS

#### 3.1 Espectroscopia Raman e sua aplicação aos materiais carbonosos

##### 3.1.1 Introdução

Em 1871 Lord Rayleigh formulou uma teoria clássica do espalhamento da luz sem mudança de frequência (espalhamento elástico) denominado dispersão Rayleigh. A dispersão de Rayleigh da luz solar na atmosfera é a principal razão pela qual o céu é azul. Posteriormente, o fenômeno de espalhamento inelástico da luz monocromática (espalhamento com mudança de frequência) foi postulado primeiramente por Smekal (1923) usando a teoria quântica. A primeira observação desse fenômeno foi feita por Ramanathan (1923) que tentou explicar por que em certos líquidos (água, éter, álcoois de metilo e etilo) a despolarização da luz dispersa variou com o comprimento de onda da radiação incidente. Raman e Krishnan (1928) continuaram esses primeiros resultados e realizaram uma experiência onde a luz solar foi focada por um telescópio em uma amostra que consistia de um líquido purificado ou um vapor sem poeira. Uma segunda lente foi colocada sobre a amostra para coletar a radiação dispersa. Um sistema de filtros ópticos foi usado para mostrar a existência de radiação dispersa com uma frequência alterada da luz incidente, característica principal do fenômeno. O trabalho explicando o fenômeno obteve o prêmio Nobel em Física, sendo que o fenômeno passou a levar o nome Raman. Desde então, o fenômeno foi referido como espectroscopia Raman.

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. O invento do laser no início de 1960 não só revolucionou a prática da espectroscopia Raman linear, mas também levou à descoberta de uma variedade de efeitos Raman não lineares. O desenvolvimento dos lasers de  $\text{Ar}^+$  e  $\text{Kr}^+$ , associados aos espectrômetros Raman comerciais com duplo e triplo monocromador tornaram obsoletas as técnicas anteriores. Com estes

avanços, o estudo do espalhamento da luz cresceu e a espectroscopia Raman foi consolidada como uma técnica de grande aplicabilidade.

### 3.1.2 Teoria clássica do espalhamento da luz

Consideramos a natureza da relação entre o momento de dipolo elétrico induzido de uma molécula e o campo elétrico dinâmico que a produz. O campo elétrico dinâmico é caracterizado por  $\mathbf{E}$ , o vetor de campo elétrico dependente do tempo da radiação incidente que, nos fenômenos incoerentes que estamos tratando, é uma onda plana monocromática de frequência  $\omega_I$ . O vetor momento de dipolo elétrico induzido dependente do tempo de uma molécula pode ser escrito como a soma de uma série de vetores de momento de dipolo elétrico induzidos dependente do tempo  $\mathbf{p}^1, \mathbf{p}^2, \mathbf{p}^3 \dots$  como segue (LONG, 2002):

$$\mathbf{p} = \mathbf{p}^1 + \mathbf{p}^2 + \mathbf{p}^3 + \dots, \quad (3.1)$$

a relação entre  $\mathbf{p}^1, \mathbf{p}^2, \mathbf{p}^3$  caracterizam-se por  $\mathbf{p}^1 \gg \mathbf{p}^2 \gg \mathbf{p}^3$ , analisando somente a relação entre  $\mathbf{p}^1$  e  $\mathbf{E}$  de primeira ordem, devido a que componentes de ordem maior de  $\mathbf{p}$  são desprezíveis temos:

$$\mathbf{p}^{(1)} = \boldsymbol{\alpha} \mathbf{E}, \quad (3.2)$$

onde,  $\mathbf{p}^{(1)}$  é linear em  $\mathbf{E}$  e  $\boldsymbol{\alpha}$  é o tensor polarizabilidade elétrica no caso de uma vibração molecular o tensor dependera do tempo. Escrevendo a equação 3.2 na forma de componente

$$p_{\rho}^{(1)} = \alpha_{\rho\sigma} E_{\sigma}, \quad (3.3)$$

para  $\mathbf{p}^{(1)}$  linear em  $\mathbf{E}$ , pode haver três componentes de frequência, um associado com o espalhamento Rayleigh com frequência  $\omega_I$  e duas associadas com o espalhamento Raman com frequências  $\omega_I \pm \omega_M$ , onde  $\omega_M$  é uma frequência molecular. Reescrevendo a equação (3.3) com as componentes do espalhamento Rayleigh e Raman temos:

$$\mathbf{p}_0(\omega_I) = \boldsymbol{\alpha}^{Ray} \mathbf{E}_0(\omega_I), \quad (3.4)$$

$$\mathbf{p}_0(\omega_I \pm \omega_M) = \boldsymbol{\alpha}^{Ram} \mathbf{E}_0(\omega_I), \quad (3.5)$$

onde  $\mathbf{p}_0(\omega_I)$  e  $\mathbf{p}_0(\omega_I \pm \omega_M)$  denota as amplitudes independentes do tempo associadas aos dipolos elétricos induzidos oscilando nas frequências indicadas;  $\mathbf{E}_0(\omega_I)$  indica a amplitude do

campo elétrico independente do tempo da radiação incidente de frequência  $\omega_I$ ;  $\alpha^{Ray}$  é um tensor de polarização de equilíbrio e  $\alpha^{Ram}$  é um tensor de polarização associado com  $\omega_M$ .

### 3.1.3 Teoria clássica do espalhamento Raman

Classicamente, o vetor de momento de dipolo induzido oscila com sobreposição de frequências fazendo uso da relação

$$\mathbf{p}^{(I)} = \boldsymbol{\alpha} \mathbf{E}, \quad (3.6)$$

onde  $\mathbf{E}$  é o vetor de campo elétrico da onda plana incidente, radiação monocromática de frequência  $\omega_I$  e  $\boldsymbol{\alpha}$  é o tensor de polarizabilidade da molécula.

$$\boldsymbol{\alpha} = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix}, \quad (3.7)$$

este tensor representa a resposta das moléculas ao campo elétrico externo.

Quando o sistema de espalhamento da molécula é livre para vibrar, mas não gira; isto é, a molécula é fixada no espaço em sua configuração de equilíbrio, mas os núcleos podem vibrar sobre suas posições de equilíbrio (LONG, 2002). A variação da polarizabilidade com as vibrações da molécula pode ser expressa expandindo cada componente  $\alpha_{\rho\sigma}$  do tensor de polarização  $\boldsymbol{\alpha}$  a em uma série de Taylor em relação às modos normais de vibração, como segue

$$\alpha_{\rho\sigma} = (\alpha_{\rho\sigma})_0 + \sum_k \left( \frac{\partial \alpha_{\rho\sigma}}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k + \frac{1}{2} \sum_{k,l} \left( \frac{\partial^2 \alpha_{\rho\sigma}}{\partial Q_k \partial Q_l} \right) Q_k Q_l + \dots, \quad (3.8)$$

onde  $(\alpha_{\rho\sigma})_0$  é o valor na posição de equilíbrio,  $Q_k, Q_l, \dots$  são os modos normais de vibração associados com a frequência vibracional  $\omega_k, \omega_l, \dots$ , e a somatória sobre todos os modos normais. O sub índice '0' nas derivadas indica que são tomadas na configuração de equilíbrio. Eliminando os termos que envolvem potências de Q superiores a 1. Esta aproximação é muitas vezes referida como a aproximação harmônica elétrica

$$(\alpha_{\rho\sigma})_k = (\alpha_{\rho\sigma})_0 + (\alpha'_{\rho\sigma})_k Q_k, \quad (3.9)$$

e

$$(\alpha'_{\rho\sigma})_k = \left( \frac{\partial \alpha_{\rho\sigma}}{\partial Q_k} \right)_0, \quad (3.10)$$

$(\alpha'_{\rho\sigma})_k$  são componentes de um novo tensor  $\alpha'_k$  chamado derivada do tensor de polarizabilidade, todas as componentes são derivadas de polarizabilidade com relação ao modo normal  $Q_k$ . A equação (3.9) é válida para todas as componentes do tensor e escrevemos como

$$\alpha_k = \alpha_0 + \alpha'_k Q_k, \quad (3.11)$$

onde  $\alpha_k$  é um tensor com componentes  $(\alpha_{\rho\sigma})_k$  e  $Q_k$  uma quantidade escalar multiplica todas as componentes de  $\alpha'_k$ . Assumindo um movimento harmônico simples, a dependência do tempo de  $Q_k$  é dada por:

$$Q_k = Q_{k_0} \cos(\omega_k t), \quad (3.12)$$

onde  $Q_{k_0}$  é a amplitude do modo normal. Substituindo a equação (3.12) em (3.11) obtemos a dependência do tempo do tensor polarizabilidade resultante da k-ésima vibração molecular:

$$\alpha_k = \alpha_0 + \alpha'_k Q_{k_0} \cos(\omega_k t), \quad (3.13)$$

Introduzindo na equação (3.1) a dependência da frequência de  $E$  dado por

$$E = E_0 \cos \omega_1 t, \quad (3.14)$$

e de  $\alpha_k$  na equação (3.13), temos

$$p^{(1)} = \alpha_0 E_0 \cos \omega_1 t + \alpha'_k E_0 Q_{k_0} \cos(\omega_k t) \cos \omega_1 t, \quad (3.15)$$

usando a identidade trigonométrica:

$$\cos A \cos B = \frac{1}{2} \{ \cos(A+B) + \cos(A-B) \}. \quad (3.16)$$

A expressão (3.15) pode-se escrever a equação para  $p^{(1)}$

$$p^{(1)} = \alpha_0 E_0 \cos \omega_1 t + \frac{1}{2} \alpha'_k E_0 Q_{k_0} [ \cos(\omega_1 + \omega_k) t + \cos(\omega_1 - \omega_k) t ] \quad (3.17)$$

$$p^{(1)} = p^{(1)}(\omega_1) + p^{(1)}(\omega_1 - \omega_k) + p^{(1)}(\omega_1 + \omega_k). \quad (3.18)$$

Identificando os valores

$$p^{(1)}(\omega_1) = p_0^{Ray} \cos \omega_1 t, \quad (3.19)$$

com

$$\mathbf{p}_0^{Ray} = \boldsymbol{\alpha}^{Ray} \cdot \mathbf{E}_0, \quad (3.20)$$

e

$$\boldsymbol{\alpha}^{Ray} = \boldsymbol{\alpha}_0, \quad (3.21)$$

além disso

$$\mathbf{p}^{(I)}(\omega_l \pm \omega_k) = \mathbf{p}_{k_0}^{Ram} \cos(\omega_l \pm \omega_k) t, \quad (3.22)$$

com

$$\mathbf{p}_{k_0}^{Ram} = \boldsymbol{\alpha}_k^{Ram} \mathbf{E}_0, \quad (3.23)$$

e

$$\boldsymbol{\alpha}_k^{Ram} = \frac{I}{2} \boldsymbol{\alpha}'_k Q_k, \quad (3.24)$$

As funções cosseno nas equações (3.19) e (3.22) define as frequências de dipolo induzido, as equações (3.21) e (3.24) define os tensores do espalhamento Rayleigh e Raman introduzidos nas equações (3.4) e (3.5). Representando na forma exponencial as equações tratadas anteriormente (LONG, 2002):

Na equação (3.12)

$$Q_k = \frac{I}{2} Q_{k_0} \{ \exp[-i(\omega_k t)] + \exp[i(\omega_k t)] \}, \quad (3.25)$$

para a equação (3.14)

$$\mathbf{E} = \frac{1}{2} \mathbf{E}_0 \{ \exp[-i\omega_1 t] + \exp[i\omega_1 t] \}, \quad (3.26)$$

para a equação (3.20)

$$\mathbf{p}^{(I)}(\omega_l) = \frac{I}{2} \mathbf{p}_0^{Ray} \{ \exp[-i\omega_l t] + \exp[i\omega_l t] \}, \quad (3.27)$$

para a equação (3.22)

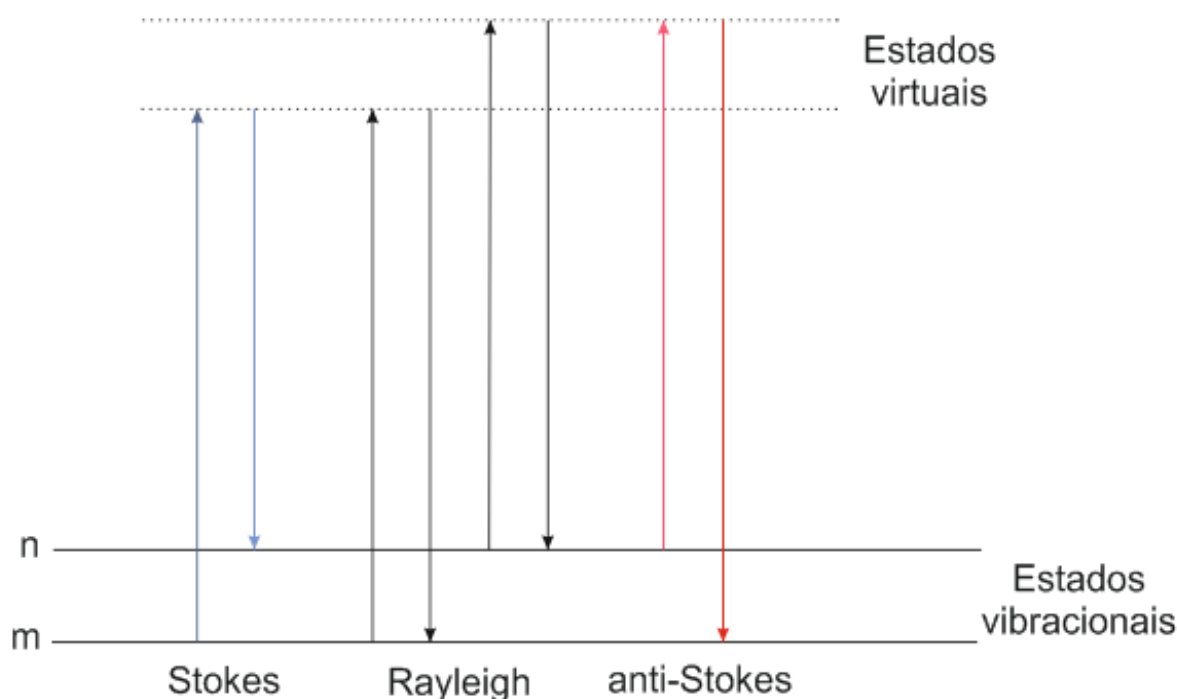
$$\mathbf{p}^{(I)}(\omega_l \pm \omega_k) = \frac{I}{2} \mathbf{p}_0^{Ram} \{ \exp[-i(\omega_l \pm \omega_k) t] + \exp[i(\omega_l \pm \omega_k) t] \}. \quad (3.28)$$



Na equação (3.27) a frequência de radiação incidente é correspondente ao espalhamento Rayleigh (espalhamento elástico). Na equação (3.28) aparecem radiações espalhadas com frequência  $\omega_I - \omega_k$  (espalhamento Raman Stokes) e  $\omega_I + \omega_k$  (espalhamento Raman anti-Stokes; para este termo contribuir é necessário que  $(da/dQ)_0 \neq 0$ , ou seja, deve haver variação da polarizabilidade com o pequeno deslocamento da coordenada  $Q$  em torno da posição de equilíbrio. classicamente as duas deveriam ter a mesma intensidade, mas observa-se que a Stokes é mais intensa do que a anti-Stokes (SALA, 2008).

A Figura 3.1, 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 Raman Stokes, temos que o sistema decai para um estado vibracional mais energético que o estado inicial, espalhando fótons de menor energia, já que parte da energia do fóton fica no sistema. No espalhamento Raman 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 diz-se que um fônon foi aniquilado. 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.

Este tratamento clássico relativamente simples nos fornece uma imagem qualitativa útil dos mecanismos de espalhamento Rayleigh e Raman. 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 (CANÇADO, 2006).



**Figura 3.1** 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 do fóton incidente (setas para cima) quanto a energia do fóton espalhado (SMITH; DENT, 2005)

A abordagem clássica dá a dependência correta da frequência para o espalhamento Rayleigh e para o espalhamento Raman. Também mostra, corretamente, a dependência do tensor espalhamento Rayleigh com o tensor polarizabilidade de equilíbrio  $\alpha_0$ , e a previsão da dependência do tensor espalhamento Raman vibracional com a derivada do tensor polarizabilidade  $\alpha'_k$  para determinadas situações. No entanto, a teoria clássica tem suas limitações. Por exemplo, não pode ser aplicada as rotações moleculares, pois a teoria clássica não atribui frequência rotacional discreta específica para as moléculas (LONG, 2002).

### 3.1.4 Tratamento quântico do fenômeno de espalhamento da luz

O tratamento quântico do fenômeno de espalhamento da luz, continuamos tratando classicamente a radiação eletromagnética, no entanto, tratamos a molécula interagindo no sistema material quântico. Consideramos os campos elétricos e magnéticos associados à radiação eletromagnética incidente produzindo perturbações dos estados da molécula e utilizamos os métodos da mecânica quântica para calcular as propriedades do sistema perturbado. No tratamento da mecânica quântica o dipolo elétrico induzido da teoria clássica é substituído pelo dipolo elétrico de transição associado com uma transição na molécula de um

estado inicial  $i$  para o estado final  $f$  que foi induzido pelo campo elétrico incidente de frequência  $\omega_I$  (LONG, 2002).

Portanto, escrevendo o vetor dipolo elétrico de transição induzida total, análoga a equação (3.1) do caso clássico:

$$(\mathbf{p})_{fi} = (\mathbf{p}^{(1)})_{fi} + (\mathbf{p}^{(2)})_{fi} + (\mathbf{p}^{(3)})_{fi} + \dots \quad (3.29)$$

A transição total do dipolo elétrico  $p_{fi}$  é dado por

$$(\mathbf{p})_{fi} = \langle \psi_f' | \hat{p} | \psi_i' \rangle, \quad (3.30)$$

onde  $\psi_i'$  e  $\psi_f'$  são as funções de onda perturbadas dependentes do tempo dos estados inicial e final da molécula.  $\hat{p}$  é o operador momento do dipolo elétrico.

As funções de onda perturbadas dependentes do tempo podem ser representadas por expansões em series

$$\Psi_r' = \Psi_r^{(0)} + \Psi_r^{(1)} + \Psi_r^{(2)} + \dots + \Psi_r^{(n)}, \quad (3.31)$$

onde  $\Psi_r^{(0)}$  representa o estado sem perturbar,  $\Psi_r^{(1)}$  é a modificação de primeira ordem de  $\Psi_r^{(0)}$  como resultado da perturbação,  $\Psi_r^{(2)}$  é a modificação de segunda ordem de  $\Psi_r^{(0)}$  e assim por diante, e de forma semelhante até o estado final.

A teoria de perturbação dependente do tempo permite que as funções de onda perturbadas sejam expressas como combinações lineares das funções de onda não perturbadas. Quando a interação hamiltoniana  $\hat{H}$  envolve apenas um termo do dipolo elétrico, que designamos como  $\hat{H}_p$ , podemos escrever

$$\begin{aligned} \Psi_i^{(1)} &= \sum_r a_{p_{ir}}^{(1)} \Psi_r^{(0)} \\ \Psi_i^{(2)} &= \sum_r a_{p_{ir}}^{(2)} \Psi_r^{(0)} \\ &\vdots \\ \Psi_i^{(n)} &= \sum_r a_{p_{ir}}^{(n)} \Psi_r^{(0)}, \end{aligned} \quad (3.32)$$

a relação geral é a seguinte

$$\Psi_f^{(n)} = \sum_r a_{p_{fr}}^{(n)} \Psi_r^{(0)}, \quad (3.33)$$

em todos os casos a soma sobre todos os estados do sistema.  $a_{p_{ir}}$  e  $a_{p_{fr}}$  são coeficientes e o índice  $p$  é introduzido para indicar que eles são gerados pelo hamiltoniano de interação de dipolo elétrico  $\widehat{H}_p$ .  $a_{p_{ir}}^{(1)}$  e  $a_{p_{fr}}^{(1)}$  são lineares em  $\mathbf{E}$ ,  $a_{p_{ir}}^{(2)}$  e  $a_{p_{fr}}^{(2)}$  quadráticas em  $\mathbf{E}$  e assim por diante.

Introduzimos as expansões em série para  $\psi'_i$  e  $\psi'_f$  na equação 3.31, na equação (3.30), juntamos os termos de acordo a sua dependência sobre a força de campo elétrico perturbado  $\mathbf{E}$  e relacionamos com os termos correspondentes da equação (3.29). Para o primeiro termo da equação 3.29 encontramos que

$$(\mathbf{p}^{(1)})_{fi} = \langle \Psi_f^{(0)} | \widehat{\mathbf{p}} | \Psi_i^{(1)} \rangle + \langle \Psi_f^{(1)} | \widehat{\mathbf{p}} | \Psi_i^{(0)} \rangle, \quad (3.34)$$

onde  $\psi_i^{(0)}$  e  $\psi_f^{(0)}$  são as funções de onda dependentes do tempo sem perturbar no estado inicial  $i$  e o estado final  $f$ , respectivamente.  $\psi_f^{(1)}$  e  $\psi_i^{(1)}$  são as funções de onda dependente do tempo perturbado de primeira ordem, e  $\widehat{\mathbf{p}}$  é o operador de momento de dipolo elétrico.

O momento de transição que denominamos  $(\mathbf{p}^{(0)})_{fi}$  é dado por

$$(\mathbf{p}^{(0)})_{fi} = \langle \Psi_f^{(0)} | \widehat{\mathbf{p}} | \Psi_i^{(0)} \rangle, \quad (3.35)$$

este momento de transição é independente de  $\mathbf{E}$ , e envolve apenas funções de onda não perturbadas. Relacionando uma transição direta entre estados inicial e final não perturbados e sem espalhamento da luz e, portanto, não precisa ser considerado mais aqui.

Selecionando a partir de  $(\mathbf{p}^{(1)})_{fi}$  as componentes com as dependências de frequência corretas para o espalhamento de Rayleigh e Raman, encontramos que as amplitudes do dipolo elétrico de transição podem ser moldadas nas formas

$$\left( \mathbf{p}_0^{(1)}(\omega_I) \right)_{ii} = (\boldsymbol{\alpha})_{ii} \cdot \mathbf{E}_0(\omega_I), \quad (3.36)$$

e

$$\left( \mathbf{p}^{(1)}(\omega_I \pm \omega_M) \right)_{fi} = (\boldsymbol{\alpha})_{fi} \cdot \mathbf{E}_0(\omega_I), \quad (3.37)$$

onde  $(\alpha)_{ii}$  e  $(\alpha)_{fi}$  são tensores de polarizabilidade de transição associados com o espalhamento Rayleigh e Raman, respectivamente.

### 3.1.5 Teoria quântica do espalhamento Rayleigh e Raman

O tratamento de um fóton entrante como fonte de uma perturbação dependente do tempo sobre os níveis de energia da molécula. Partimos de uma função de onda dependente do tempo sem perturbar para a molécula.

$$\Psi_r^{(0)} = \psi_r \exp(-it(\omega_r - i\Gamma_r)) \quad (3.38)$$

onde  $\Gamma_r$  está relacionado à largura a meia altura ou tempo de vida  $\tau_r$  do estado  $r$  relacionado a  $2\Gamma_r$  pela relação  $\tau_r \propto 1/2\Gamma_r$  princípio de incerteza.

A função de onda perturbada é expressada na forma:

$$\Psi_r' = \Psi_r^{(0)} + \Psi_r^{(1)} + \dots \quad (3.39)$$

Para analisar a equação (3.39) primeiro obtemos a relação das funções de onda dependentes do tempo perturbadas  $\Psi_i^{(1)}$ ,  $\Psi_f^{(1)}$  e as funções de onda dependentes do tempo do sistema sem perturbar. As relações são obtidas supondo que a perturbação é de primeira ordem, a interação hamiltoniana da perturbação é de natureza totalmente do dipolo elétrico, a perturbação é produzida pelo campo elétrico dependente do tempo associado com uma onda eletromagnética monocromática plana de frequência  $\omega_1$ . Então, usando a teoria das perturbações dependentes do tempo de primeira ordem

$$\Psi_i^{(1)} = \sum_r a_{p_{ir}}^{(1)} \Psi_r^{(0)} \quad (3.40)$$

e

$$\Psi_f^{(1)} = \sum_r a_{p_{fr}}^{(1)} \Psi_r^{(0)} \quad (3.41)$$

Substituindo (3.40) e (3.41) na equação (3.34)

$$(\tilde{p}^{(1)})_{fi} = \langle \Psi_f^{(1)} | \hat{p} | \Psi_i^{(0)} \rangle + \langle \Psi_f^{(0)} | \hat{p} | \Psi_i^{(1)} \rangle \quad (3.42)$$

$$(\tilde{\hat{p}}^{(1)})_{fi} = 1 \sum_{\mathbf{r}} a_{p_{fr}}^{(1)*} \langle \psi_r^{(0)} | \hat{p} | \psi_i^{(0)} \rangle + \sum_{\mathbf{r}} a_{p_{ir}}^{(1)} \langle \psi_f^{(0)} | \hat{p} | \psi_r^{(0)} \rangle \quad (3.43)$$

onde o tilde acima do P é um lembrete de que este termo é em geral complexo.

Os coeficientes são então dados pelo hamiltoniano perturbado gerado pelo fóton entrante:

$$a_{p_{ir}}^{(1)} = -\frac{i}{\hbar} \int_0^t \langle \psi_r^{(0)} | H_p | \psi_i^{(0)} \rangle dt' \quad (3.44)$$

$$a_{p_{fr}}^{(1)*} = \frac{i}{\hbar} \int_0^t \langle \psi_f^{(0)} | H_p | \psi_r^{(0)} \rangle dt' \quad (3.45)$$

$$H_p = -\hat{p}_\sigma E_\sigma \quad (3.46)$$

$$E_\sigma = \tilde{\mathbf{E}}_{\sigma 0} \exp(-it\omega_l) + \tilde{\mathbf{E}}_{\sigma 0}^* \exp(it\omega_l) \quad (3.47)$$

$\tilde{\mathbf{E}}_{\sigma 0}$  é a componente  $\sigma$  de amplitude de complexa da onda eletromagnética harmônica plana de frequência  $\omega_l$  associada com a radiação incidente.

Considerando que o tempo de vida dos estados inicial e final são infinitos  $\Gamma_i = \Gamma_f = 0$  e  $\omega_{ri} = \omega_r - \omega_i$

$$\begin{aligned} (p_\rho^{(1)})_{fi} = & \frac{1}{2\hbar} \sum_{\mathbf{r} \neq \mathbf{i}} \left\{ \frac{\langle \psi_f^{(0)} | \hat{p}_\rho | \psi_r^{(0)} \rangle \langle \psi_r^{(0)} | \hat{p}_\sigma | \psi_i^{(0)} \rangle}{\omega_{ri} - \omega_l - i\Gamma_r} \tilde{\mathbf{E}}_{\sigma 0} \exp[-it(\omega_l - \omega_{fi})] \right. \\ & \left. + \frac{\langle \psi_f^{(0)} | \hat{p}_\rho | \psi_r^{(0)} \rangle \langle \psi_r^{(0)} | \hat{p}_\sigma | \psi_i^{(0)} \rangle}{\omega_{ri} + \omega_l + i\Gamma_r} \tilde{\mathbf{E}}_{\sigma 0}^* \exp[it(\omega_l + \omega_{fi})] \right\} \\ & + \frac{1}{2\hbar} \sum_{\mathbf{r} \neq \mathbf{f}} \left\{ \frac{\langle \psi_f^{(0)} | \hat{p}_\sigma | \psi_r^{(0)} \rangle \langle \psi_r^{(0)} | \hat{p}_\rho | \psi_i^{(0)} \rangle}{\omega_{rf} - \omega_l - i\Gamma_r} \tilde{\mathbf{E}}_{\sigma 0}^* \exp[it(\omega_l + \omega_{fi})] \right. \\ & \left. + \frac{\langle \psi_f^{(0)} | \hat{p}_\sigma | \psi_r^{(0)} \rangle \langle \psi_r^{(0)} | \hat{p}_\rho | \psi_i^{(0)} \rangle}{\omega_{rf} + \omega_l + i\Gamma_r} \tilde{\mathbf{E}}_{\sigma 0} \exp[-it(\omega_l - \omega_{fi})] \right\} \quad (3.48) \end{aligned}$$

$\hat{p}_\rho$  e  $\hat{p}_\sigma$  são as componentes  $\rho$  e  $\sigma$  do operador momento de dipolo elétrico. Os termos na equação (3.48) que envolvem  $(\omega_l - \omega_{fi})$  descrevem a geração do espalhamento Rayleigh e

Raman se considerar que  $(\omega_l - \omega_{fi}) > 0$ . Para  $\omega_{fi}$  negativo representa o espalhamento Raman anti-Stokes, se  $\omega_{fi}$  é zero os estados inicial e final tem a mesma energia como no espalhamento Rayleigh. Para  $\omega_{fi}$  positivo representa o espalhamento Raman Stokes.

Então temos que a parte Raman Stokes e anti-Stokes da componente  $\rho$  do momento de dipolo elétrico de transição induzida real é

$$(p_\rho^{(1)})_{fi} = \frac{1}{2\hbar} \sum_{r \neq i} \left\{ \frac{\langle \psi_f^{(0)} | \hat{p}_\rho | \psi_r^{(0)} \rangle \langle \psi_r^{(0)} | \hat{p}_\sigma | \psi_i^{(0)} \rangle}{\omega_{ri} - \omega_l - i\Gamma_r} + \frac{\langle \psi_f^{(0)} | \hat{p}_\sigma | \psi_r^{(0)} \rangle \langle \psi_r^{(0)} | \hat{p}_\rho | \psi_i^{(0)} \rangle}{\omega_{rf} + \omega_l + i\Gamma_r} \right\} \tilde{\mathbf{E}}_{\sigma_0} \exp -i\omega_s t \quad (3.49)$$

Introduzindo a frequência absoluta da radiação de espalhamento  $\omega_s$  definido como:  $\omega_s = \omega_l - \omega_{fi}$

$$(\alpha_{\rho\sigma})_{fi} = \frac{1}{\hbar} \sum_{r \neq i, f} \left\{ \frac{\langle \psi_f^{(0)} | \hat{p}_\rho | \psi_r^{(0)} \rangle \langle \psi_r^{(0)} | \hat{p}_\sigma | \psi_i^{(0)} \rangle}{\omega_{ri} - \omega_l - i\Gamma_r} + \frac{\langle \psi_f^{(0)} | \hat{p}_\sigma | \psi_r^{(0)} \rangle \langle \psi_r^{(0)} | \hat{p}_\rho | \psi_i^{(0)} \rangle}{\omega_{rf} + \omega_l + i\Gamma_r} \right\} \quad (3.50)$$

Ignorando o termo  $i\Gamma_r$ , a polarizabilidade de transição torna-se real para funções de onda reais e é dada por

$$(\alpha_{\rho\sigma})_{fi} = \frac{1}{\hbar} \sum_{r \neq i, f} \left\{ \frac{\langle \psi_f^{(0)} | \hat{p}_\rho | \psi_r^{(0)} \rangle \langle \psi_r^{(0)} | \hat{p}_\sigma | \psi_i^{(0)} \rangle}{\omega_{ri} - \omega_l} + \frac{\langle \psi_f^{(0)} | \hat{p}_\sigma | \psi_r^{(0)} \rangle \langle \psi_r^{(0)} | \hat{p}_\rho | \psi_i^{(0)} \rangle}{\omega_{rf} + \omega_l} \right\} \quad (3.51)$$

usando a polarizabilidade de transição real a equação (3.51) pode-se expressar como

$$(p_\rho^{(1)})_{fi} = \frac{1}{2} (\alpha_{\rho\sigma})_{fi} \left\{ \tilde{\mathbf{E}}_{\sigma_0}(\omega_l) \exp -i\omega_s t + \tilde{\mathbf{E}}_{\sigma_0}^*(\omega_l) \exp i\omega_s t \right\}. \quad (3.52)$$

Portanto, se a amplitude de campo elétrico é real então:  $\tilde{\mathbf{E}}_{\sigma_0}(\omega_l) = \tilde{\mathbf{E}}_{\sigma_0}^*(\omega_l) = \mathbf{E}_\sigma$  e do mesmo modo a amplitude de momento de transição é real se tem que:  $(\tilde{p}_{\rho_0}^{(1)})_{fi} = (\tilde{p}_{\rho_0}^{(1)})_{fi}^*$ , substituindo em (3.52)

$$(p_\rho^{(1)})_{fi} = \frac{1}{2} (p_{\rho_0}^{(1)})_{fi} \{ \exp -i\omega_s t + \exp i\omega_s t \} \quad (3.53)$$

com

$$\left(p_{\rho_0}^{(l)}\right)_{fi} = (\alpha_{\rho\sigma})_{fi} \mathbf{E}_{\sigma_0}(\omega_l) \quad (3.54)$$

Expressando a equação (3.53) na forma trigonométrica

$$\left(p_{\rho}^{(l)}\right)_{fi} = \left(p_{\rho_0}^{(l)}\right)_{fi} \cos \omega_{st} \quad (3.55)$$

ou

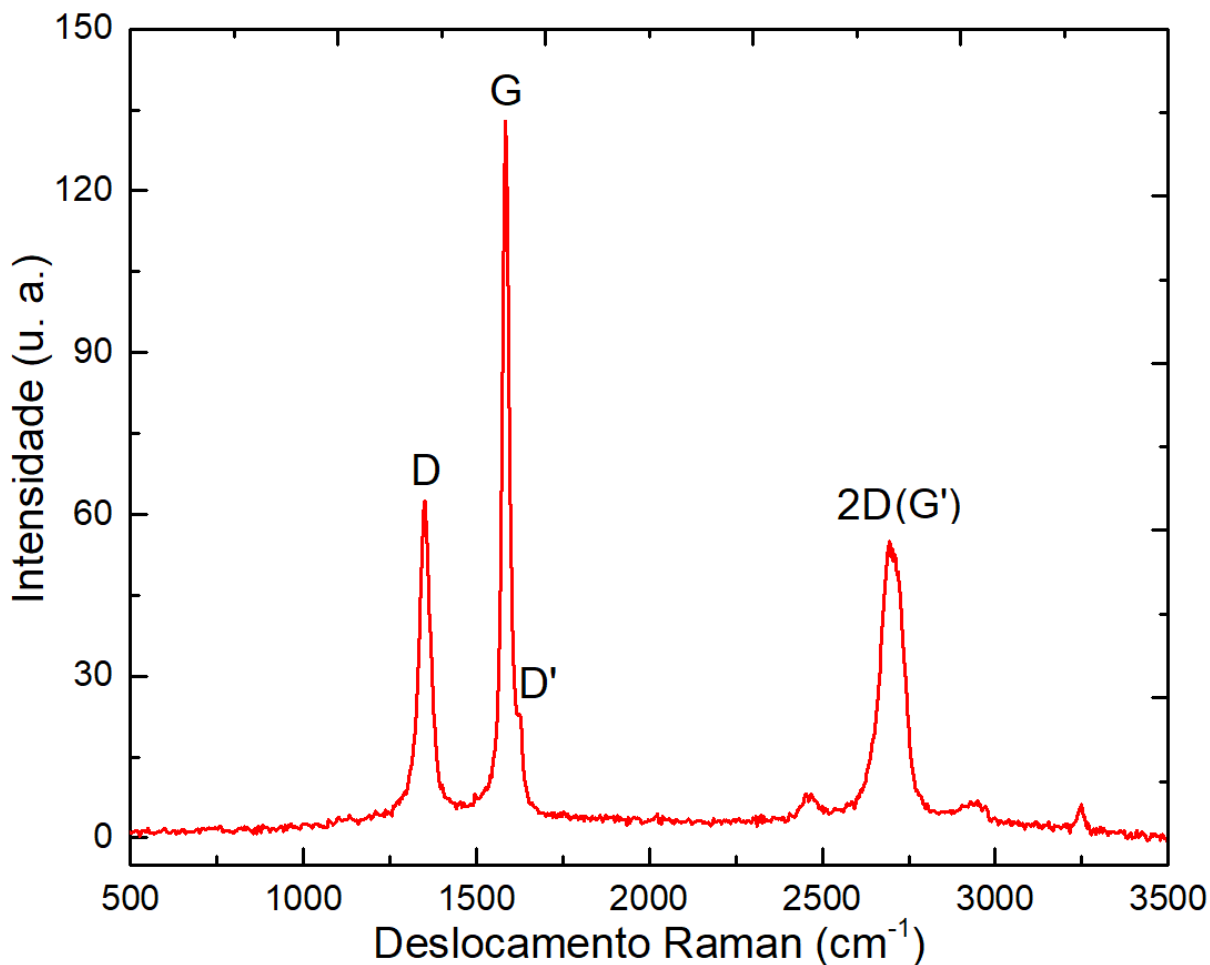
$$\left(p_{\rho}^{(l)}\right)_{fi} = (\alpha_{\rho\sigma})_{fi} \mathbf{E}_{\sigma_0}(\omega_l) \cos \omega_{st} \quad (3.56)$$

Os resultados do tratamento quântico são similares aos obtidos no tratamento clássico do espalhamento Raman; no entanto, a diferença é que o dipolo de transição elétrica substitui o dipolo elétrico oscilante e polarizabilidade. O campo elétrico tem a mesma forma clássica nos dois tratamentos.

### 3.1.6 Espectroscopia Raman aplicada no estudo dos materiais carbonosos

Desde o primeiro estudo realizado por Tuinstra e Koenig (1970) a espectroscopia Raman tornou-se uma das ferramentas fundamentais no estudo de materiais carbonosos (FERRARI, 2007; WILHELM et al., 1998; YAMAUCHI; KURIMOTO, 2003). A caracterização com esta técnica permite estudar os materiais carbonosos em suas formas mais organizadas como grafite, grafeno, nanotubos e fulerenos, estruturas principalmente são formadas por ligações do tipo  $sp^2$ , assim como estruturas mais desorganizadas como carvão, negro de carbono (carbon black) ou carbono amorfo que estruturalmente podem ter ligações  $sp^2$ ,  $sp^3$  e  $sp$ . Os espectros Raman nos materiais carbonosos apresentam bandas características na região entre  $1000$  a  $1800 \text{ cm}^{-1}$  (bandas de primeira ordem). Estas bandas são denominadas D e G, as posições de estas bandas são  $1350$  e  $1575 \text{ cm}^{-1}$  respectivamente (TUINSTRA; KOENIG, 1970) que são geradas por ligações  $sp^2$ . A Figura 3.2 mostra as bandas D e G no espectro Raman de um grafite policristalino. Tal medida foi feita pelo autor usando vareta de grafite de alta pureza (Graphite rods - 99.9995% - Alfa Aesar - product number 14739).



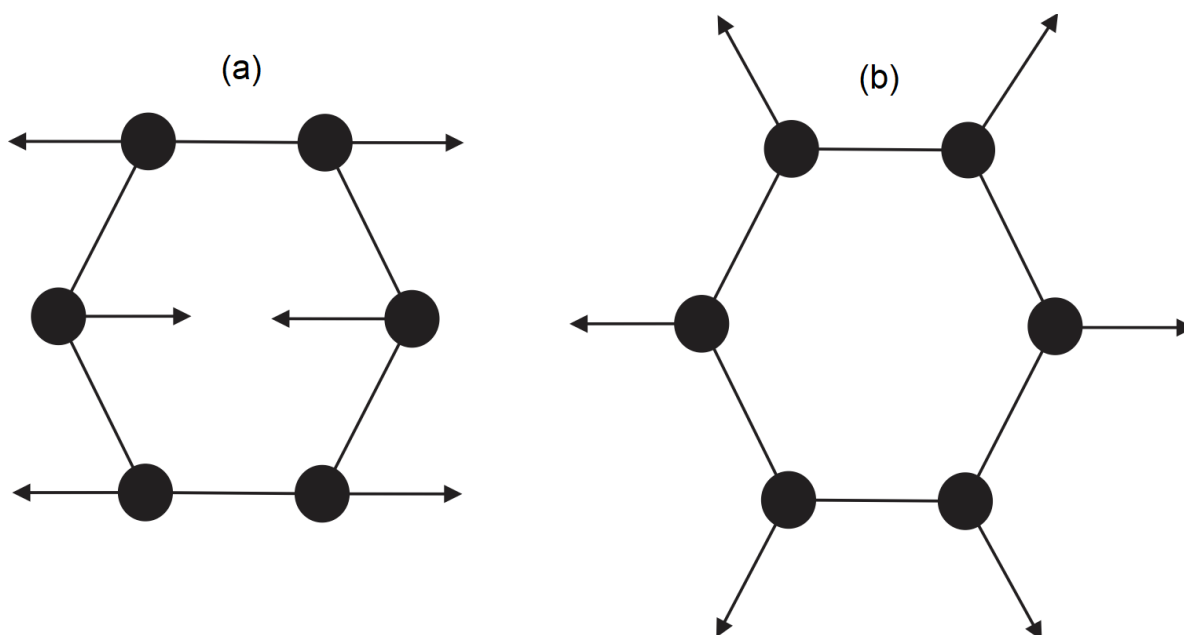


**Figura 3.2** Espectro Raman de um grafite policristalino mostrando as principais bandas Raman D, G, D' e 2D, analisado com a fonte de excitação de 2.33 eV (532 nm).

Estas bandas têm origem distintas: a banda G é associado ao ordenamento grafítico do material, mas é observado incluso em materiais com pouco ordenamento grafítico; por outro lado, banda D é associada com desordem estrutural e é induzida por defeitos que levam à perda da simetria cristalina e varia com a energia de excitação do fóton (VIDANO et al., 1981). Classicamente, tais bandas envolvem movimentos de alongamento de ligação  $sp^2$  no plano dos pares de átomos de C. A banda G é um modo de estiramento de simetria  $E_{2g}$  (Figura 3.3.a) e a banda D é um modo de respiração de simetria  $A_{1g}$  (Figura 3.3.b).

Se houverem impurezas distribuídas aleatoriamente ou cargas de superfície no plano grafeno, a banda G pode-se dividir em duas bandas, entre as posições de  $1580\text{ cm}^{-1}$  e  $1620\text{ cm}^{-1}$  (Figura 3.2). O motivo principal é que os modos vibracionais das impurezas podem interagir com os modos de fônons estendidos dos planos grafeno resultando na divisão da banda. Esta banda na posição de  $1620\text{ cm}^{-1}$  é denominada D' e é induzida por desordem (TSU; GONZÁLEZ H.;

HERNÁNDEZ C., 1978). Outra característica das bandas D e D', é que são modos proibidos em grafite perfeito (monocristalino) e só se torna ativo na presença de desordem.

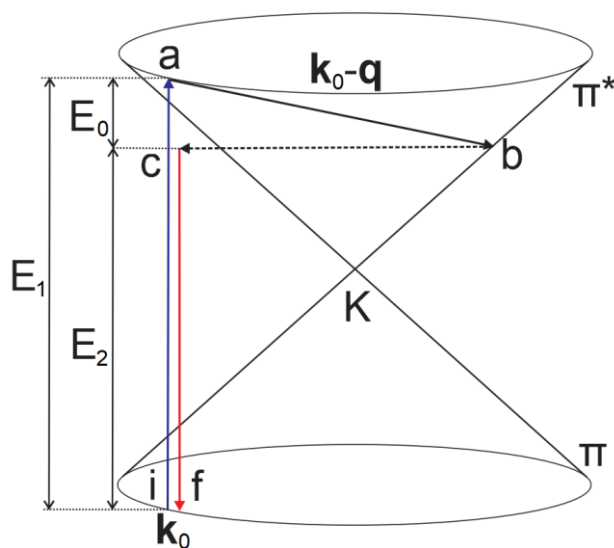


**Figura 3.3** Movimentos de átomos de carbono no (a) modo G de estiramento (bond-stretching motion); e (b) modo D de respiração (breathing mode).

Todos os materiais carbonosos grafíticos mostram uma banda Raman de segunda ordem centrada em  $2700\text{ cm}^{-1}$  reportada pela primeira vez por (NEMANICH; SOLIN, 1979). Esta banda foi denominada G' e corresponde ao sobreton da banda D (PIMENTA et al., 2007). No entanto, outros autores denominam a banda G' como 2D, como especificado na Figura 3.2. Esta banda é a mais intensa no espectro Raman do grafeno monocamada e tende a diminuir aumentando o número de camadas. A importância desta banda é que permite observar o número de camadas dos materiais grafíticos (GRAF et al., 2007). No estudo de matérias como grafeno permitiu diferenciar o mono-camada, bi-camada e multicamada (FERRARI et al., 2006). Para materiais carbonosos desordenados esta banda não é observada.

A descrição clássica da origem das bandas dos materiais carbonosos foi aceita, mas não conseguiu explicar o caráter dispersivo da banda D (variação da posição do máximo da linha ao mudar a energia de excitação do laser). Os primeiros trabalhos que tentaram explicar esta característica foram feitas por Baranov et al. (1987) e Pócsik et al. (1998). Eles realizaram modelos de dupla ressonância que explicaram o comportamento dispersivo da banda D, mas não conseguiram explicar o mecanismo que estava por trás da relação  $\Delta k = \Delta q$  ligado à conservação de momentum no processo.

Em 2000, Thomsen e Reich propuseram o espalhamento Raman com dupla ressonância de forma analítica para explicar o comportamento dispersivo da banda D, aplicado a um dos seis ramos de fônons das relações de espalhamento de grafite. Como pode ser observado na Figura 3.4, o processo inicia com o elétron sendo excitado por um fóton com energia  $E_1 = \hbar\omega_1$  ( $\omega_1$  é a frequência do fônon) e vai para a banda de condução  $\pi^*$ . O sistema passa ao estado |a), e este processo é ressonante porque conecta dois estados eletrônicos reais. O elétron produz na rede um fônon de energia  $\hbar\omega_0$  ( $\omega_0$  é a frequência do fônon) e vetor de onda  $\mathbf{q}$ . O elétron é espalhado para uma posição  $\mathbf{k}_0 - \mathbf{q}$  (por conservação do momento) ainda na banda de condução, o sistema agora está no estado |b). Do mesmo modo que o primeiro, este processo também é ressonante porque conecta dois estados reais na banda de condução  $\pi^*$ . O elétron é espalhado de volta para a posição  $\mathbf{k}_0$  onde ocupa um estado virtual passando o sistema ao estado |c). Este último processo não é ressonante porque não conecta dois estados reais. Finalmente, o elétron decai de volta para a banda de valência  $\pi$  e a energia emitida pelo fóton é  $E_2 = \hbar\omega_2$ . O sistema passa ao estado final |f), e este processo não é ressonante já que não conecta dois estados eletrônicos reais. O processo Raman descrito é denominado de intravale, pois se caracteriza por ligar dois estados eletrônicos pertencentes ao mesmo cone de Dirac.



**Figura 3.4** Modelo de espalhamento Raman com dupla ressonância proposto por Thomsen e Reich (2000).

No modelo descrito temos um processo de quarta ordem, onde o sistema passa por cinco estados, o estado inicial |i), três estados intermediários |a), |b) e |c) além do estado final |f). este processo quântico pode ser tratado com a teoria de perturbação dependente do tempo de quarta ordem, neste caso a expressão para a seção de choque de espalhamento é

$$\sigma = \left( \frac{\hbar\omega_1}{I_0} \right) \frac{2\pi}{\hbar^2} \sum_f \left| \sum_{a,b,c} \frac{\langle f|H_1|c\rangle\langle c|H_1|b\rangle\langle b|H_1|a\rangle\langle a|H_1|i\rangle}{(E_i-E_a)(E_i-E_b)(E_i-E_c)} \right|^2 \delta(E_i-E_f) \quad (3.57)$$

Na equação (3.57) devemos analisar os três termos no denominador. Para calcular a energia do estado somamos todas as contribuições referentes à radiação (fótons), eletrônica (elétron-buraco) e vibracional (fônons):

$$E = E_{\text{fóton}} + E_{\text{elétron}} + E_{\text{fônons}} \quad (3.58)$$

Os valores das energias  $E_i$ ,  $E_a$ ,  $E_b$ ,  $E_c$  e  $E_f$

$$E_i = E_{\text{fóton}} = \hbar\omega_1$$

$$E_a = E_{\text{elétron}} = \varepsilon^{(c)}(\mathbf{k}_0) - \varepsilon^{(v)}(\mathbf{k}_0) = \hbar\omega_1$$

$$E_b = E_{\text{elétron}} + E_{\text{fônons}} = \varepsilon^{(c)}(\mathbf{k}_0 - \mathbf{q}) - \varepsilon^{(v)}(\mathbf{k}_0) + \hbar\omega_0 = \hbar\omega_1 - \hbar\omega_0 + \hbar\omega_0 = \hbar\omega_1$$

$$E_c = E_{\text{elétron}} + E_{\text{fônons}} = \varepsilon^{(c)}(\mathbf{k}_0) - \varepsilon^{(v)}(\mathbf{k}_0) + \hbar\omega_0 = \hbar\omega_1 + \hbar\omega_0$$

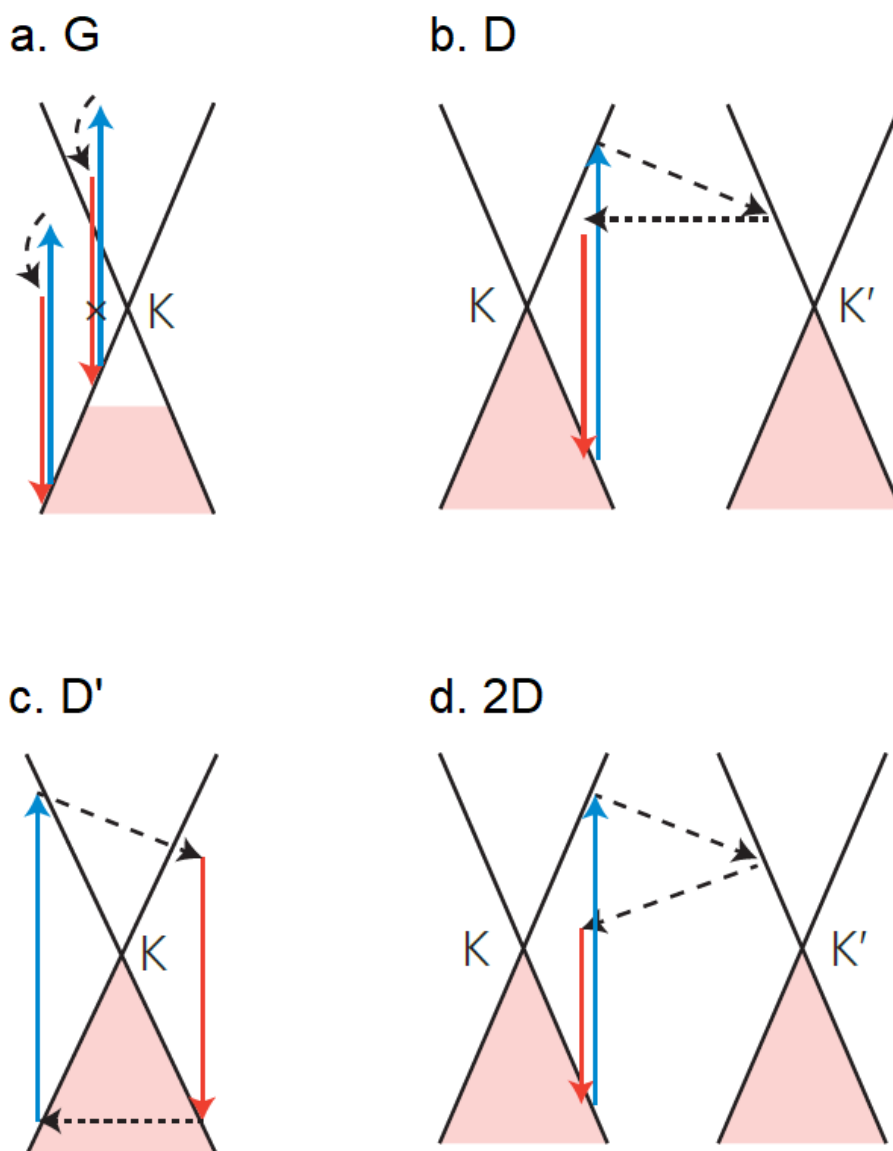
$$E_f = E_{\text{fóton}} + E_{\text{fônons}} = \hbar\omega_1 + \hbar\omega_0$$

Quando os autovalores de energia  $E_f$ ,  $E_i$ ,  $E_a$  e  $E_b$  são iguais a energia do fóton incidente, portanto os termos  $(E_i - E_a)$  e  $(E_i - E_b)$  são ressonantes, então a seção de choque tende a divergir. Denominamos este fenômeno de efeito Raman ressonante; durante o processo de espalhamento o elétron ocupa um estado eletrônico real do sistema.

Saito et al. (2000) mostrou em nanotubos de carbono de parede simples (SWNT do inglês single-wall nanotube) com diâmetros entre 1~2 nm e energia de excitação abaixo de 3 eV é a situação para observar o espalhamento Raman em SWNTs. Em 2001 Saito et al. estenderam este modelo aos 6 ramos de fônons da dispersão no grafite. Identificando dois processos denominados como espalhamento intravale ( $K \rightarrow K$ ) e espalhamento intervala ( $K \rightarrow K'$ ). Concluindo-se que a banda D é originado de um processo intervala, já que os fônons envolvidos possuem vetor de onda na faixa  $\mathbf{q}_{KK'}$ .

Devido ao modelo de dupla ressonância foi possível expressar as diferentes bandas observadas no grafite como pode ser observada na Figura 3.5. Na Figura 3.5 a é observado que a banda G não pode ser descrita por um processo ressonante. Além disso, como foi visto anteriormente a banda D provem de um processo de dupla ressonância, mas foi estendida para descrever as

outras bandas presentes no grafite. Nas Figuras 3.5 c e d mostram o modelo de dupla ressonância aplicado as bandas D' e 2D, respectivamente. Como pode ser observado a banda D' nesta representação é descrito como um processo de espalhamento intravale (também pode ser descrito como um processo de espalhamento intervalle) e a banda 2D é descrito como um processo de espalhamento intervalle. Esta banda também pode ser descrita como processo denominado de tripla ressonância (FERRARI; BASKO, 2013).



**Figura 3.5** Processo Raman de dupla ressonância (a) banda G (não apresenta), (b) banda D, (c) banda D' e (d) banda 2D (FERRARI; BASKO, 2013).

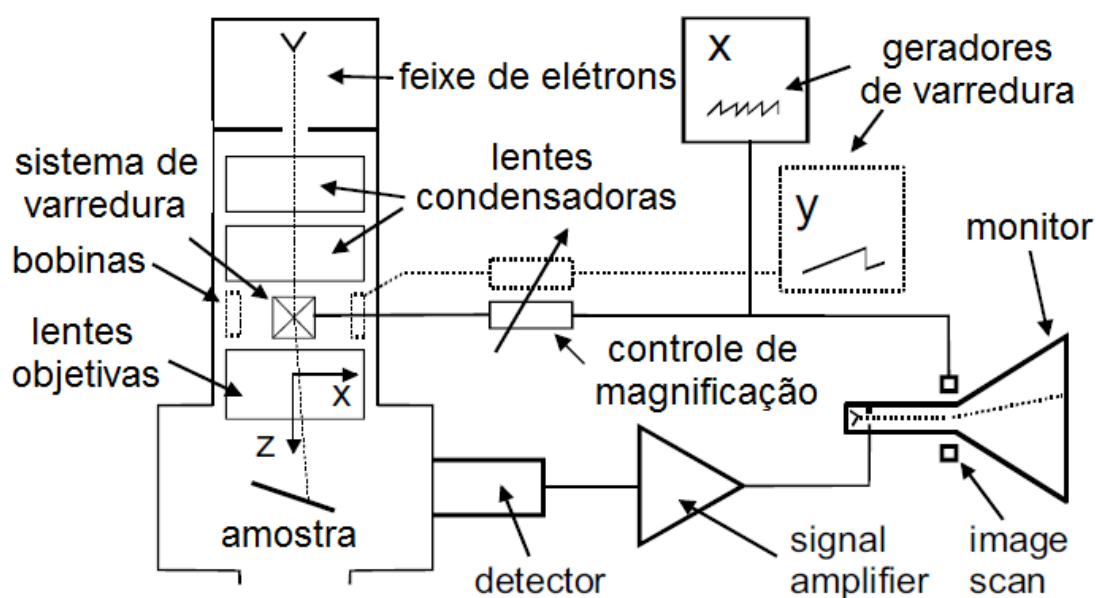
### 3.1.7 Determinação do tamanho de cristalito em materiais carbonosos por espectroscopia Raman

O estudo da correlação das propriedades físicas mediante o tamanho do cristalito é frequente em materiais carbonosos. Para este propósito a espectroscopia Raman tem sido usada extensamente. Desde o trabalho pioneiro de Tuinstra e Koenig (1970) que usaram o espectro Raman para determinar o tamanho do cristalito realizando uma comparação sistemática com resultados obtidos por difração de raios X em materiais carbonosos grafíticos. Onde, encontraram que a relação da intensidade da banda D (altura da banda) e a intensidade da banda G ( $I_D/I_G$ ) multiplicado pelo tamanho do cristalito ( $L_a$ ) é igual a 4,4 nm (obtendo-se a equação:  $L_a(I_D/I_G) = 4,4$ ); valor que posteriormente foi confirmando por Knight e White (1989). Os valores foram considerados similares para as fontes de excitação laser de comprimento de onda de 515 e 488 nm, sendo que o valor do comprimento de onda da fonte de excitação laser não foi considerado um parâmetro naquele momento. No entanto, Mernagh et al. (1984) mostraram que a relação  $I_D/I_G$  depende da energia de excitação laser ( $E_L$ ) devido ao caráter dispersivo da banda D. Posteriormente, para amostras de nanografite foi encontrado que o valor de  $L_a$  depende do valor de  $E_L^4$  (CANÇADO et al., 2006). Essas análises foram realizadas com materiais carbonosos grafíticos com  $L_a$  superior a 20 nm. Por outro lado, a análise de materiais carbonosos desordenados proposto por Ferrari e Robertson (2000) tem dois comportamentos, o primeiro para  $L_a < 2$  nm com  $I_D/I_G$  variando com  $L_a^2$ , e o outro corresponde à expressão de Tuinstra e Koenig para  $L_a$  maior que 2 nm. Os modelos descritos anteriormente apresentam discrepâncias que surgem pelas diferentes abordagens. A relação de  $I_D/I_G$  não é determinada da mesma forma em todos os trabalhos publicados. Enquanto uns analisam as alturas das bandas, vários autores utilizam as áreas integradas. Além disso, o método de ajuste das bandas D e G é variada para obter as intensidades integradas. Entre as funções usadas tem-se: Gaussianas (JOHNSON; PATRICK; MARK THOMAS, 1986) Lorentzianas (CANÇADO et al., 2006), Pseudo-Voigt (ZICKLER et al., 2006), Breit-Wigner-Fano (EKLUND; SUBBASWAMY, 1979) e também uma combinação delas (MALLET-LADEIRA et al., 2014a, 2014b; RIBEIRO-SOARES et al., 2015). As diferentes formas de análise e a grande variedade de materiais carbonosos, assim como a complexidade de suas estruturas, levam à variedade de modelos propostos.

## 3.2 Conceitos básicos de MEV/EDS

### 3.2.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica que produz imagens de uma amostra, analisando a superfície com um feixe de elétrons focalizados. Os elétrons interagem com átomos da amostra, produzindo vários sinais que contêm informações sobre a topografia da superfície e a composição da amostra. O feixe de elétrons é digitalizado em um padrão de varredura e a posição do feixe é combinada com o sinal detectado para produzir uma imagem (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007). Na Figura 3.6 apresenta-se um desenho esquemático de microscópio eletrônico de varredura.



**Figura 3.6** Desenho esquemático dos componentes básicos do MEV (EGERTON, 2005).

A imagem gerada a partir do sinal captado na varredura eletrônica de uma superfície pode apresentar diferentes características, uma vez que a imagem resulta da amplificação de um sinal obtido de uma interação entre o feixe eletrônico e o material da amostra. Diferentes sinais podem ser emitidos pela amostra. Durante a análise os dois tipos de resultados para obtenção da imagem são originários dos elétrons secundários (ES) e/ou dos elétrons retroespalhados (ERE).

Os elétrons secundários (ES), que são produzidos a partir do espalhamento inelástico, representam a classe de dados mais utilizada para analisar amostras na microscopia eletrônica

de varredura. Apesar disso, a definição mais ressaltante de elétrons secundários é praticamente numérica, visto que elétrons emitidos com energia inferior a 50 eV. Os elétrons secundários de baixa energia, gerados pelas interações elétron-átomo da amostra, têm um livre caminho médio de 2 a 20 nm, por isso, somente aqueles gerados junto à superfície podem ser reemitidos e, mesmo eles, são muito vulneráveis à absorção pela topografia da superfície. Devido à baixa energia, estes elétrons podem ser facilmente coletados. Isto é conseguido pela colocação de uma grade carregada positivamente na parte dianteira do detector de ES, que é posicionada para um dos lados da amostra. A grade positiva atrai os elétrons que passam para o detector. A geração do sinal da amostra é devido aos elétrons secundários detectados serem resultantes exclusivamente da superfície da amostra fornecendo informações topográficas e morfológicas (GOLDSTEIN et al., 2003a).

Os elétrons retroespalhados (ERE) caracterizam-se por apresentarem alta energia ( $> 50$  eV). Eles são formados a partir do feixe incidente primário e são ejetados para fora das amostras. Os ERE, com energia próxima à dos elétrons primários, são aqueles que sofreram espalhamento elástico, e são estes que formam a maior parte do sinal de ERE. Os ERE são usados para produzir um tipo diferente de imagem que principalmente usa o contraste para nos informar sobre o número atômico médio da amostra. Comparando os ERE e ES, as imagens por ES não apresentam nenhuma diferença de contraste entre as espécies a não ser morfológica. Dado que, a energia dos ERE, em comparação com o ES, são muito maiores, significa que os ERE podem viajar mais na amostra e então a informação que eles carregam é menos restrita ao detalhe da superfície. Isso resulta em uma resolução espacial reduzida.

Para incrementar o rendimento de ES emitidos a partir da amostra, metais pesados, tais como o ouro ou a platina normalmente são usados para no revestimento das amostras. Uma camada extremamente fina é aplicada ( $\sim 10$  nm). O revestimento é aplicado por duas razões: A primeira é quando as amostras não condutoras são muitas vezes revestidas para reduzir a carga de superfície que pode bloquear o caminho dos ES e provocar distorções de nível de sinal e forma de imagem. A segunda é o número atômico baixo ( $Z$ ) espécimes (por exemplo, amostras biológicas) são revestidas para aplicar uma camada de superfície que produz um rendimento ES superior ao do material de amostra.



### 3.2.2 Espectroscopia de energia dispersiva de raios X

A espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS- Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy) é uma técnica que principalmente está associada à microscopia eletrônica. Os microscópios eletrônicos estão implementados com equipamentos para microanálise, possibilitando a obtenção de informações dos componentes químicos em áreas da ordem de micrometros, que são adquiridas pela detecção dos raios X resultantes da interação entre o feixe primário e a amostra. A EDS é uma técnica analítica utilizada para a análise elementar ou caracterização química de uma amostra. Na análise de EDS é usado um material semiconductor para detectar os raios X e um analisador multicanal que converte a energia de raios X em uma contagem eletrônica, que resulta em um espectro que representa a análise química da amostra. A interação de alguma fonte de excitação de raios X com a amostra é uma característica necessária para a análise. A capacidade de caracterização é devida ao princípio fundamental de que cada elemento possui uma estrutura eletrônica característica, permitindo um conjunto único de picos em seu espectro de emissão eletromagnética (GOLDSTEIN et al., 2003b).

Para incrementar a emissão de raios X característicos de um espécime, um feixe de alta energia de partículas carregadas um feixe de elétrons é focalizado na amostra em estudo. Quando um átomo dentro da amostra contém elétrons do estado fundamental (ou não) em níveis discretos de energia ou camadas eletrônicas ligadas ao núcleo. O feixe incidente pode excitar um elétron da camada interna, ejetando-o da camada enquanto cria um buraco de elétron onde o elétron estava.

Desta interação um elétron do exterior preenche o buraco, e a diferença entre a camada de alta energia e a camada de baixa energia pode ser liberado na forma de raios X. O número e a energia dos raios X emitidos a de uma amostra podem ser medidos por EDS. Como as energias dos raios X são características da diferença de energia entre as duas camadas e da estrutura atômica do elemento emissor, a EDS permite identificar a composição elementar da amostra.

Portanto, as técnicas de MEV e EDS são complementares que permitirão comparar nas características tanto morfológicas como da composição química das amostras estudadas.

### 3.3 Conceitos básicos de DRX e sua aplicação aos materiais carbonosos

#### 3.3.1 Difração de raios X

A difração de raios x corresponde a uma das principais técnicas de caracterização microestrutural de materiais cristalinos. A difração é essencialmente um fenômeno de espalhamento no qual um grande número de átomos participa na interação. Entretanto, como os átomos estão dispostos periodicamente em uma rede, os raios espalhados apresentam relações de fase entre eles. As relações de fase são tais que a interferência destrutiva ocorre na maioria das direções de espalhamento, no entanto, em algumas direções ocorre uma interferência construtiva e feixes difratados são formados. Os dois elementos essenciais são um movimento de onda capaz de interferência (raios X) e um conjunto de centros de dispersão dispostos periodicamente (os átomos de um cristal) (CULLITY, 1978).

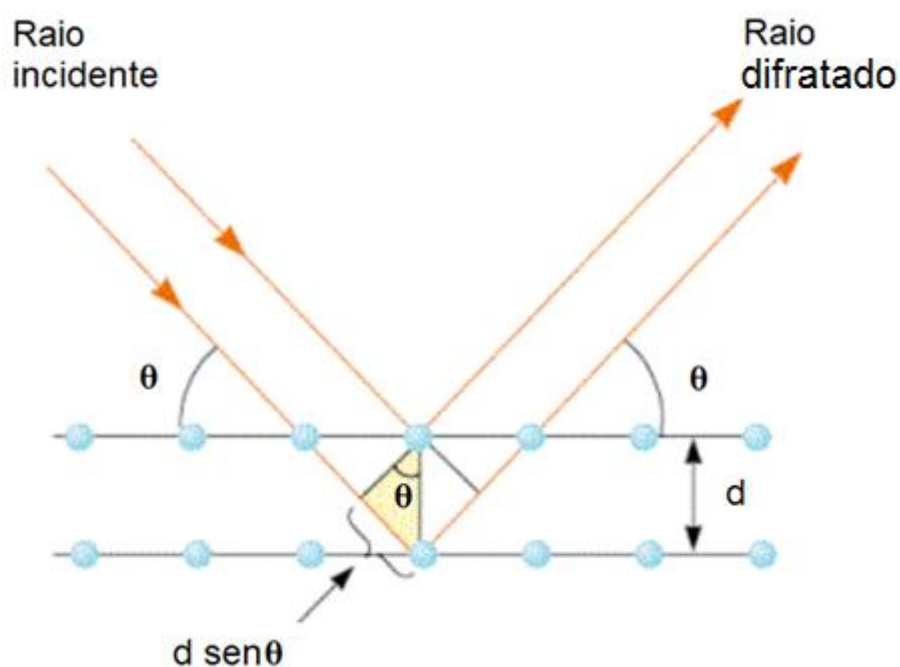
Portanto, se os átomos que geram o espalhamento estão arranjados de forma sistemática, como no caso de uma estrutura cristalina, mostrando entre eles distâncias próximas ao do comprimento de onda da radiação incidente, pode-se verificar que as relações de fase entre os espalhamentos tornam-se periódicas e que efeitos de difração de raios X podem ser observados em vários ângulos.

Por outro lado, a intensidade difratada depende principalmente do número de elétrons no átomo, adicionalmente, os átomos são distribuídos no espaço, tal que os vários planos de uma estrutura cristalina possuem diferentes densidades de átomos ou elétrons, fazendo que as intensidades difratadas sejam, por consequência, distintas para os diversos planos cristalinos.

Observa-se que para que haja uma interferência construtiva das ondas espalhadas, é necessário que seja obedecida a condição mostrada abaixo (onde  $\theta$  é o ângulo de incidência). Esta condição é expressa pela lei de Bragg (Figura 3.7):

$$n\lambda = 2d \sin\theta, \quad (3.59)$$

onde  $\lambda$  representa o comprimento de onda da radiação incidente, “n” um número inteiro (ordem de difração), “d” a distância interplanar para o conjunto de planos hkl (índice de Miller) da estrutura cristalina e  $\theta$  ao ângulo de incidência dos raios X (medido entre o feixe incidente e os planos cristalinos).



**Figura 3.7** Desenho esquemático da lei de Bragg.

### 3.3.2 Difração de raios X e tamanho de cristalito

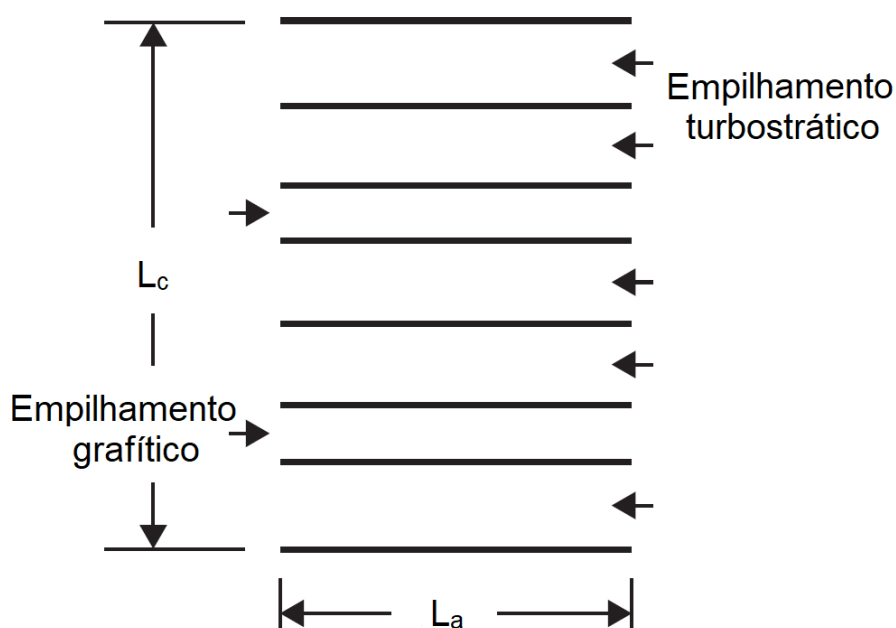
No estudo dos materiais carbonosos a difração de raios X tem sido aplicada durante muitos anos principalmente para estimar o tamanho dos cristalitos medido a partir do perfil do pico de difração. Uma distribuição uniforme em todas as direções de cristalitos em uma amostra também é necessária para fornecer o perfil de pico de difração para nos permitir dar resultados suficientemente confiáveis.

Nos trabalhos de Biscoe e Warren (1942) e Franklin (1951) a difração de raios X (DRX) foi a ferramenta fundamental na análise. Historicamente DRX constitui-se como a principal técnica de caracterização dos materiais carbonosos grafíticos, como as diferentes estruturas intermediárias entre carbono completamente turbostrático, carbono policristalino (sem pares de camadas adjacentes numa sequência AB) e grafite hexagonal (todos os pares de camadas adjacentes na sequência AB) (BOKROS; PRICE; TROZERA, 1964; RULAND, 1965; WALKER; MCKINSTRY; WRIGHT, 1953). Na configuração ABAB do grafite hexagonal o difratograma de DRX apresenta o mais intenso pico para a distância interplanar de 0,335 nm ( $2\theta \cong 26^\circ$ ) correspondente à direção perpendicular aos planos basais (índices de Miller 002) (MAIRE; MÉRING, 1970). Os defeitos na estrutura grafítica são observados nos difratogramas de DRX, quando ocorrem falhas nos pares de camadas ficando mutuamente desorientadas, o

espaçamento entre as camadas é igual àquele observado diretamente em um carbono turbostrático ( $d_{002}$  igual ou maior que 0,344 nm).

No grafite as linhas de difração classificam-se em três grupos, os picos com índices de 00l, hk0 e hkl, causado pela anisotropia na estrutura. Os picos com índices de 00l são devidas à reflexão a partir do plano basal (planos grafeno), onde apenas o índice l (par) é permitido devido à sequência ABAB. Os picos com índices hk0 são devidas à difração dos planos de cristal perpendiculares aos planos basais e os picos hkl são chamadas de linhas tridimensionais (INAGAKI; KANG, 2014). Entretanto, para materiais carbonosos com empilhamento turbostrático os difratogramas tem por característica picos muito largos na posição 00l, o pico na posição hk não são simétricas e não tem o pico hkl devido ao empilhamento turbostrático. Nos materiais carbonosos a organização estrutural cristalina ou imperfeita é restrita a regiões de extensão limitada, denominadas cristalitos.

O tamanho dos cristalitos das camadas hexagonais empilhadas em paralelo são parâmetros importantes na caracterização dos materiais carbonosos que tem que ser diferenciados em duas direções, paralelo e perpendicular aos planos grafeno  $L_a$  e  $L_c$ , respectivamente. Denomina-se  $L_a$  à extensão dos planos basais medida na direção  $a$  (espaçamento interatômico) e  $L_c$  a espessura dos cristalitos, medida na direção  $c$  (espaçamento entre os planos). A representação esquemática destes parâmetros é observada na Figura 3.8.



**Figura 3.8** Representação esquemática do  $L_a$  e  $L_c$  para o empilhamento grafítico e turbostrático (INAGAKI; KANG, 2014).

Os valores de  $L_a$  e  $L_c$ , juntamente com a distância média  $d$ , podem ser calculados através das expressões seguintes (IWASHITA et al., 2004):

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta_{(002)}} \quad (3.60)$$

$$L_a = \frac{1,84 \lambda}{B_{(hk)} \cos \theta_{(hk)}} \quad (3.61)$$

$$L_c = \frac{0,89 \lambda}{B_{(001)} \cos \theta_{(001)}} \quad (3.62)$$

Nas expressões (3.60), (3.61) e (3.62)  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação utilizada e  $\theta$  e  $B$  referem-se à posição ângulo de Bragg e à largura à meia altura (em radianos) da linha ou banda observada no difratograma de DRX. O espaçamento  $d_{002}$  é calculado da posição do pico de máxima intensidade. A equação (3.60) determina o espaçamento de rede a partir da lei de Bragg. A equação (3.61) e (3.62) são derivadas da formula de Scherrer, onde a equação (3.62) é rigorosamente válida apenas para cristais cúbicos. Para calcular o valor de  $L_a$  os índices de reflexão são 10 e para o valor  $L_c$  os índices de reflexão são 002.

## CAPÍTULO 4

### 4. PARTE EXPERIMENTAL

#### 4.1 Amostras

##### 4.1.1 Detalhamentos sobre os tratamentos térmicos das amostras

As amostras utilizadas neste trabalho de carvões de endocarpo de coco de babaçu (CEB) foram produzidas em um trabalho anterior (Emmerich, 1987), que envolveu tratamentos térmicos de 200 até 2200 °C. No presente trabalho vamos nos concentrar principalmente nas amostras tratadas termicamente entre 500 e 2000 °C.

Antes da carbonização, as amostras de ECB puras foram cortadas em cubóides e cilindros quase retangulares com dimensões lineares de cerca de 10 a 25 mm e colocadas dentro da extremidade fechada de um tubo de quartzo (com 40 mm de diâmetro externo). Os tratamentos térmicos das amostras com TTT < 1100 °C foram realizados em vácuo com taxa de aquecimento de 2,0 °C/min em forno elétrico horizontal. Para evitar carbonizações incompletas, o tempo de permanência em cada temperatura final foi tal que a área abaixo da curva de temperatura versus tempo foi constante ( $= 3,0 \times 10^5$  °C.min); isto resultou em tempos de residência de 475, 350, 254, 175, 108 e 50 min, respectivamente, para as amostras com TTT de 500, 600, 700, 800, 900 e 1000 °C. No estágio final, onde há equilíbrio térmico no sistema (forno-termopar-amostra), as temperaturas da amostra (dentro do tubo de quartzo) foram as mesmas do forno e as temperaturas do termopar. Isso ocorre porque as dimensões da amostra eram menores que a zona de temperatura uniforme do forno, e as medições de temperatura foram feitas com um termopar (tipo K) próximo às amostras (distância de cerca de 20 mm) dentro da zona de temperatura uniforme do forno.

As amostras com TTT > 1100 °C foram submetidas a um tratamento prévio até 1000 °C utilizando o procedimento anterior. Em seguida, foi utilizado um forno a vácuo com elemento resistivo de grafite, com taxa de aquecimento de 60 °C/min e tempo de residência constante de 5 min na temperatura final. Como no caso anterior, nas TTT finais, onde se está num regime de equilíbrio térmico com a voltagem do termopar indicando um valor constante, pode-se assumir que as temperaturas das amostras são as mesmas que as temperaturas medidas pelo termopar.

Utilizou-se aqui um termopar tipo G posicionado no mesmo ambiente de vácuo das amostras e bem próximo delas (distância de cerca de 5 mm).

#### 4.1.2 Detalhamentos sobre a propriedades e composição da matéria mineral das amostras

Similarmente ao ECB natural, cerca de 80% em peso da matéria mineral de CECB (tratado termicamente em TTT baixas e intermediárias) é composto de  $SiO_2$ ; A composição média total da matéria mineral de uma amostra típica de CECB é apresentada na Tabela 4.1.

**Tabela 4.1** Composição mineral média<sup>a</sup> da matéria mineral de CECB tratado termicamente em temperaturas de ~500 °C. (fonte: Yapuchura et al (2019), JMS, Copyright 2018, Springer)

Compostos	Teor (% em peso)
$SiO_2$	$79,6 \pm 4,1$
$K_2O$	$5,4 \pm 1,5$
$Fe_2O_3$	$4,1 \pm 1,7$
$Na_2O$	$4,0 \pm 2,9$
$CaO$	$1,6 \pm 0,4$
$P_2O_5$	$1,5 \pm 0,2$
$MgO$	$1,1 \pm 0,2$
$Al_2O_3$	$1,0 \pm 0,5$
$SO_3$	$1,0 \pm 0,2$
Outros componentes ( $TiO_2$ , $MnO$ , $Cr_2O_3$ , e outros)	$0,7 \pm 0,3$ x

<sup>a</sup> O conteúdo exibido de cada composto foi obtido a partir da média dos valores reportados em (ASSI et al., 1982; MATOS; CASTRO; GONÇALVES, 1981).

O teor de matéria mineral e a densidade de amostras preparadas em diferentes TTT até 2000 C são apresentados na Tabela 4.2.

**Tabela 4.2** Conteúdo da matéria mineral (incerteza de  $\sim \pm 0.4$  % em peso) e densidade aparente (incerteza de  $\sim \pm 0.03$  g.cm<sup>-3</sup>) do CECB em função da temperatura de tratamento térmico (TTT) de 200 a 2000 °C. (fonte: Yapuchura et al (2019), JMS, Copyright 2018, Springer)

TTT (°C)	Teor da matéria mineral (% em peso)	Densidade (g.cm <sup>-3</sup> )
200	2	1,23
400	4	1,01
600	6	1,01
800	7	1,08
1000	8	1,14
1200	7	1,14
1400	6	1,09
2000	5	1,08

Detalhes sobre diversas propriedades físicas e químicas das amostras de CECB em função da TTT, como resistividade elétrica, módulo de Young, resistência à compressão, poder calorífico, densidades verdadeira e aparente, e análise imediata e elementar podem ser encontradas em outros trabalhos (EMMERICH, 1987; EMMERICH et al., 1987; EMMERICH; LUENGO, 1996).

## 4.2 Espectroscopia Raman

### 4.2.1 O espectrômetro Raman

As medidas de espalhamento Raman foram realizadas no microscópio Raman confocal Witec (sistema alpha 300), localizado nas instalações do Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento de Metodologias para Análises de Petróleos (LabPetro)/UFES equipado com a fonte de excitação laser de 532 nm (2,33 eV) e as objetivas de 20x, 50x e abertura numérica de 0,4 e 0,8; respectivamente. Outro equipamento usado na coleta de dados é o espectrômetro Horiba Jobin-Ivon T64000, localizado no Laboratório de difração e espectroscopia (Lades) da Divisão de Metrologia e de Materiais (Dimat) do Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e



Qualidade Industrial (INMETRO) equipado com a fonte de excitação laser de 488 nm (1,96 eV) e a objetiva de 50x e abertura numérica de (0,75).

#### 4.2.2 Instrumentação Raman

Um instrumento Raman precisa detectar tantos fótons Raman da amostra quanto possível. Quando outras fontes de luz ficam próximo da experiência podem facilmente sobrecarregar o fraco sinal Raman, então elas devem ser excluídas da medição. As mais importantes dessas fontes de luz interferentes são a luz laser dispersa elasticamente (espalhamento Rayleigh), a fluorescência induzida por laser, a iluminação da sala e a luz solar durante a medição. Conseguir uma boa resolução espectral e faixa espectral são necessários para extrair toda a informação disponível da luz espalhada Raman (PELLETIER, 1999).

#### 4.2.3 Iluminação da amostra e coleta da luz espalhada

As principais características geométricas da coleta de luz, deve-se conhecer a abertura numérica (A. N.) da objetiva. Esta informação é normalmente fornecida pelo fabricante como um valor impresso no corpo da objetiva. A Tabela 4.3 fornece os valores numéricos de abertura para as três objetivas usadas na configuração dos microscópios usados.

O semiângulo de coleta  $\theta$ , pode ser obtido do valor da abertura numérica (A.N.) como:

$$\theta = \text{sen}^{-1} \frac{\text{A.N.}}{\eta_0}, \quad (4.1)$$

onde  $\eta_0$  é o índice de refração do meio adjacente para a óptica de coleção, usualmente ar ( $\eta_0=1$ ). O ângulo sólido de coleta em steradianos, é calculado relacionando o semiângulo de coleção  $\theta$ , pela seguinte expressão:

$$\Omega = 2\pi(1 - \cos\theta) . \quad (4.2)$$

Os valores de  $\theta$  e  $\Omega$  são calculados a partir dos valores da abertura numérica (A. N.) usadas na medição e mostrados na Tabela 4.3 para as três objetivas usadas.

**Tabela 4.3** Abertura numérica (A. N.) para a coleta ótica (fornecida pelo fabricante) e valores calculados de  $\theta$ ,  $\Omega$  e a relação  $4\pi/\Omega$  para as três objetivas.

Objetiva	A. N.	$\theta$ (°)	$\Omega$ (sr)	$4\pi/\Omega$
20x	0,40	23,58	0,52	24,0
(*)50x	0,75	48,60	2,13	5,9
50x	0,80	53,13	2,51	5,0

Na geometria de iluminação da amostra, o tamanho e a divergência do raio laser são muitas vezes limitados principalmente pela difração. Quando focalizado, o diâmetro mínimo  $d_0$  do feixe de laser na superfície da amostra é dado como a largura a meia altura do primeiro pico máximo de difração, e está relacionado com a abertura numérica.

$$d_0 = \lambda_{\text{laser}} \sqrt{\frac{1}{\text{N.A.}^2} - 1}, \quad (4.3)$$

onde  $\lambda_{\text{laser}}$  é o comprimento da linha de excitação laser. A área  $A_0$  do ponto de laser na superfície da amostra é:

$$A_0 = \frac{\pi d_0^2}{4}, \quad (4.4)$$

os valores de  $d_0$  e  $A_0$  para cada objetiva usada na experiência são mostrados na Tabela 4.4.

**Tabela 4.4** Valores calculados de  $d_0$  e  $A_0$  para as objetivas usadas. Mostramos os resultados para as duas linhas de laser incidentes no espectro visível ( $\lambda_{\text{laser}} = 532$  e  $488$  nm).

$\lambda_{\text{laser}}$ (nm)	$d_0$ ( $\mu\text{m}$ )	$A_0$ ( $\mu\text{m}^2$ )
Objetiva 20x		
532	1,22	1,17
Objetiva 50x		
532	0,47	0,13
(*) 488	0,43	0,15

(\*) Refere-se a objetiva usada nas medidas feitas com a fonte de excitação de 488 nm

#### 4.2.4 Medição da intensidade da luz incidente

Neste trabalho vamos comparar a seção transversal de Raman usando duas linhas de excitação laser de diferentes comprimentos de onda, devemos ter condições experimentais semelhantes para as duas linhas de laser de excitação. Para conseguir isso a densidade de potência superficial na área da superfície da amostra coberta pelo laser incidente deve ser a mesma para as linhas de excitação laser. Portanto, como a área do ponto de laser depende do comprimento de onda do laser, a potência do laser deve ser medida (em unidades mW) e ser ajustada para obter a mesma densidade de potência superficial ( $\text{mW} / \text{cm}^2$ ), ou seja, a mesma intensidade do feixe de laser incidente  $I_0$ , em experimentos usando linhas de laser diferentes (comprimentos de onda) ou lentes objetivas com a finalidade de poder compará-las.

Define-se a intensidade de luz incidente  $I_0$  como:

$$I_0 = \frac{P_0}{A_0}, \quad (4.5)$$

onde  $P_0$  é a potência medida do feixe de luz incidente, e  $A_0$  é a área do ponto laser. Combinando as equações 4.3 e 4.4 para relacionar os valores de  $A_0$ ,  $\lambda_{\text{laser}}$  e abertura numérica (N.A.) das objetivas usadas na experiência.

A primeira parte da análise realizada foi imagem Raman que consiste em selecionar uma área na superfície da amostra gerando um mapa de intensidades na área selecionada. A imagem

gerada representa a distribuição das intensidades na região iluminada. A imagem apresentará zonas de cores distintas que servem como referência para distinguir as concentrações de materiais distintos na amostra. Estas zonas diferenciam-se por ter seu próprio espectro Raman, que às vezes é igual ou diferente do espectro médio obtido inicialmente como representativo da região. O sinal relacionado a um determinado composto não é proporcional à concentração do composto na superfície total, mas à sua abundância no ponto particular da amostragem. No processo de mapeamento o tempo de iluminação utilizado para cada imagem foi de 8,5 minutos para cada amostra. Na Tabela 4.5 mostra-se os valores da objetiva 20x,  $\lambda_{\text{laser}}$ ,  $P_0$  que foram usadas na análise das imagens Raman para uma intensidade fixa de  $I_0 = 2,56 \times 10^8 \text{ mW/cm}^2$ .

**Tabela 4.5** Valor de potência inicial  $P_0$  da fonte de excitação laser de 532 nm e a objetiva de 20x para análise de imagem Raman.

$\lambda_{\text{laser}}$ (nm)	532
Objetiva	20x
$P_0$ (mW)	3

A segunda parte da análise por espectroscopia Raman da parte carbonosa das amostras de CECB com os valores mostrados na Tabela 4.6,  $P_0$  para o valor de intensidade fixa  $I_0 = 6,67 \times 10^8 \text{ mW/cm}^2$  para duas objetivas usadas de aumento de 50x mas com valores de abertura numérica diferentes. O valor de  $I_0 = 6,67 \times 10^8 \text{ mW/cm}^2$  é o valor de referência para  $P_0 \sim 1 \text{ mW}$  para a fonte excitação laser de 488 nm e a objetiva de 50x.

**Tabela 4.6** Valores de  $P_0$  para uma luz incidente fixa de intensidade  $I_0 = 6,67 \times 10^8 \text{ mW/cm}^2$ , para as duas fontes de excitação laser

$\lambda_{\text{laser}}$ (nm)	488	532
Objetiva	(*) 50x	50x
$P_0$ (mW)	1,00	0,86

### **4.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

A morfologia da parte carbonosa e os componentes do CECB foram analisados por MEV, usando um instrumento Shimadzu SSX-550 equipado com um acessório para análise por EDS (espectrometria de raios X por dispersão em energia). As imagens foram obtidas utilizando dois métodos de detecção: detecção de elétrons secundários (ES), que revelam a topografia da superfície da amostra; detecção de elétrons retroespalhados (ERE), que dão um contraste baseado na composição química do material. As voltagens de aceleração usadas para a obtenção das imagens foram de 15 e 25 kV para ES e ERE, respectivamente, enquanto que a análise de EDS foi realizada utilizando uma tensão de aceleração de 25 kV. Considerando que a maioria dos elementos possui pelo menos uma linha de raios X forte com energia menor que 10 keV, as tensões de aceleração utilizadas foram suficientes para analisar a composição química das amostras.

Como a qualidade das imagens SEM / EDS depende da resistividade elétrica ( $\rho$ ) das amostras, para evitar o uso de revestimento metálico superficial nas amostras com alta resistividade elétrica ( $\rho > 10^6 \Omega\text{m}$ ), somente as amostras tratadas a temperatura maior ou igual a 500 °C estão sendo analisados aqui. Devido ao fato de que o CECB é condutor da eletricidade é possível obter diretamente imagens muito boas de SEM/EDS sem qualquer preparação de revestimento metálico.

### **4.4 Difração de raios X (DRX)**

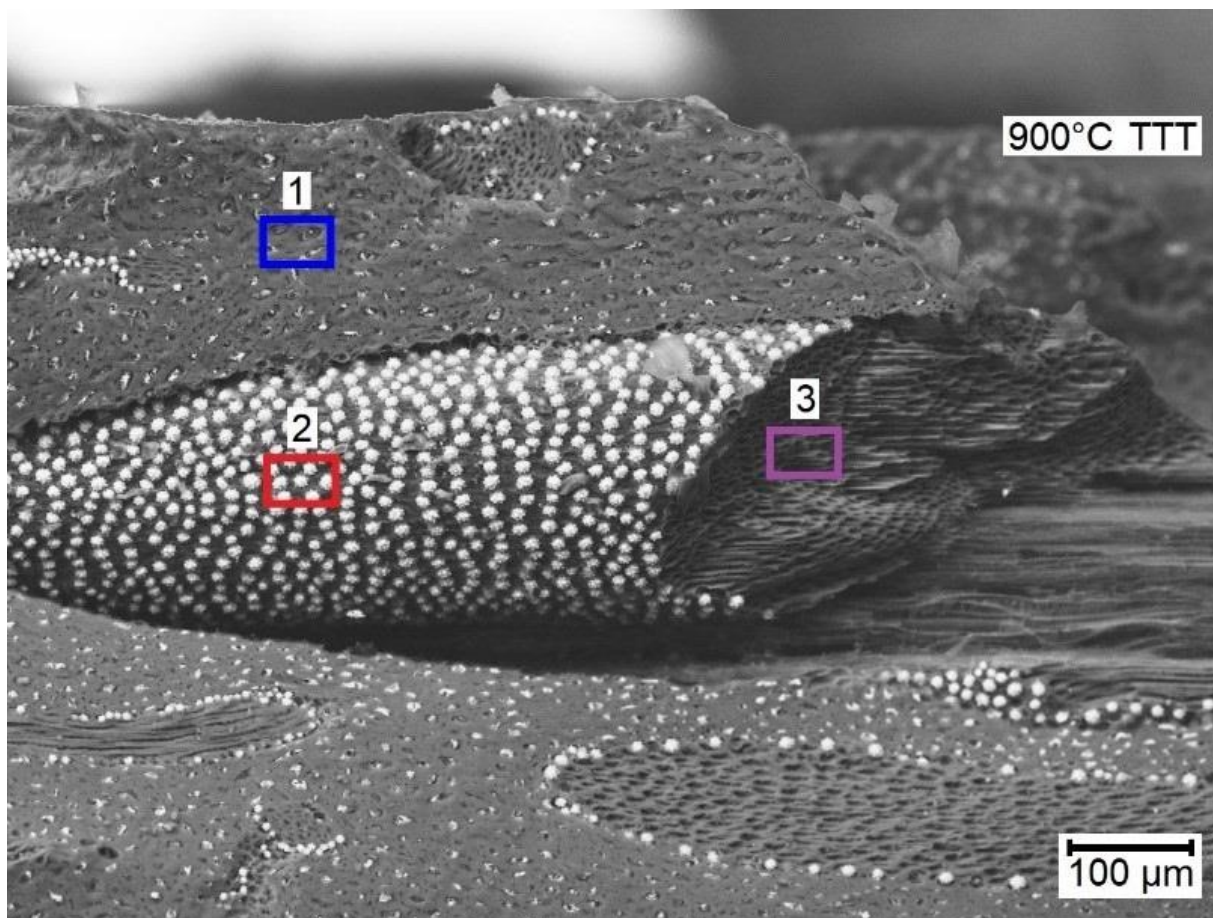
Os difratogramas de DRX para as amostras de CECB foram registrados em amostras em pó (< 200 mesh), em um difratômetro Philips usando radiação Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 0,15418 \text{ nm}$ ), operado a uma potência de 1 kW (25 mA e 40 kV). O feixe difratado foi monocromatizado com um cristal de LiF. Mais detalhes podem ser encontrados nas referências (EMMERICH, 1987; EMMERICH et al., 1987).

## CAPÍTULO 5

### 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 5.1 MEV de um CECB representativo da faixa intermediária de TTT

Uma micrografia típica MEV de CEB na faixa intermediária de TTT (500-1200 °C) é mostrada na Figura 5.1 (amostra com 900 °C TTT). Esta Figura indica que o CECB tem uma morfologia na escala milimétrica e submilimétrica, onde é possível observar fibras carbonosas quase cilíndricas de 0,1 - 0,3 mm de diâmetro dispersas na matriz carbonosa, orientadas preferencialmente no sentido longitudinal do ECB original (pristino). Estas fibras cilíndricas submilimétricas estão presentes no ECB original, como pode ser observado cuidadosamente na Figura. 1.1(b). As distâncias entre as fibras submilimétricas vizinhas são muito irregulares, variando de 0,1 a 1 mm. Três tipos principais de regiões podem ser distinguidos, marcados como regiões 1, 2 e 3 na Figura 5.1 do CECB com TTT de 900 °C. A região 1 representa a parte principal da matriz carbonosa; a região 2 representa a superfície lateral das fibras carbonosas cilíndricas submilimétricas; e a região 3 representa o interior das fibras carbonosas cilíndricas submilimétricas. Uma característica muito notável, evidenciada na Figura 5.1, é a presença de partículas de tonalidade clara aproximadamente esferoidais em toda a região 2, e também na região 1 em menor extensão. Como será confirmado posteriormente (pelos resultados EDS e Raman), estas partículas de tonalidade clara revelam a presença de fitólitos de  $SiO_2$ .

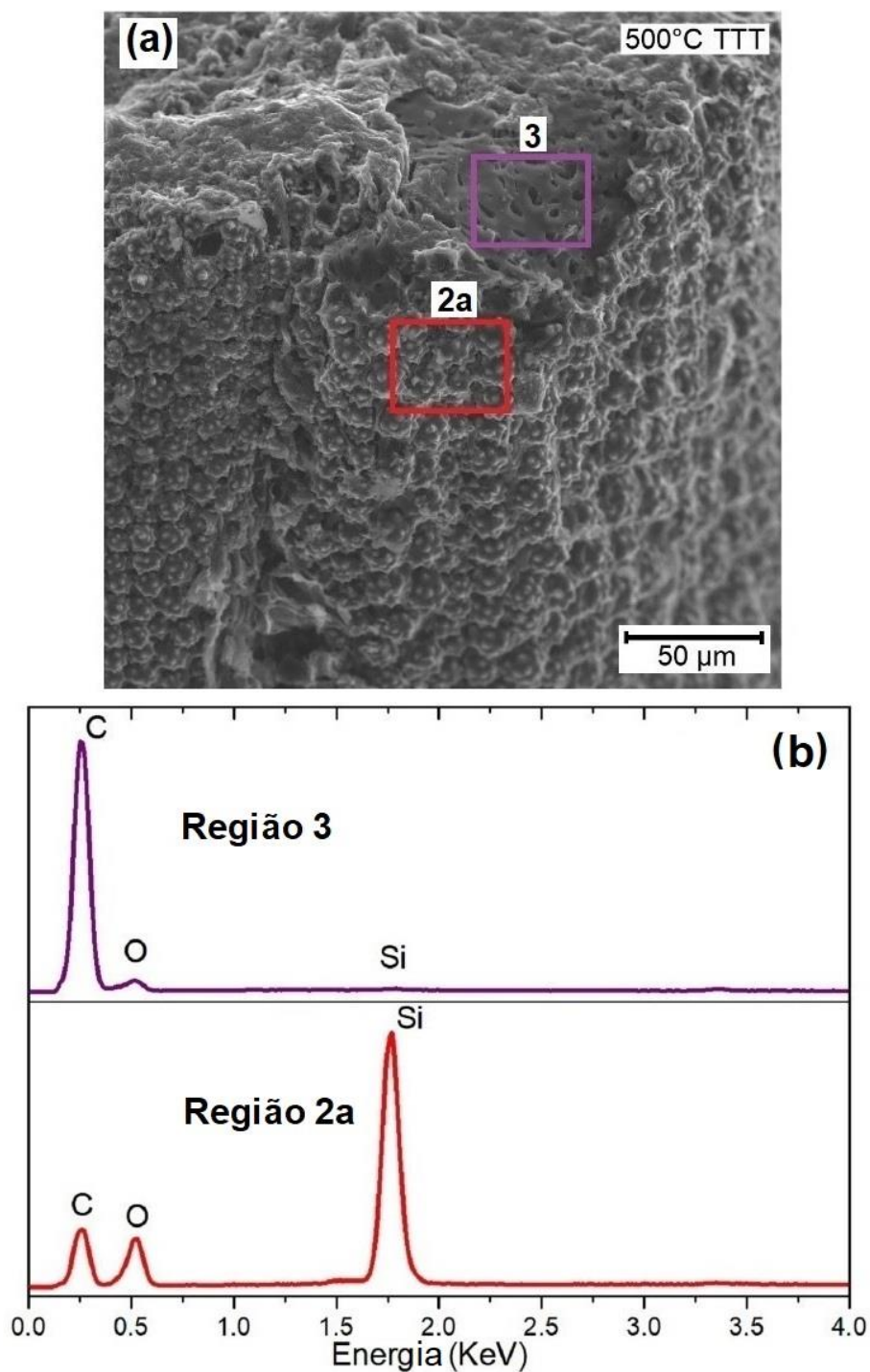


**Figura 5.1** Micrografia de MEV obtida com ERE da amostra de CECB com TTT de 900 °C mostrando uma das fibras carbonosas cilíndricas submilimétricas dispersas na matriz carbonosa. Três tipos principais de regiões (1, 2 e 3) são distinguidos no material: a região 1 representa a parte principal da matriz carbonosa; a região 2 representa a superfície lateral das fibras carbonosas cilíndricas submilimétricas e a região 3 representa o interior das fibras carbonosas cilíndricas submilimétricas. (fonte: Yapuchura et al (2019), JMS, Copyright 2018, Springer)

## 5.2 Fitólitos - micro corpos de $\text{SiO}_2$ no CECB com TTT de 500 a 1200 °C

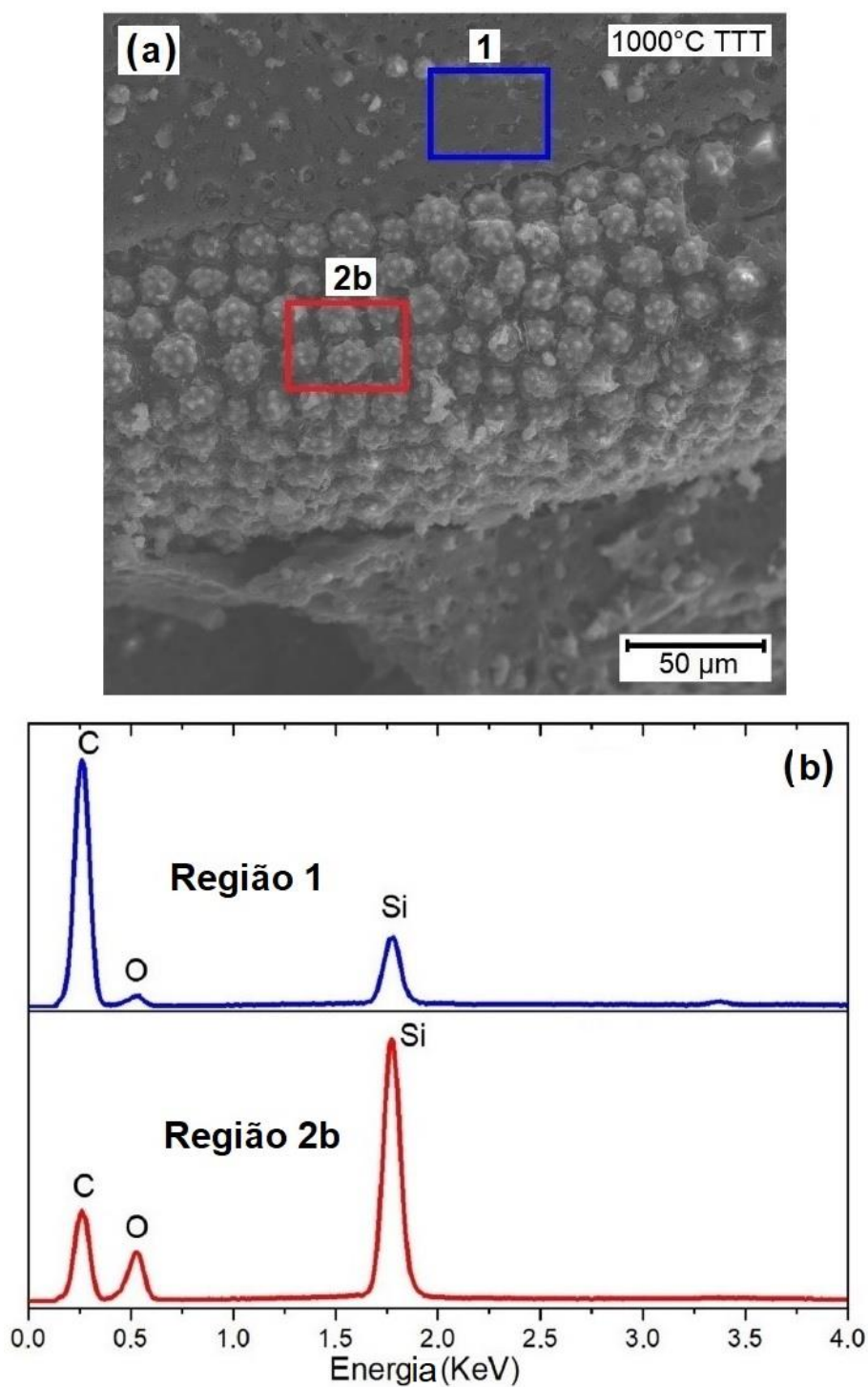
Os resultados de MEV / EDS nas amostras com TTT de 500 e 1000 °C são mostrados nas Figuras 5.2 e 5.3, respectivamente. Os resultados de EDS da região 2 serão analisados primeiramente. Embora a análise EDS não seja um método preciso para fins quantitativos, especialmente quando elementos leves (como  $H$  e  $C$ ) estão presentes, os espectros exibidos indicam claramente que nas regiões 2a e 2b  $Si$  é o principal elemento observado ( $C$  e  $O$  também estão presentes). Estes resultados estão de acordo com a hipótese de que as partículas de tonalidade clara da região 2 para ambas as amostras podem revelar a presença de estruturas de  $\text{SiO}_2$ . O carbono ( $C$ ) também está presente porque os corpos de  $\text{SiO}_2$  não cobrem completamente a superfície externa lateral das fibras submilimétricas. Isso pode ser visto claramente no mapeamento elementar de MEV / EDS realizado na superfície de uma fibra carbonosa

submilimétrica (região 2) da amostra de CECB com TTT de 500 °C, mostrada na Figura 5.4: o mapeamento de *Si* e *O* se combinam, e o mapeamento *C* complementa os espaços do mapeamento *Si/O* para preencher toda a área da região 2.



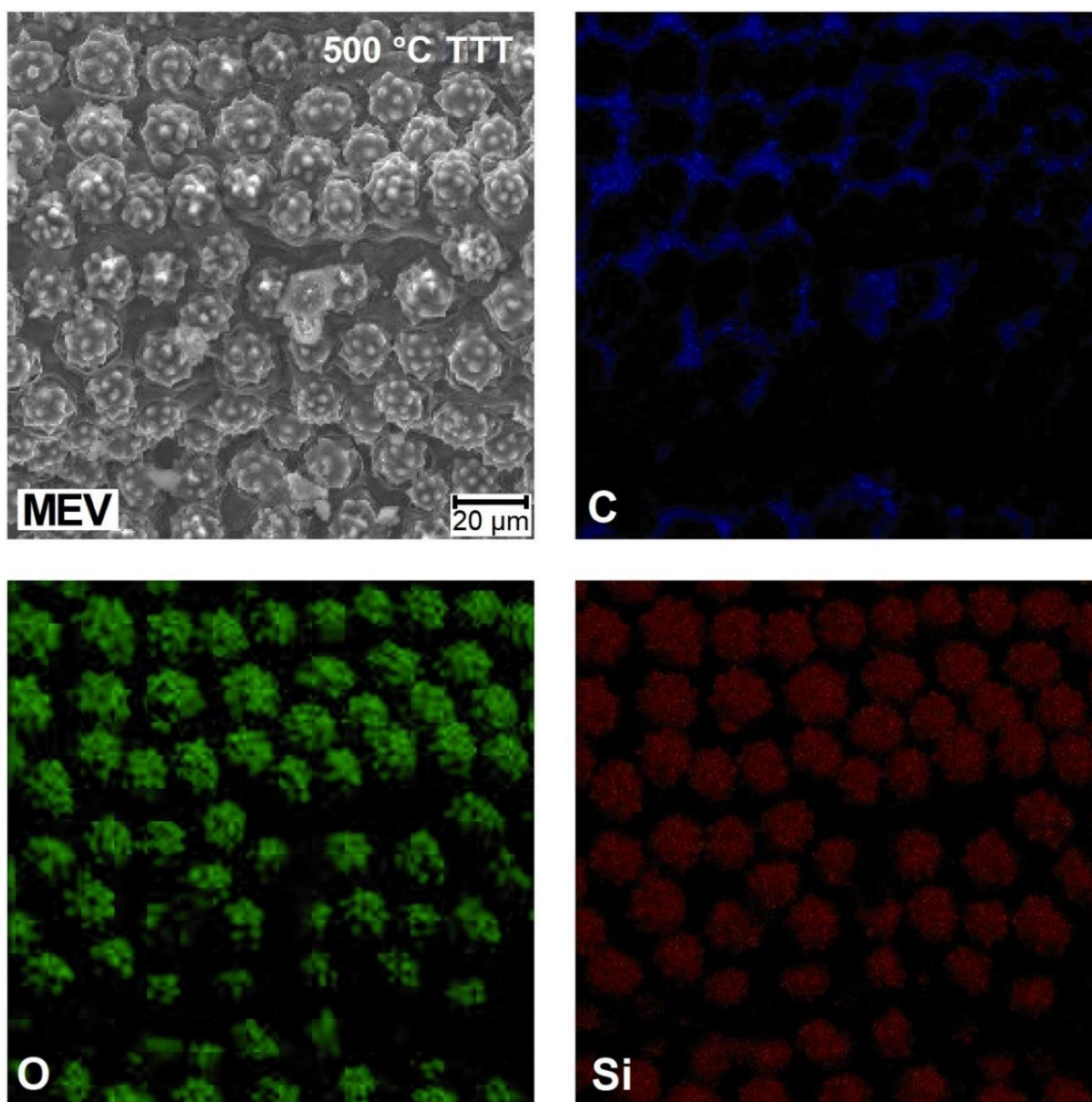
**Figura 5.2** Micrografias MEV obtidas com ES: (a) em uma fibra carbonosa cilíndrica submilimétrica de CECB com TTT de 500 °C, (b) Resultados de EDS obtidos nas regiões 3 e 2a de (a) A região 2a está na superfície lateral das fibras carbonosas; e a região 3 está no interior das fibras carbonosas. (fonte: Yapuchura et al (2019), JMS, Copyright 2018, Springer)





**Figura 5.3** Micrografias MEV obtidas com ES: (a) na superfície de uma fibra carbonosa cilíndrica submilimétrica e a matriz carbonosa de CECB com TTT de 1000 °C; (b) Resultados de EDS obtidos nas regiões 1 e 2b de (a). A região 1 está na parte principal da matriz carbonosa; a região 2b estão na superfície lateral da fibra carbonosa. (fonte: Yapuchura et al (2019), JMS, Copyright 2018, Springer)

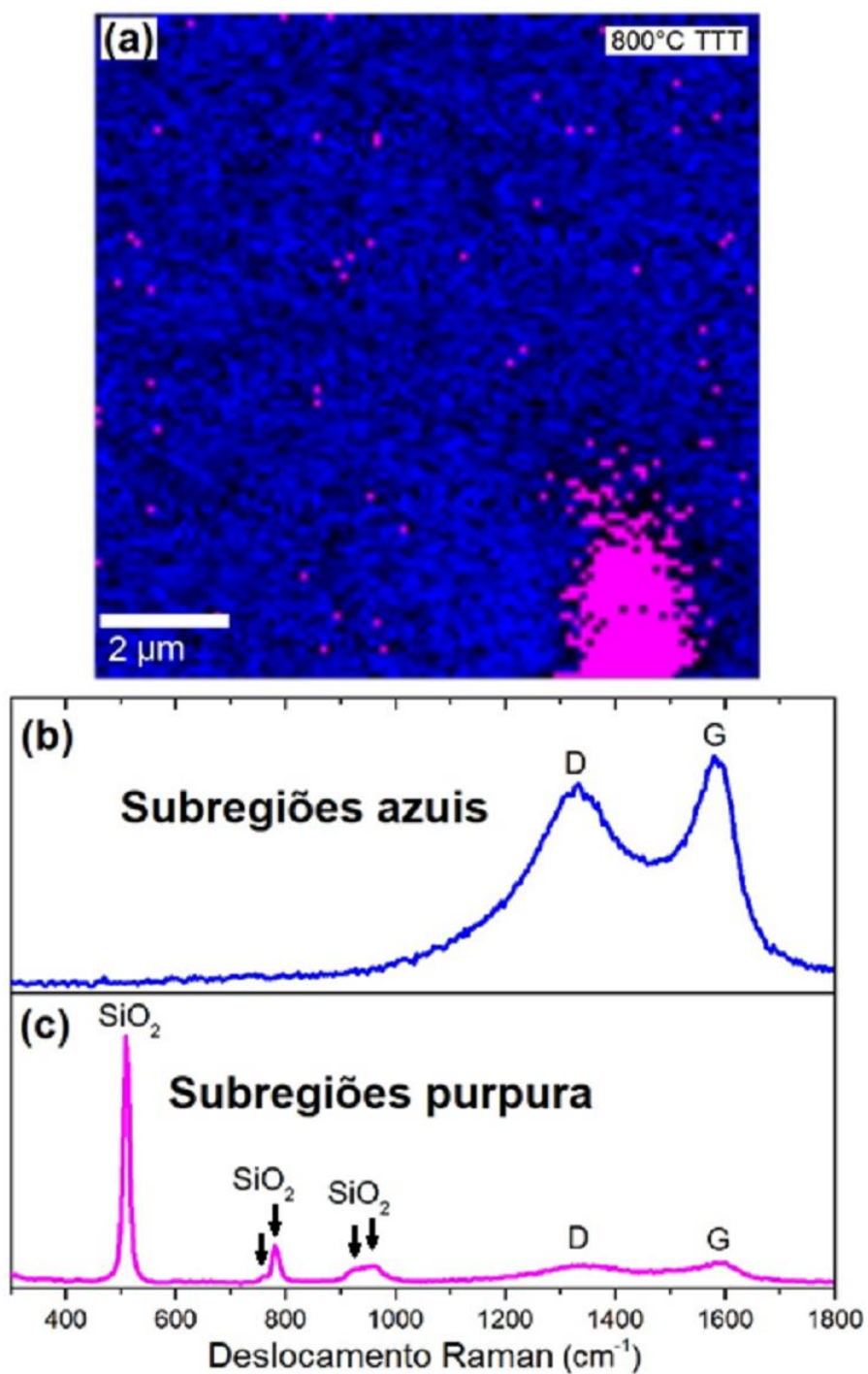
Como observado na Figura 5.2 (b), na região 3 *C* é o principal elemento detectado, enquanto *Si* é insignificante, e o conteúdo de *O* é muito menor do que na região 2. Como o *Si* é desprezível, não há estruturas de silício na região 3. A presença de átomos de *O* na região 3 (mas em menor grau em relação aos átomos de *C*) é explicado porque os materiais carbonosos naturalmente contêm quantidades variáveis de átomos de *O*. O conteúdo de *O* diminui continuamente com a TTT à medida que a carbonização do material avança. O conteúdo de *C*, *H* e *O* de amostras de CECB em função do TTT pode ser encontrado em (EMMERICH, 1987; EMMERICH; LUENGO, 1996).



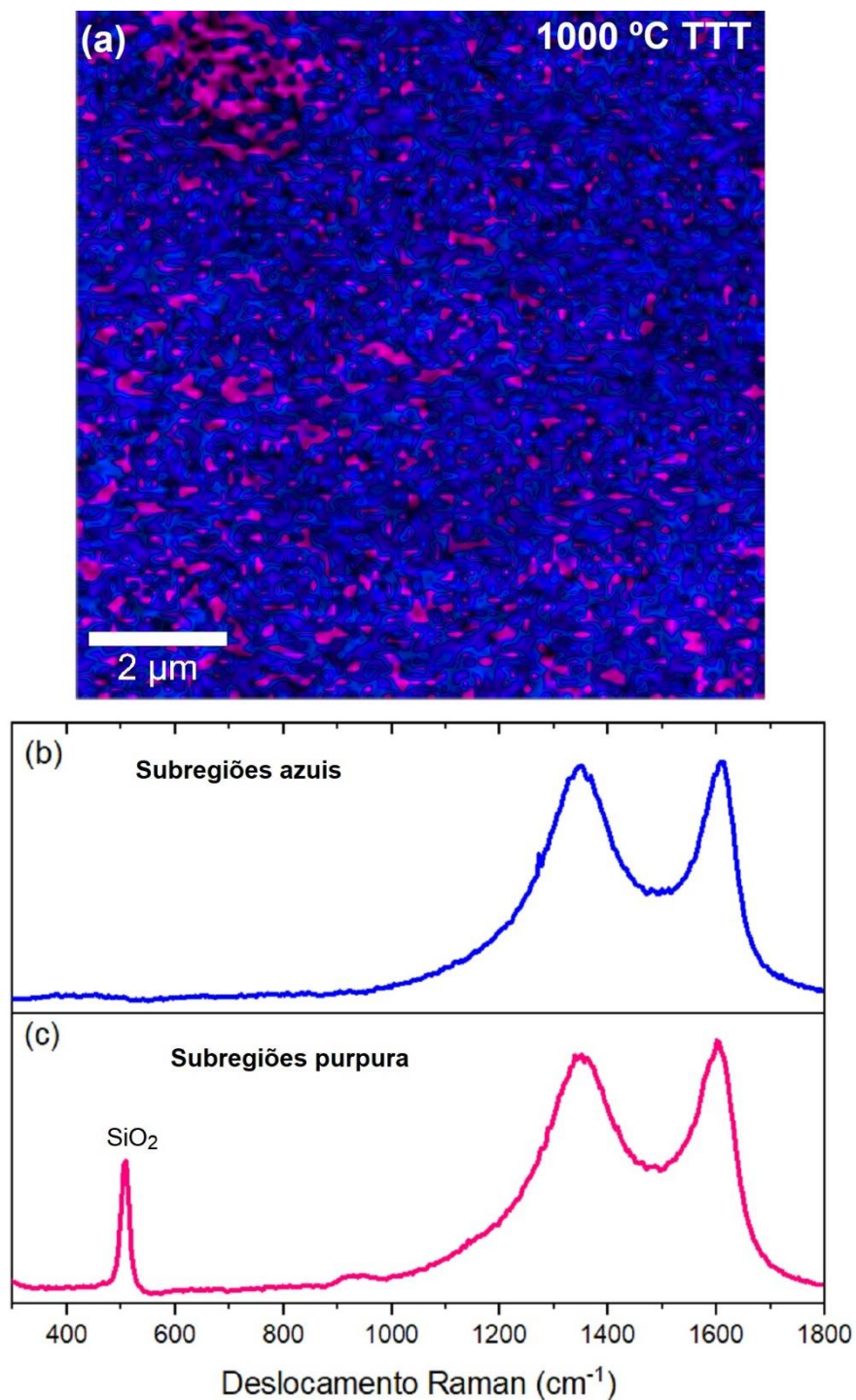
**Figura 5.4** Imagem MEV e o correspondente mapeamento elemental EDS (para os elementos C, O e Si, conforme indicado) na superfície de uma fibra carbonosa cilíndrica submilimétrica (região 2) da amostra de CECB com TTT de 500 °C.(fonte: Yapuchura et al (2019), JMS, Copyright 2018, Springer)

Como observado na Figura 5.3 (b), *C* é o principal elemento que ocorre nesta região 1. *Si* e *O* também estão presentes em concentração não desprezíveis, indicando que os corpos brilhantes detectados na região 1 podem corresponder também às estruturas de *SiO<sub>2</sub>*.

Para confirmar que as partículas de tonalidade clara encontrados na faixa intermediária de TTT correspondem a *SiO<sub>2</sub>*, uma imagem Raman da amostra de CECB com TTT de 800 °C em uma posição similar à região 1 (cf. Figura 5.1) foi analisada, como mostrado na Figura 5.5 (a). Dois tipos de sub-regiões com diferentes características espectrais Raman foram distinguidos, indicados por cores (azul e púrpura) na imagem; isso indica que há uma diferença na composição química da amostra em cada local, dependendo da cor. Uma média dos espectros Raman das sub-regiões de cor azul é mostrada na Figura 5.5 (b). As bandas em 1348 e 1596  $\text{cm}^{-1}$  correspondem às bandas D e G usuais que são características de vários materiais de carbonosos tratados termicamente (NEMANICH; SOLIN, 1979; TAN; DENG; ZHAO, 1998; TUINSTRA; KOENIG, 1970). Portanto, pode-se concluir que as sub-regiões com a cor azul da amostra com TTT de 800 °C correspondem a locais onde a matriz carbonosa está presente principalmente. Por outro lado, uma média dos espectros Raman das sub-regiões com cor púrpura, mostrados na Figura 5.5(c), apresentam os mesmos picos observados na Figura 5.5 (b), mas com muito menos intensidade. O pico mais intenso centrado em 510  $\text{cm}^{-1}$  pode ser atribuído ao modo ótico longitudinal (LO) da fase  $\alpha$ -quartzo de *SiO<sub>2</sub>* (HEMLEY, 1987), que envolvem movimentos dos modos de flexão simétricos de *Si-O-Si*. As bandas menos intensas em 761, 782, 925 e 961  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas aos modos simétricos de estiramento *Si-O* (HEMLEY, 1987; KINGMA; HEMLEY, 1994); essas bandas têm características que se assemelham a materiais vítreos (HEMLEY, 1987; KINGMA; HEMLEY, 1994). Podemos ressaltar que o *SiO<sub>2</sub>* não foi detectado como fase cristalina nos difratogramas de DRX obtidos para as amostras de CECB preparados nesta faixa de TTT (EMMERICH et al., 1987), sugerindo que as sub-regiões exibindo os picos intensos Raman atribuídos ao *SiO<sub>2</sub>* estão de fato associadas com fases nanoestruturadas ou amorfas. Portanto, pode-se concluir que as sub-regiões com a cor púrpura da amostra com TTT de 800 °C correspondem a locais onde os corpos de *SiO<sub>2</sub>* (fitólitos) estão presentes principalmente. Isto também é observado na Figura 5.6 que apresenta a imagem Raman e os espectros da amostra com TTT de 1000 °C. Observa-se que esta amostra apresenta características similares às observadas na amostra com TTT de 800 °C (Figuras 5.5(c) e 5.6 (c)).



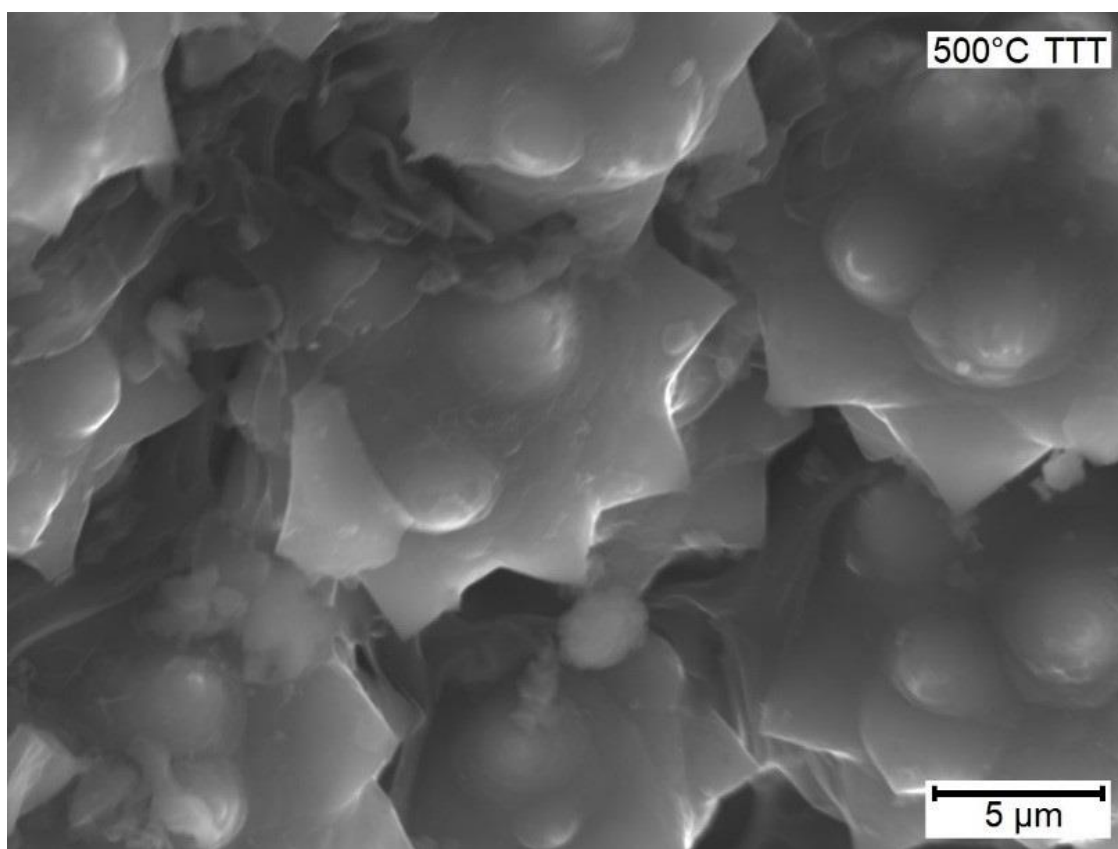
**Figura 5.5** (a) Imagem Raman da amostra de CECB com TTT de 800 °C numa região que é semelhante à região 1 da Figura 2; (b) Média dos espectros Raman das sub-regiões de cor azul; (c) Média dos espectros Raman das sub-regiões de cor púrpura. (fonte: Yapuchura et al (2019), JMS, Copyright 2018, Springer)



**Figura 5.6** (a) Imagem Raman da amostra de CECB com TTT de 1000 °C numa região que é semelhante à região 1 da Figura 2; (b) Média dos espectros Raman das sub-regiões de cor azul; (c) Média dos espectros Raman das sub-regiões de cor púrpura.

Para verificar a classificação apropriada dos corpos de sílica (fitólitos), uma imagem MEV com uma magnificação maior foi feita em um local similar à região 2a da Figura 5.2. Essa observação mais detalhada das partículas de tonalidade clara da região 2 da amostra com TTT

de 500 °C da Figura 5.2 é exibida na Figura 5.7. As partículas de tonalidade clara mostrados nas Figuras 5.1, 5.2, 5.3, 5.4 e 5.7 são semelhantes e podem ser identificados como fitólitos “*globular echinate*” (também conhecidos como fitólitos de “*spherical crenate*”), de acordo com o Código Internacional para a Nomenclatura de Fitólitos “ICPN” (do inglês “*International Code for Phytolith*”) (MADELLA; ALEXANDRE; BALL, 2005). Portanto, as amostras de CECB tratadas termicamente de 500 a 1200 °C contêm fitólitos com morfologia esférica e superfície coberta por espinhos curtos e formato homogêneo, com tamanhos que variam de 12 a 16  $\mu\text{m}$ .



**Figura 5.7** Micrografia MEV gravada com ERE da amostra de CECB com TTT de 500 °C mostrando uma vista próxima dos fitólitos na fibra carbonosa cilíndrica submilimétrica de superfície (em um local similar à região 2 da Figura 3). (fonte: Yapuchura et al (2019), JMS, Copyright 2018, Springer)

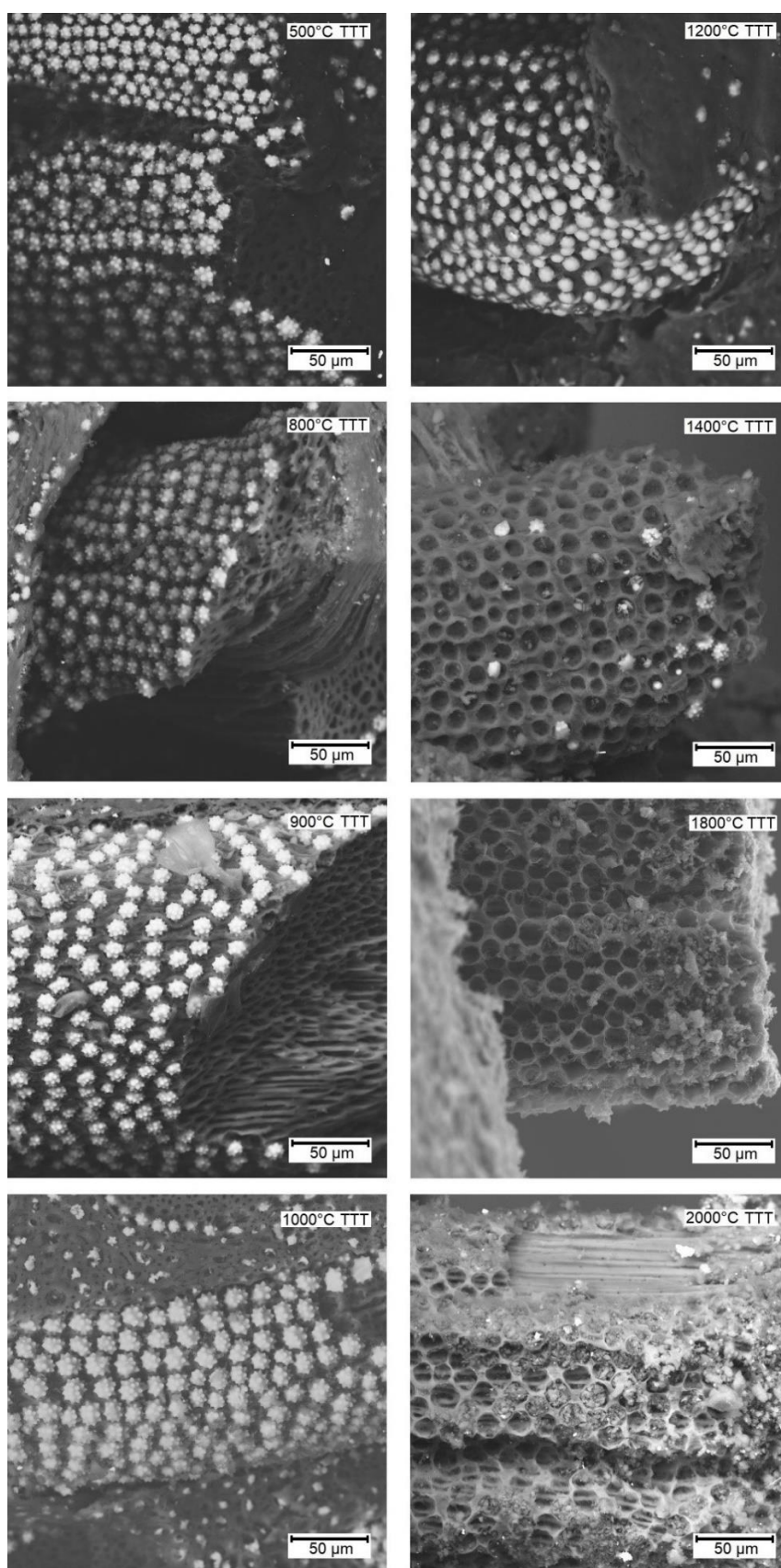
Vale a pena observar que, uma vez que a temperatura de 500 °C utilizada nos tratamentos térmicos aqui não é alta o suficiente para causar uma alteração na estrutura das espécies de silício presentes no ECB puro (Figura 1.1) e nas amostras de CECB com TTT baixas (200-450 °C), os principais resultados que foram observados para as amostras com TTT de 500 – 1200 °C podem ser estendidos para o ECB original (pristino) e para as amostras de CECB com TTT abaixo de 500 °C. No entanto, há uma diferença nas dimensões geométricas das amostras que

devem ser apontadas. Devido à perda de compostos voláteis, ocorrem reduções de cerca de 20 a 30% nas dimensões longitudinais e transversais das amostras quando ECB pristino é carbonizado em temperaturas na faixa de 500 a 1200 °C (EMMERICH, 1987). Portanto, o diâmetro das fibras submilimétricas e as distâncias entre as fibras no ECB pristino são cerca de 25 - 43% maiores em relação às daquelas das amostras com TTT na faixa de 500 - 1200 °C.

Para resumir esta seção, os resultados na faixa de TTT intermediária (que também são válidos para TTT <500 °C) indicam que as amostras de CECB contêm micro-corpos de  $SiO_2$  (fitólitos do tipo globular echinate), com tamanhos variando de 12 a 16  $\mu m$ , encontrado em diferentes partes do material. Os fitólitos são mais concentrados em torno da superfície lateral das fibras submilimétricas (região 2), mas também são encontrados dispersos através da matriz carbonosa (região 1); por outro lado, não são encontrados fitólitos no interior das fibras submilimétricas (região 3).

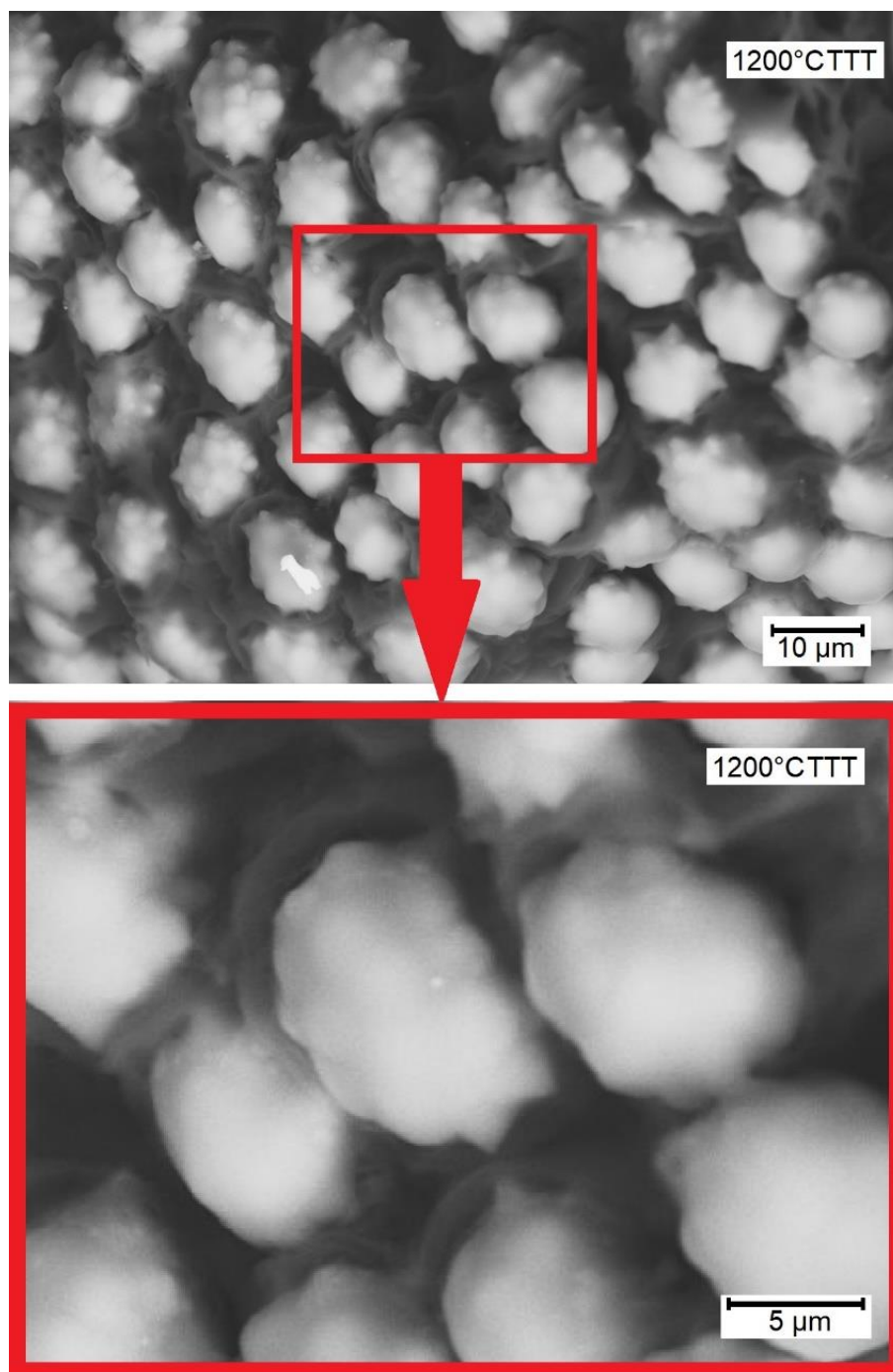
### 5.3 Evolução dos fitólitos de intermediários para altas TTT

Para observar como os fitólitos evoluem das regiões de TTT intermediárias para altas TTT, um painel é apresentado na Figura 5.8 com imagens MEV focando na superfície lateral das fibras carbonosas submilimétricas das amostras de CECB tratadas termicamente de 500 a 2000 °C. Pode-se observar que os fitólitos de  $SiO_2$  permanecem estáveis nas fibras carbonosas com TTT entre 500 até 1200 °C. No entanto, na TTT de 1200 °C sofrem uma alteração na morfologia (Figura 5.9): a parte espinhosa da superfície globular começa a ficar arredondada, o que indica o início da decomposição parcial de  $SiO_2$  para posteriormente formar-se  $SiC$ . Convém destacar que o processo de formação de  $SiC$  a partir de  $SiO_2$  na presença de uma matriz carbonosa ocorre principalmente acima da TTT de 1300 °C (CHIEW; CHEONG, 2011; QADRI et al., 2015), de acordo com a seguinte reação de redução carbotérmica sólido-sólido:  $SiO_2 + 3C \rightarrow SiC + 2CO$ . A forma arredondada dos fitólitos de  $SiO_2$ , que começa a ser observada a 1200 °C de TTT, indica que as estruturas de  $SiO_2$  da parte mais externa do fitólito (na superfície externa e próximo a ela) começam a ser parcialmente decompostas, originando os átomos de  $Si$  e  $O$  precursores que participam da mencionada reação gás-sólido na formação de  $SiC$ . As imagens de MEV das amostras com TTT de 1400 °C para cima (Figura 5.8) mostram que a maioria dos fitólitos desaparece ou é altamente degradada na faixa de altas TTT, confirmando que importantes mudanças químicas ocorrem com os fitólitos acima de 1300 °C.



**Figura 5.8** Micrografias MEV gravada com ERE da amostra de CECB com TTT de 500 °C a 2000 °C, focado na superfície lateral das fibras carbonosas cilíndricas submilimétricas (região 2). (fonte: Yapuchura et al (2019), JMS, Copyright 2018, Springer)



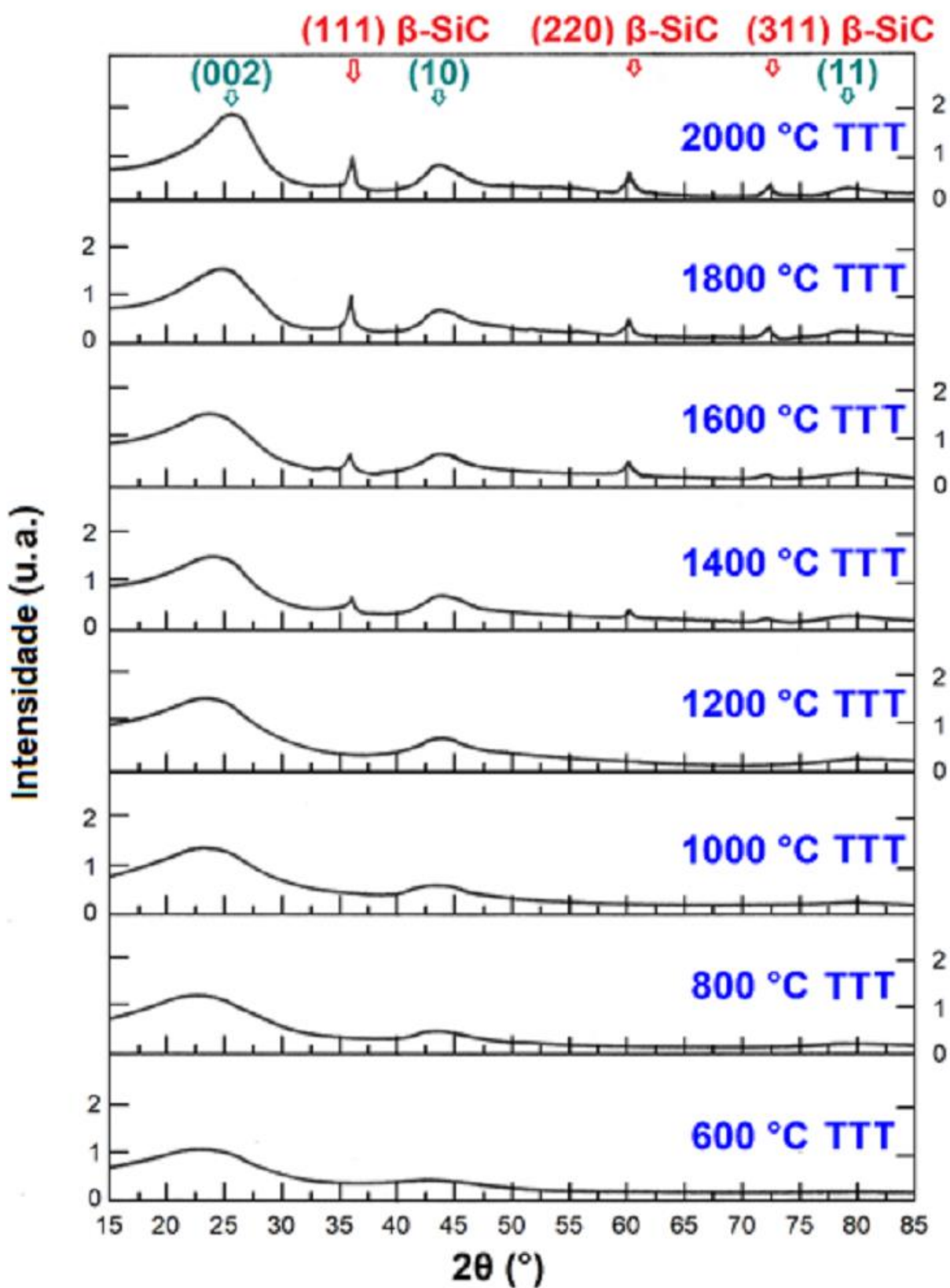


**Figura 5.9** Micrografia MEV obtida com ERE da amostra de CECB com TTT de 1200 °C, mostrando que os fitólitos sofrem uma alteração na morfologia: a parte espinhosa da superfície globular começa a ser arredondada. O retângulo vermelho na parte esquerda é ampliado por um fator de três na parte inferior (fonte: Yapuchura et al (2019), JMS, Copyright 2018, Springer)

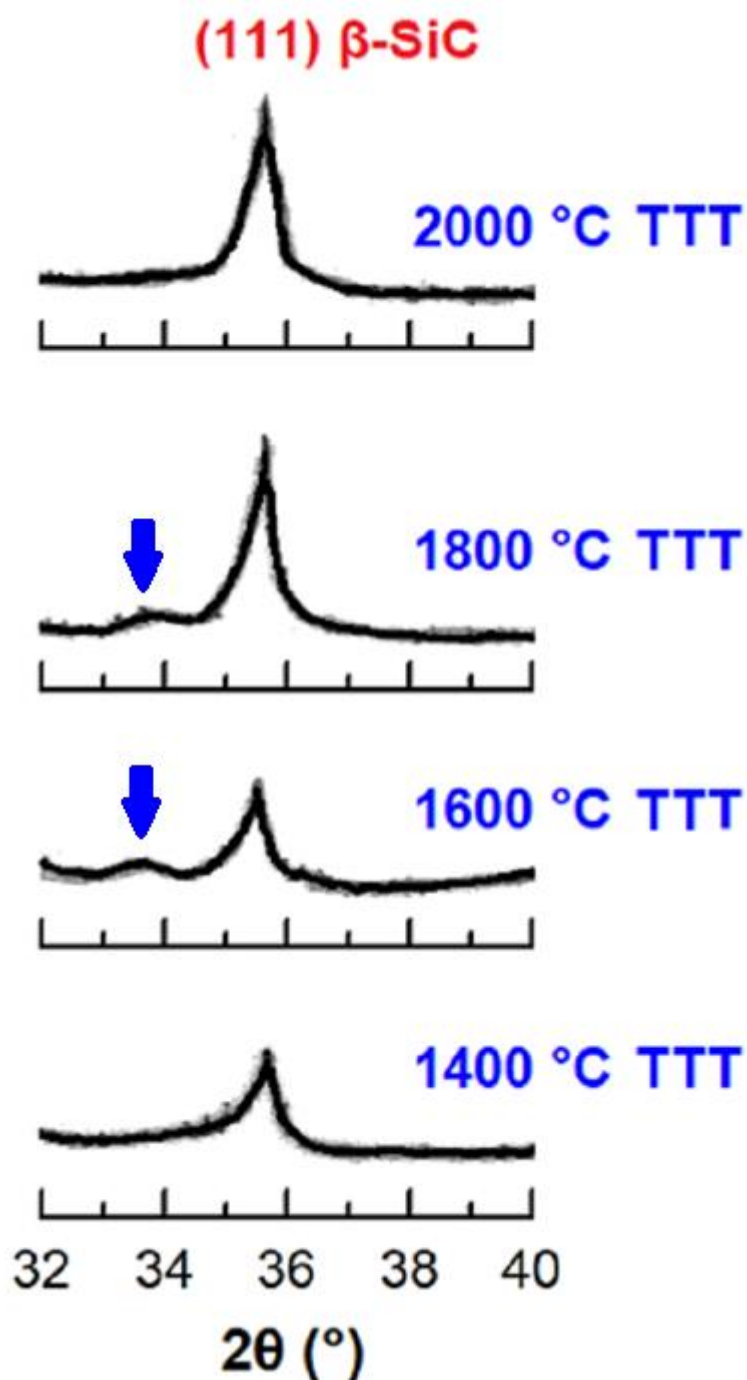
#### 5.4 SiC e SiO<sub>2</sub> - nano e micro/submicropartículas de compostos de silício presentes em amostras de CECB com TTT de 1400 a 2000 °C

Os difratogramas de DRX das amostras de CECB com TTT de 600 a 2000 °C são apresentados na Figura 5.10. A linha (002) corresponde aos cristallitos de carbono tipo grafite, e as bandas (10) e (11) correspondem a estruturas bidimensionais de carbono turbostrático  $sp^2$ , (setas verdes) discutidas com mais detalhe nas referências (EMMERICH, 1987; EMMERICH et al., 1987). A linha (002) foi usada para determinar o tamanho médio de cristallito  $L_c$  e o espaçamento interplanar  $d_{(002)}$ , e a banda (10) foi usada para determinar o tamanho médio de cristallitos  $L_a$ . Os parâmetros  $d_{(002)}$ ,  $L_c$  e  $L_a$  como função da TTT de 600 a 2000 °C variaram de 0,39 a 0,35 nm, de 0,8 a 1,3 nm, e de 2,2 a 4,9 nm, respectivamente. As linhas que indicam a formação do SiC serão detalhadas abaixo.

Como indicado pelas setas vermelhas na Figura 5.10, os padrões de DRX mostram claramente a presença dos três picos de Bragg característicos de  $\beta$ -SiC ((111), (220) e (311)) para as amostras com TTT  $\geq 1400$  °C, evidenciando a formação de SiC cristalino para estas amostras. Uma visão mais detalhada dos picos de  $\beta$ -SiC (111) das amostras de TTT de 1400-2000 °C é apresentada na Figura 5.11. Além disso, a magnificação da Figura 5.11 permite observar nos difratogramas das amostras com TTT de 1600 °C e 1800 °C um pequeno pico em  $2\theta = 33,8^\circ$  (indicado com as zetas azuis) que poderia ser atribuído às falhas de empilhamento dentro da estrutura  $\beta$ -SiC (LIU et al., 2017). Por outro lado, o tamanho médio de cristallito do SiC pode ser determinado a partir da equação de Scherrer (LANGFORD; WILSON, 1978). Utilizando uma constante de Scherrer de 1,0 e os picos (111) detectados nos difratogramas de DRX, obtêm-se tamanhos médios de cristallito de 30 a 40 nm para a fase  $\beta$ -SiC das amostras analisadas (Tabela 5.1). Como as larguras de linha dos picos de Bragg associados com  $\beta$ -SiC não apresentam uma ampla variação acima de 1400 °C de TTT, um tamanho médio de cristallito de cerca de 35 nm pode ser considerado um valor característico para as amostras desta faixa de TTT.



**Figura 5.10** Difractogramas de DRX de amostras de CECB com TTT de 600 a 2000 °C. As posições dos três picos de Bragg característicos correspondentes a  $\beta$ -SiC são indicados pelas setas vermelhas. (fonte: Yapuchura et al (2019), JMS, Copyright 2018, Springer)



**Figura 5.11** Visão mais detalhada dos difratogramas de DRX do pico de Bragg  $\beta$ -SiC (111) de amostras de CECB com TTT de 1400 a 2000 °C. (fonte: Yapuchura et al (2019), JMS, Copyright 2018, Springer)

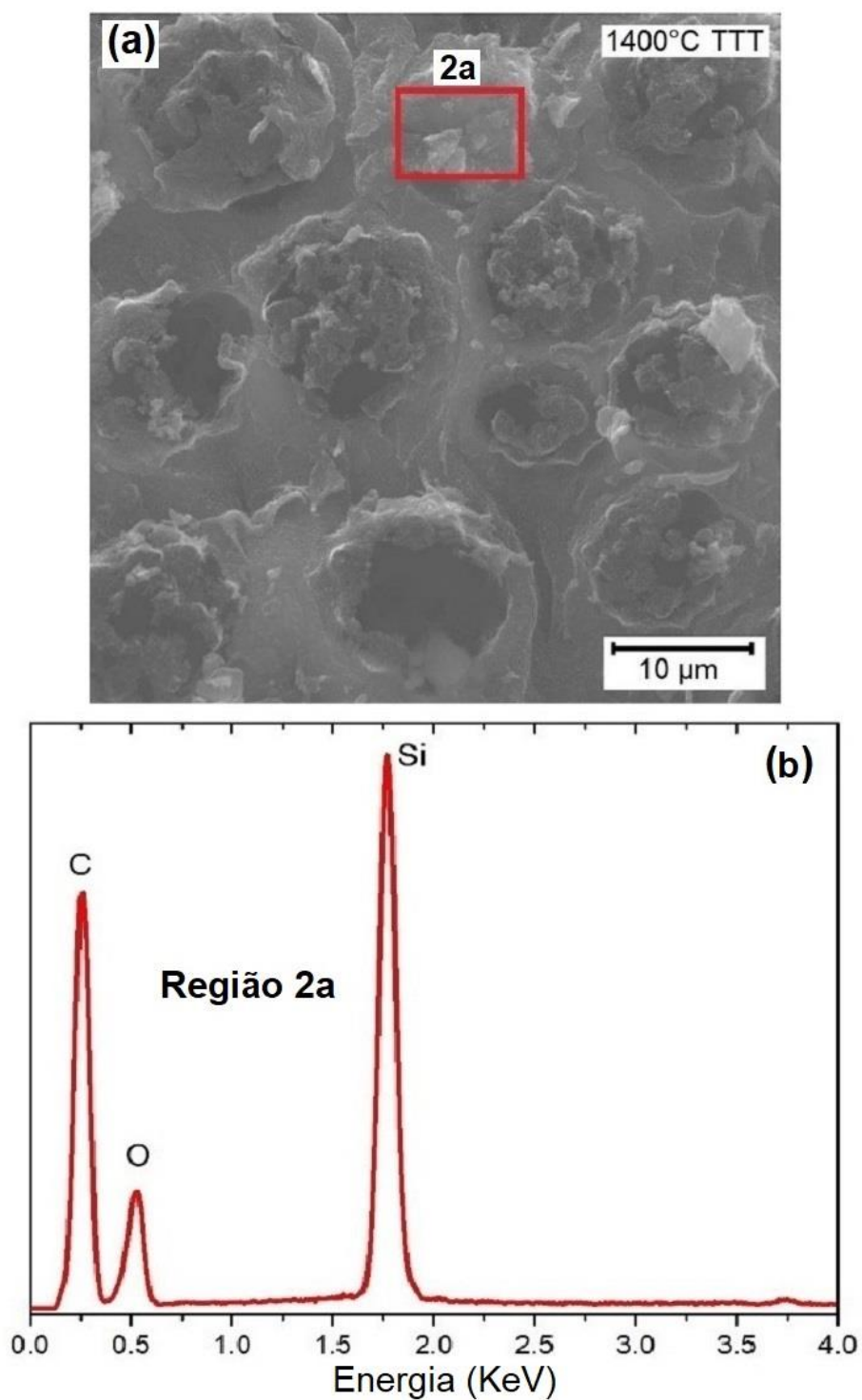
Devemos ressaltar que a não aparição dos picos de  $SiO_2$  nos difratogramas de DRX não está relacionada a uma baixa concentração de  $SiO_2$  nas amostras, pois o SiC, que está presente em uma concentração semelhante ou menor nas amostras em comparação ao  $SiO_2$ , aparece nos difratogramas de DRX. Como a técnica de DRX é sensível apenas a estruturas cristalinas e considerando que os difratogramas de DRX mostrados na Figura 5.10 não contêm picos

associados com  $SiO_2$  em todas as amostras analisadas, estes resultados indicam que os fitólitos de  $SiO_2$  presentes nas amostras de CECB com  $TTT \leq 1200$  °C são micro-corpos nano-estruturados ou amorfos. O mesmo pode ser concluído em relação às numerosas micro- e submicropartículas residuais de  $SiO_2$  ainda presentes nas amostras com TTT superiores a 1300 °C (reveladas pelos resultados de Raman e MEV/EDS a serem discutidos abaixo).

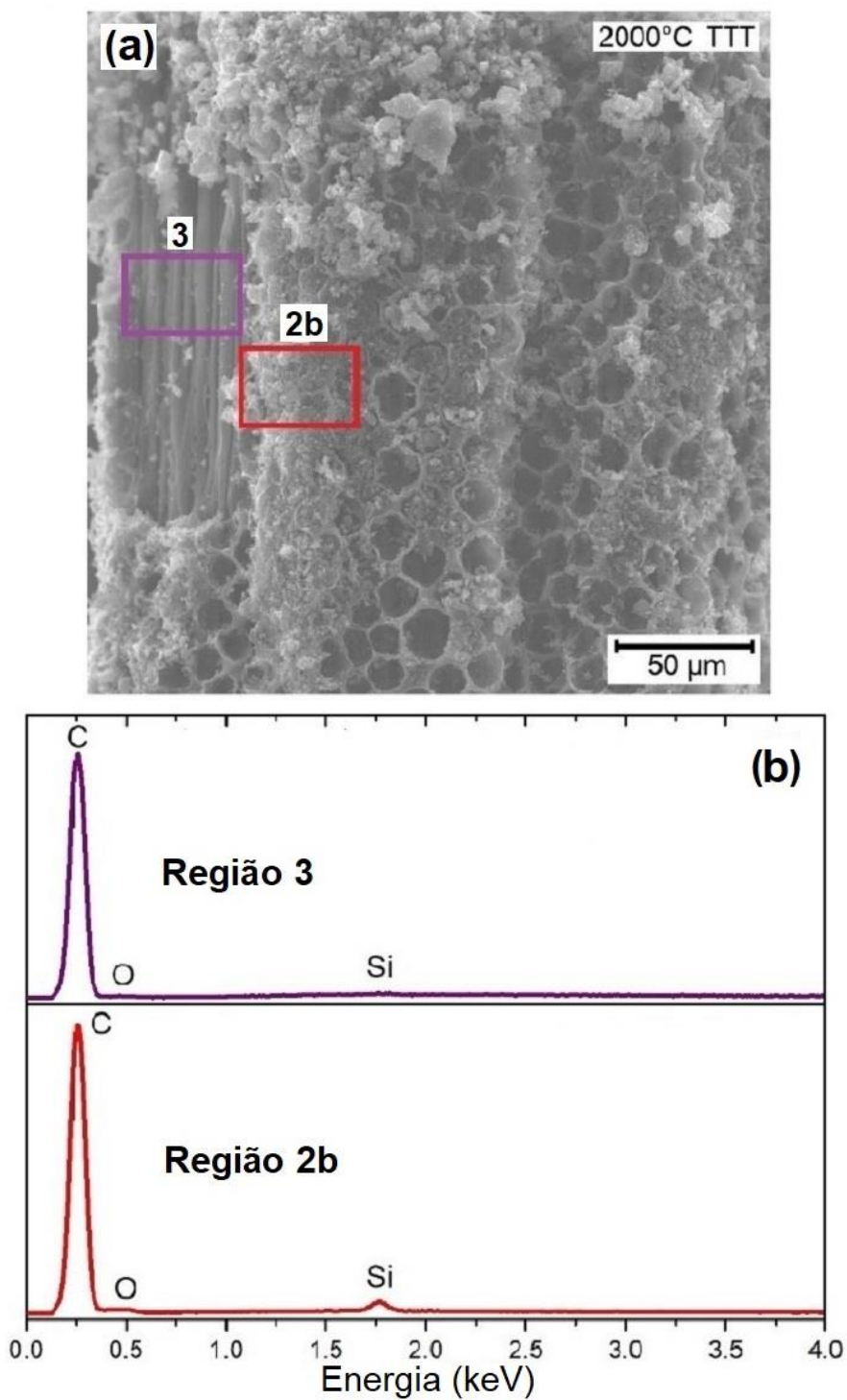
**Tabela 5.1.** Largura a meia altura do máximo de intensidade do pico de Bragg (111)  $\beta$ -SiC e tamanhos médio de cristalito determinados a partir da equação de Scherrer (com parâmetro de Scherrer igual a 1,0) de amostras de CECB com TTT de 1400 a 2000 °C. (fonte: Yapuchura et al (2019), JMS, Copyright 2018, Springer)

TTT (°C)	Largura (rad)	Tamanho médio de cristalito (nm)
1400	0,00542	$30 \pm 3$
1600	0,00483	$34 \pm 3$
1800	0,00408	$40 \pm 3$
2000	0,00408	$40 \pm 3$

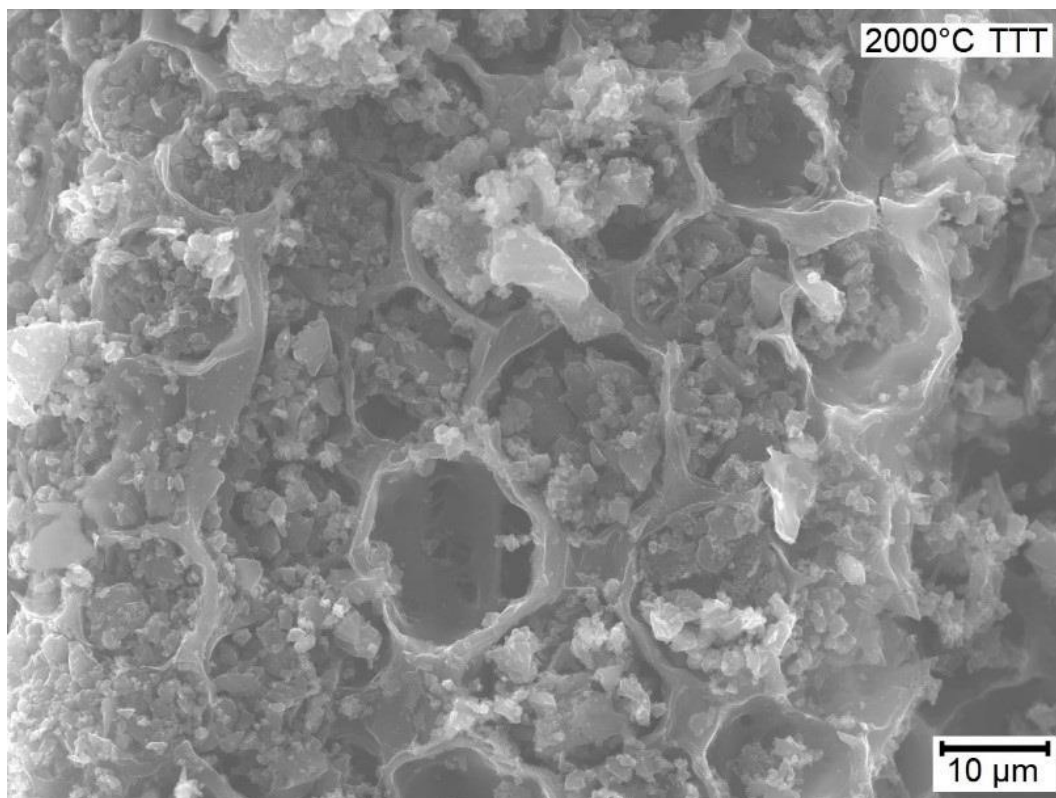
Imagens MEV de CECB tratadas a 1400 °C e 2000 °C são mostradas nas Figuras 5.12 e 5.13, respectivamente. Um espectro de EDS para a região 2a de CECB tratado a 1400 °C é dado na Figura 5.12 (b), enquanto os espectros de EDS para a região 2b e região 3 de CECB tratados a 2000 °C são mostrados na Figura 5.13 (b). Os resultados de EDS para a região 3 apresentados na Figura 5.13 (b) são ilustrativos de uma matriz altamente carbonosa, desprovida de estruturas de fitólitos. A região 2b ilustra a presença de pequenas partículas de  $SiO_2$ , o que é confirmado por uma micrografia ampliada da região, como visto na Figura 5.14. Por comparação, alguns fitólitos significativamente maiores são observados na região 2a da amostra com TTT de 1400 °C (bem como na Figura 5.14); isto também se reflete nos picos fortes devido ao silício e oxigênio no espectro EDS dado na Figura 5.12 (b).



**Figura 5.12** Micrografias MEV gravadas com ES: (a) na superfície de uma fibra carbonosa cilíndrica submilimétrica do CECB com TTT de 1400 °C (b) resultados EDS obtidos nas regiões 2a de (a); A região 2a está na superfície lateral da fibra carbonosa. (fonte: Yapuchura et al (2019), JMS, Copyright 2018, Springer)



**Figura 5.13** Micrografias MEV gravadas com ES: (a) sobre a fibra carbonosa cilíndrica submilimétrica do CECB com TTT de 2000 °C; (b) resultados EDS obtidos nas regiões 3 e 2b de (a), respectivamente. 2b estão na superfície lateral da fibra carbonosa. (fonte: Yapuchura et al (2019), JMS, Copyright 2018, Springer)

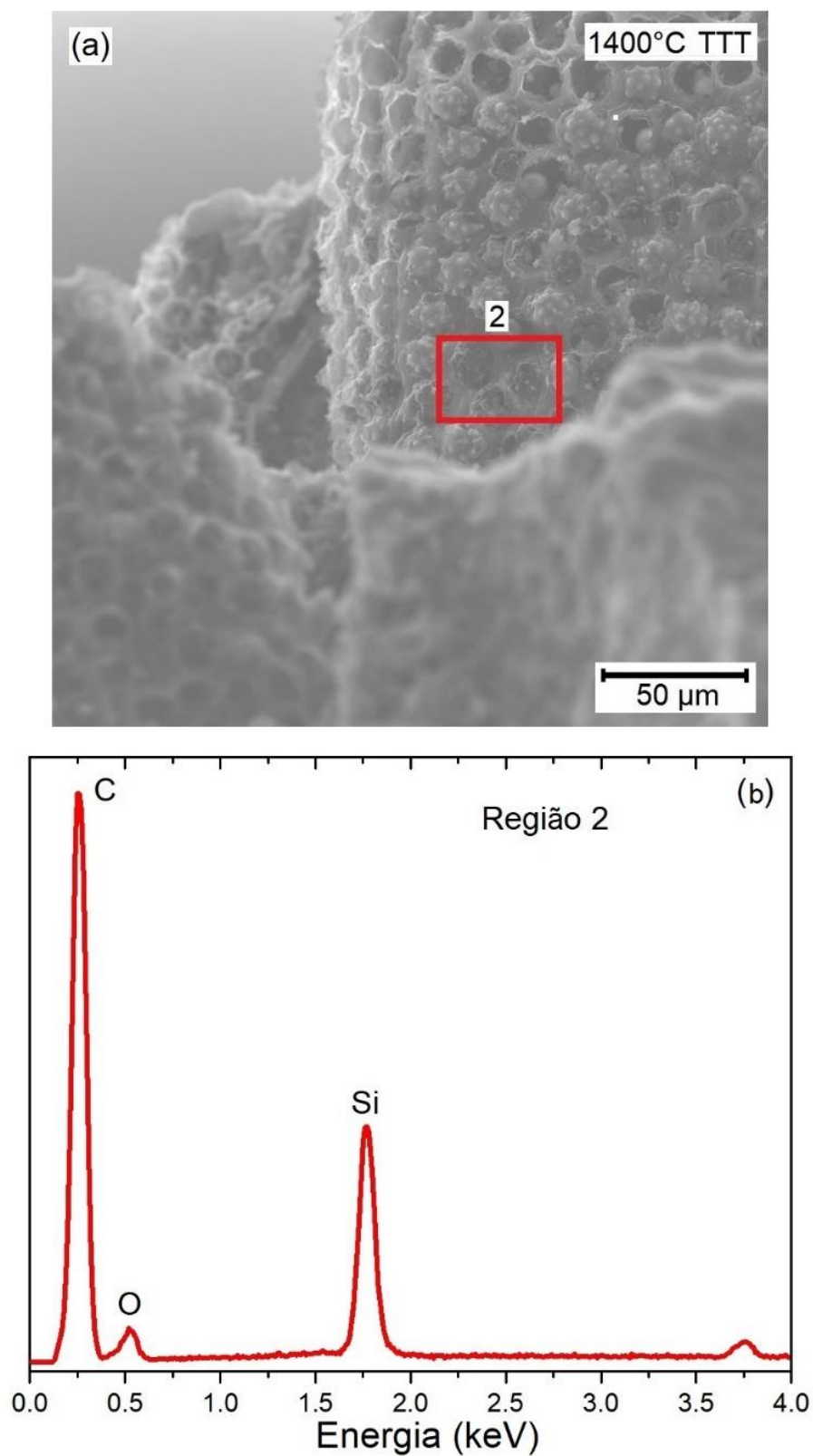


**Figura 5.14** Micrografia MEV gravada com ERE da amostra com TTT de 2000 °C, mostrando uma visão próxima da superfície de uma fibra carbonosa cilíndrica submilimétrica de CECB com TTT de 2000 °C (obtida aproximadamente na região 2b da Figura 13 a). (fonte: Yapuchura et al (2019), JMS, Copyright 2018, Springer)

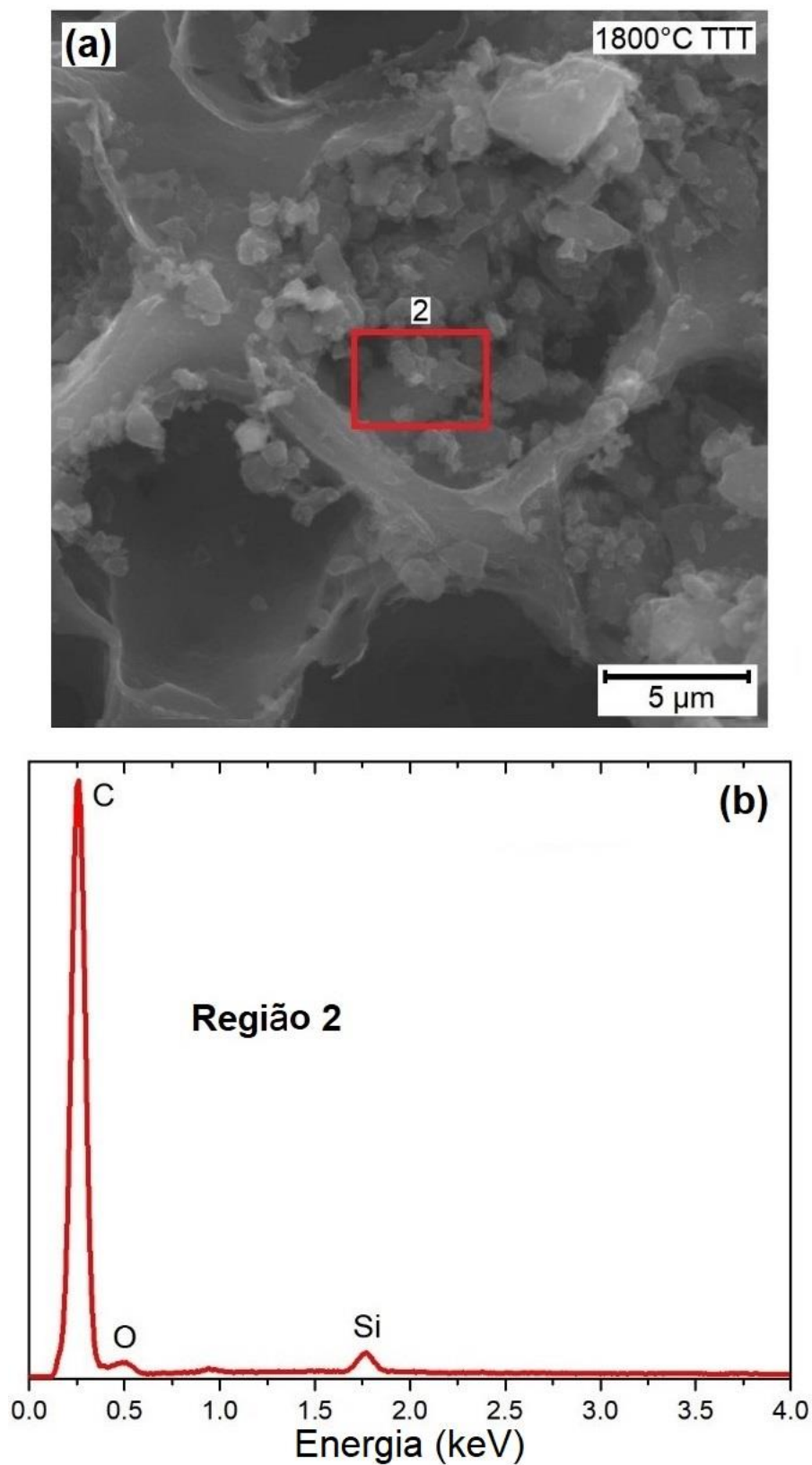
A análise é focada agora na região 2, onde uma transformação notável ocorre em muitos locais. As imagens MEV mostradas nas Figuras 5.12 e 5.13, e uma vista ampliada exibida na Figura 5.14 para a amostra com TTT de 2000 °C (obtida aproximadamente na região 2b da Figura 5.13 (b)) mostram a presença de numerosas (dezenas a centenas) micro e submicropartículas de  $\text{SiO}_2$  localizadas nos sítios anteriormente ocupados pelos fitólitos, com tamanhos principalmente entre 0,5 a 2  $\mu\text{m}$  (mas alguns são ocasionalmente até 5  $\mu\text{m}$ ). A Figura 5.16 mostra uma imagem MEV obtida para a amostra com TTT de 1800 °C com características semelhantes, juntamente com o espectro EDS correspondente. Os resultados de EDS da faixa de altas TTT mostram que na região 2, além da importante presença de átomos de  $\text{C}$ , também estão presentes os átomos de  $\text{Si}$  e  $\text{O}$ . As quantidades de átomos de  $\text{Si}$  e  $\text{O}$  observados (inferidos a partir do sinal EDS da região 2) são significativas para a amostra de TTT a 1400 °C (Figuras 5.12 (c) e 5.15), mas são muito menores para amostras com TTT superiores (Figuras 5.13 (b) e 5.16). Em alguns pontos da região 2 da amostra de TTT de 1400 °C (Figura 5.12 (a)), o pico de EDS devido ao  $\text{Si}$  pode ser mais intenso do que o pico devido aos átomos de  $\text{C}$  (Figura 5.12 (b)). Os resultados de EDS apresentados para a região 2 desta faixa de elevada TTT não são compatíveis com a presença de apenas  $\text{SiC}$  e/ou da matriz carbonosa, porque mostram a presença relativa importante de



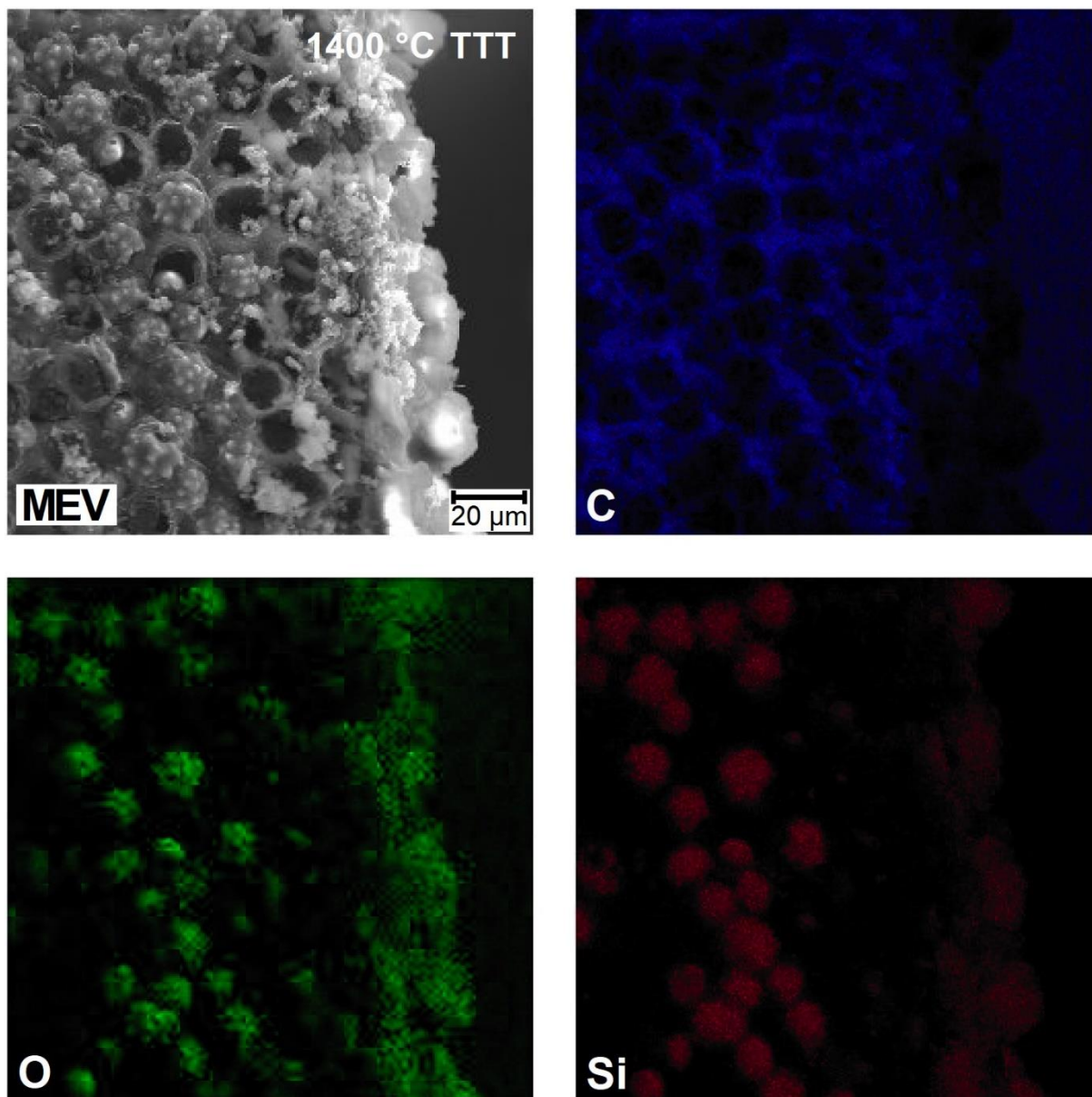
átomos de *O* em conjunção direta com átomos de *Si*, como detalhado nos mapas de EDS mostrados na Figura 5.17. Embora as intensidades absolutas dos picos devido a átomos de *O* ( $O_{\text{EDS}}$ ) e átomos de *Si* ( $Si_{\text{EDS}}$ ) nos espectros de EDS obtidos para as regiões 2 das amostras com altas TTT sejam muito inferiores às intensidades correspondentes da faixa de TTT intermediária (onde há apenas  $SiO_2$  e não é observado  $SiC$ ), as intensidades relativas ( $O_{\text{EDS}} / Si_{\text{EDS}}$ ) obtidas para as amostras com altas TTT são similares ou ligeiramente inferiores em comparação às amostras da faixa intermediária de TTT. Isto sugere que parte dos sinais EDS de *Si* e *O* correspondem à presença de estruturas residuais de  $SiO_2$ , que fazem parte dos remanescentes de fitólitos altamente degradados detectados nas imagens de microscopia eletrônica de varredura obtidas para amostras nesta faixa de altas TTT (como pode ser visto mais claramente em Figuras 5.14 e 5.16(a)); os resultados da espectroscopia Raman que serão discutidos abaixo irão corroborar esta descoberta. Além disso, vale ressaltar que acima de 1300 °C de TTT existe também uma proporção menor de sítios na região 2 onde os fitólitos de  $SiO_2$  se decompõem completamente e não se observam micro- e submicropartículas de  $SiO_2$  remanescentes.



**Figura 5.15** (a) Micrografias MEV gravadas com ES na superfície de uma fibra carbonosa cilíndrica submilimétrica de CECB com TTT de 1400 °C; (b) Resultados de EDS obtidos nas regiões 2 (superfície lateral das fibras carbonosas). (fonte: Yapuchura et al (2019), JMS, Copyright 2018, Springer)



**Figura 5.16** (a) micrografia MEV gravada com ES na superfície de uma fibra carbonosa cilíndrica submilimétrica de CECB com TTT de 1800 °C; (b) Resultados de EDS obtidos na região 2 (superfície lateral das fibras carbonosas). (fonte: Yapuchura et al (2019), JMS, Copyright 2018, Springer)

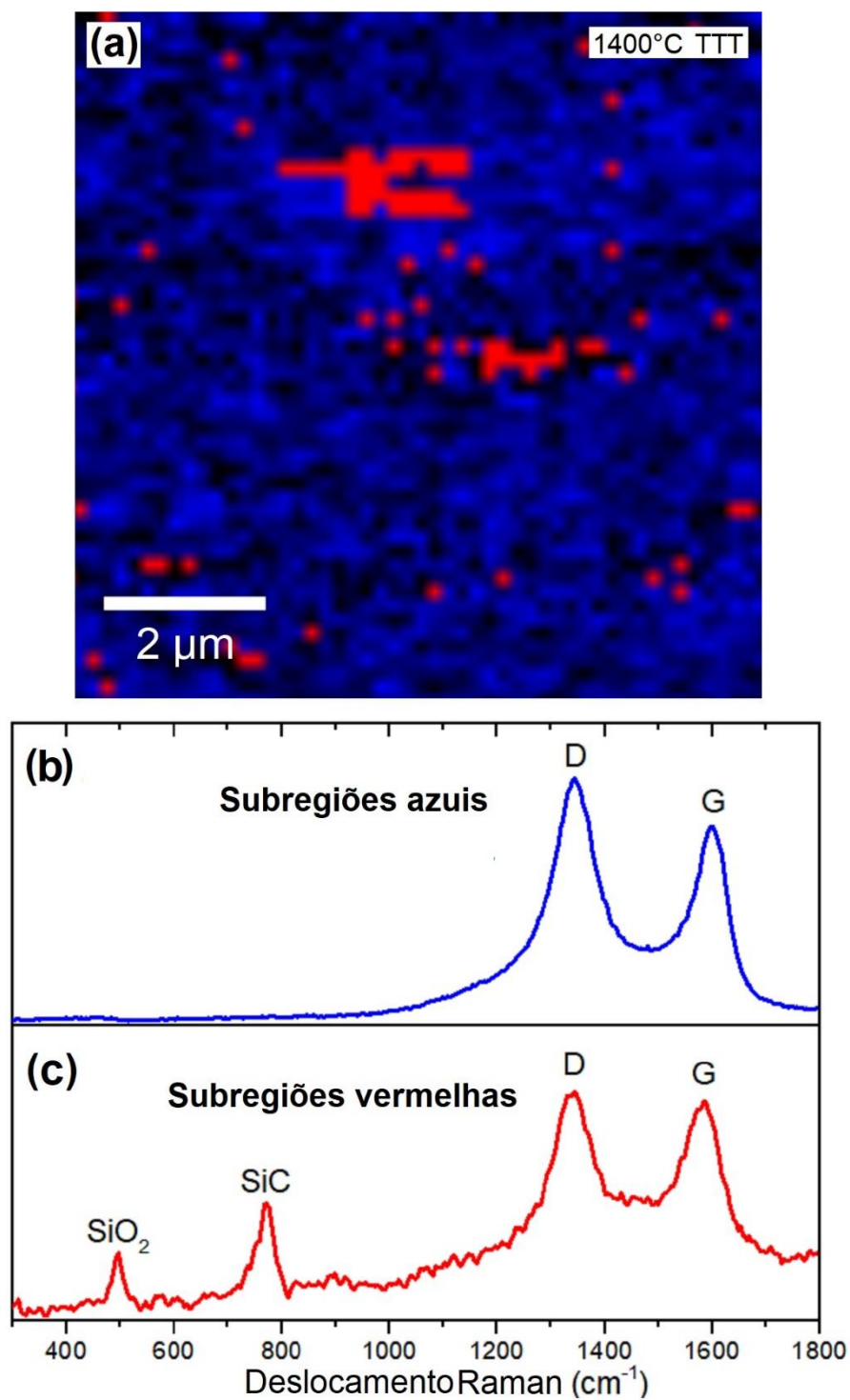


**Figura 5.17** Imagem MEV e o correspondente mapeamento elemental de EDS (para os elementos *C*, *O* e *Si*, conforme indicado) na superfície de uma fibra de carbonosa submilimétrica (região 2) da amostra de CECB com TTT de 1400 °C. (fonte: Yapuchura et al (2019), JMS, Copyright 2018, Springer).

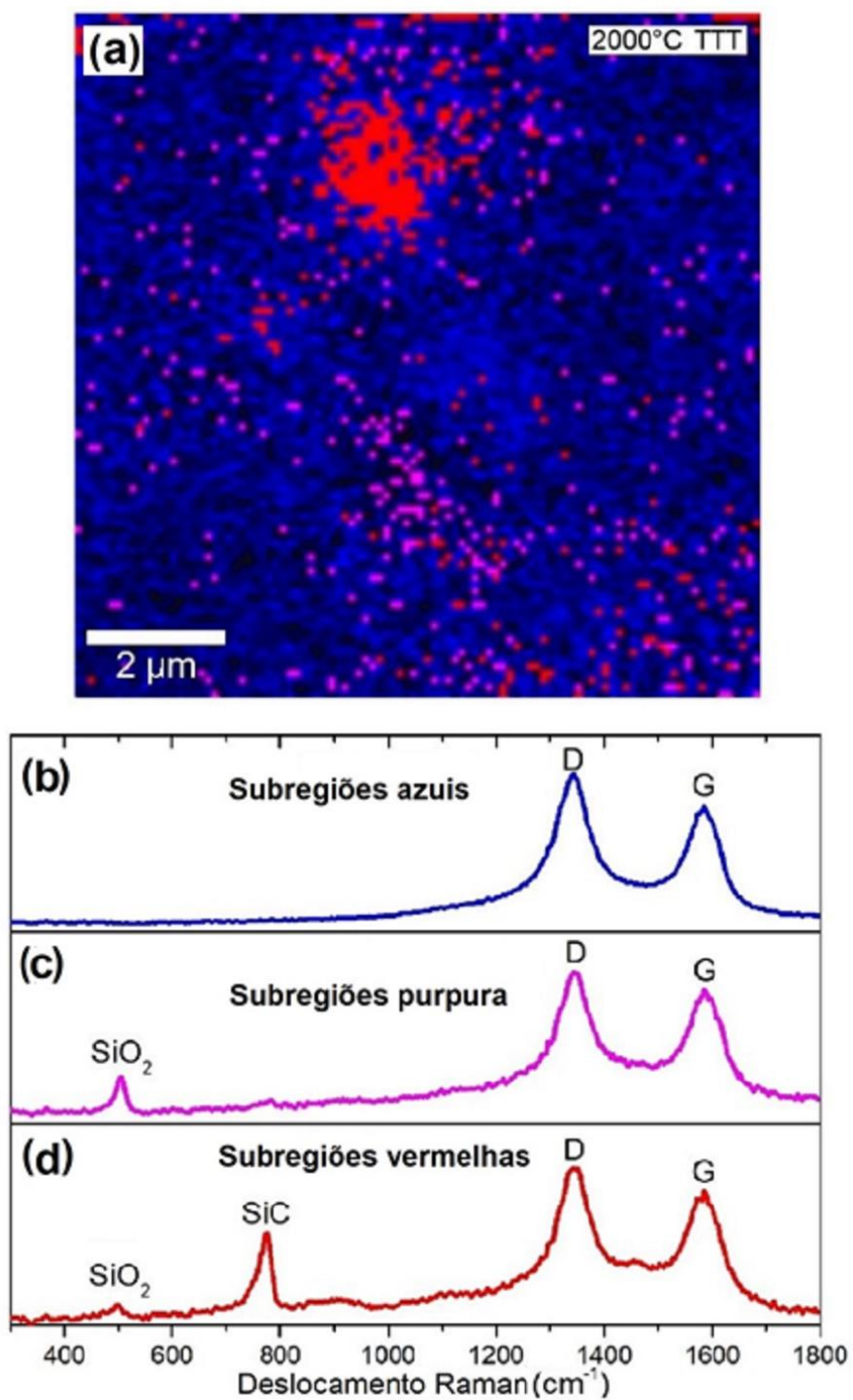
Para confirmar que os fitólitos de  $SiO_2$  presentes nas amostras de CECB com TTT até 1200 °C são decompostos em  $SiC$  cristalino e conjuntos de numerosas micro e submicropartículas de  $SiO_2$  para TTT acima de 1300 °C, imagens Raman foram realizadas em diferentes posições das amostras com TTT de 1400 e 2000 °C, como mostrado nas Figuras 5.18, 5.19.

Na Figura 5.18 (a), duas sub-regiões com diferentes características espectrais Raman foram distinguidas, assinaladas pelas cores azul e vermelha na imagem. Isso indica que há uma diferença na composição química da amostra em cada local, dependendo da cor. Uma média dos espectros Raman das sub-regiões com cor azul é mostrada na Figura 5.18 (b). Os resultados

são semelhantes aos da Figura 5.5 (b): portanto, pode-se concluir que as sub-regiões com a cor azul da amostra com TTT de 1400 °C da Figura 5.18 (a) correspondem a locais onde a matriz carbonosa está presente principalmente. Por outro lado, uma média dos espectros Raman das sub-regiões com cor vermelha, mostrados na Figura 5.18 (c), exibem os mesmos picos observados na Figura 5.18 (b), além de dois picos adicionais relativamente intensos, centrados em cerca de 510 e 795  $\text{cm}^{-1}$ . O pico a 510  $\text{cm}^{-1}$  está na mesma posição do pico intenso da Figura 5.5 (c) e está associado à presença de  $\text{SiO}_2$ . Por outro lado, o pico a cerca de 790  $\text{cm}^{-1}$  está associado ao modo óptico transversal (TO) de  $\beta\text{-SiC}$  (NAKASHIMA; HARIMA, 1997). É apenas uma coincidência que o pico secundário e pequeno observado na Figura 5.5 (c) próximo de 780  $\text{cm}^{-1}$  esteja localizado muito próximo da posição do pico mais intenso do  $\text{SiC}$ . Os espectros Raman obtidos para as sub-regiões com coloração vermelha na imagem correspondente à amostra com TTT de 1400 °C no intervalo de 700 e 1000  $\text{cm}^{-1}$  são semelhantes aos obtidos por Qadri et al., que utilizaram espectroscopia Raman e outras técnicas para demonstrar a formação de nanoestruturas de  $\text{SiC}$  por tratamento térmico em cascas de trigo. Suas amostras processadas de casca de trigo consistiram principalmente de polítipo 3C- $\text{SiC}$  ( $\beta\text{-SiC}$ ) com um pico intenso a 791  $\text{cm}^{-1}$ , mas também demonstraram a presença do polítipo menos comum 2H (2H- $\text{SiC}$ ). Assim, o espectro mostrado na Figura 5.18(c) confirma que  $\beta\text{-SiC}$  e  $\text{SiO}_2$  coexistem com a matriz carbonosa nas sub-regiões vermelhas da amostra de CECB com TTT = 1400 °C.



**Figura 5.18** Imagen Raman (a) da amostra com TTT de 1400 °C nas regiões da matriz carbonosa, onde *SiC* e *SiO<sub>2</sub>* podem ser observados, (b) e (c) Média dos espectros Raman das sub-regiões com cor azul e vermelho de (a). (fonte: Yapuchura et al (2019), JMS, Copyright 2018, Springer)

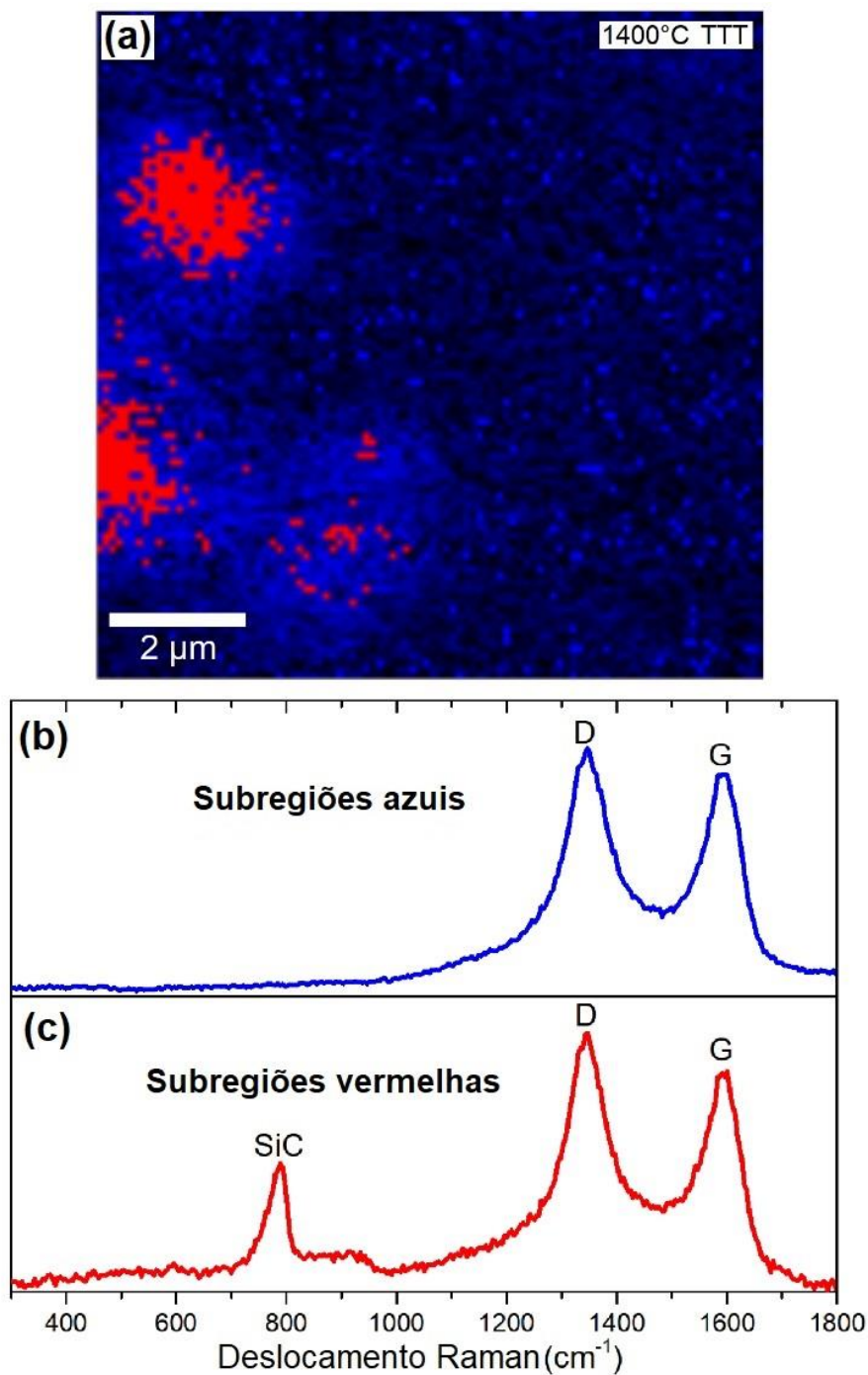


**Figura 5.19** Imagens Raman (a) da amostra com TTT de 2000 °C nas regiões da matriz carbonosa, onde SiC e SiO<sub>2</sub> podem ser observados; (b), (c) e (d) Média dos espectros Raman das sub-regiões com cor azul, púrpura e vermelho de (a). (fonte: Yapuchura et al (2019), JMS, Copyright 2018, Springer)

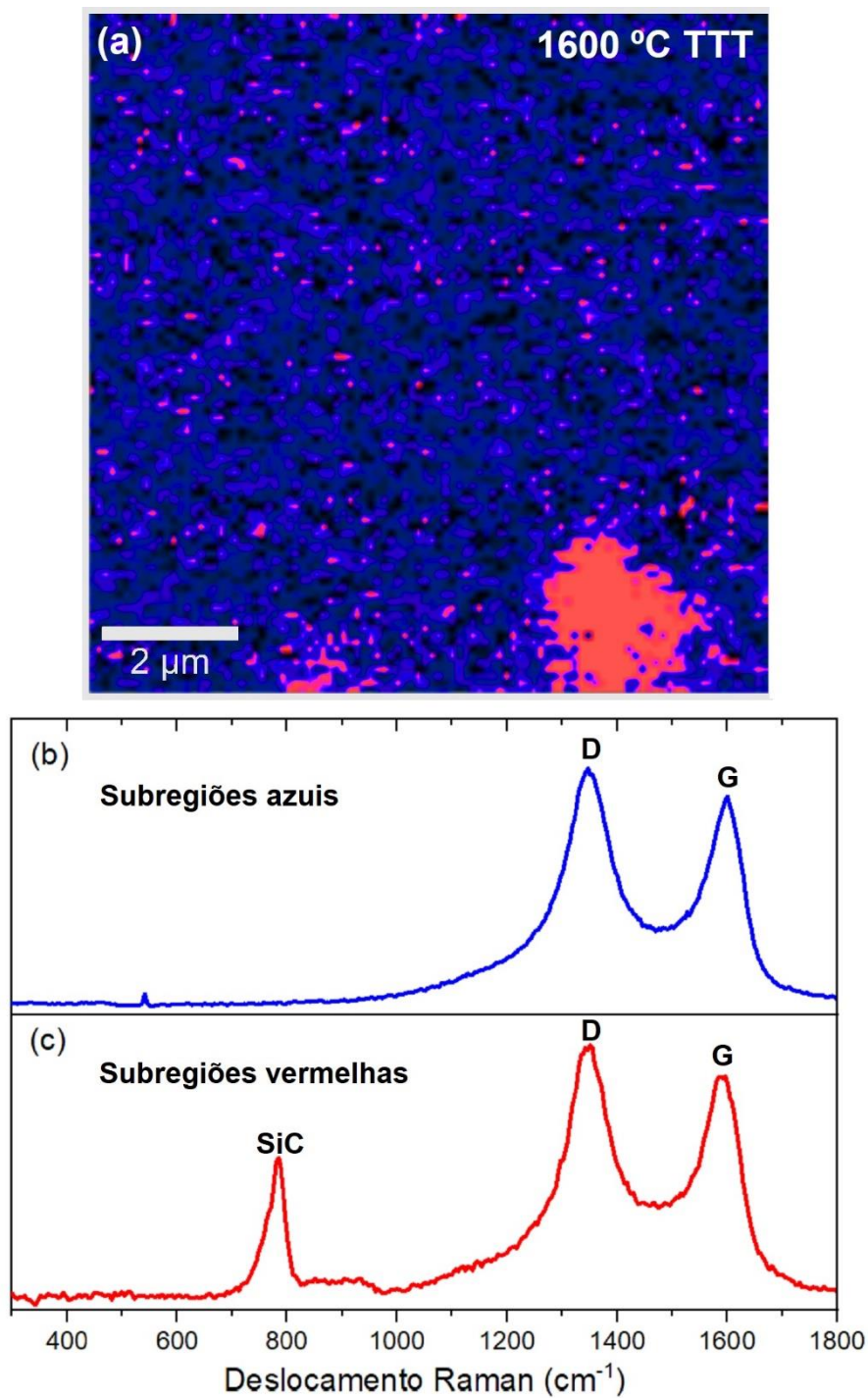
O resultado acima também é confirmado pela análise Raman da amostra de CECB com TTT de 2000 °C. A imagem Raman na superfície examinada desta amostra (Figura 5.19 (a)) mostra que três cores (azul, vermelho e roxo) são agora identificadas. Nas sub-regiões azuis (Figura 5.19 (b)) a matriz carbonosa está presente principalmente, enquanto nas sub-regiões vermelha (Figura 5.19 (d)) e purpura (Figura 5.19 (c)) é possível observar espectros distintos correspondentes a locais onde a matriz carbonosa está em contato direto com  $SiC$  e  $SiO_2$ , respectivamente. Portanto, os resultados Raman confirmam que nanocristais de  $SiC$  e partículas residuais de  $SiO_2$  coexistem na amostra de CECB com TTT = 2000 °C.

Podemos ressaltar que existe a possibilidade de encontrar locais na amostra como nas Figuras 5.19 (c) e 5.19 (d), onde há principalmente  $SiO_2$  ou  $SiC$  coexistindo com a matriz carbonosa. Isso pode ser observado na Figura 5.20, 5.21 e 5.22 para as amostras de CECB com TTT de 1400, 1600 e 1800 °C. As imagens Raman e seus respectivos espectros indicam que na região vermelha o principal componente é  $SiC$ . Além disso, no espectro Raman da amostra com TTT de 1800 °C (Figura 5.22(c)) observa-se os picos de da matriz carbonosa, carbetto de silício e sílica próximo de  $\sim 510\text{ cm}^{-1}$

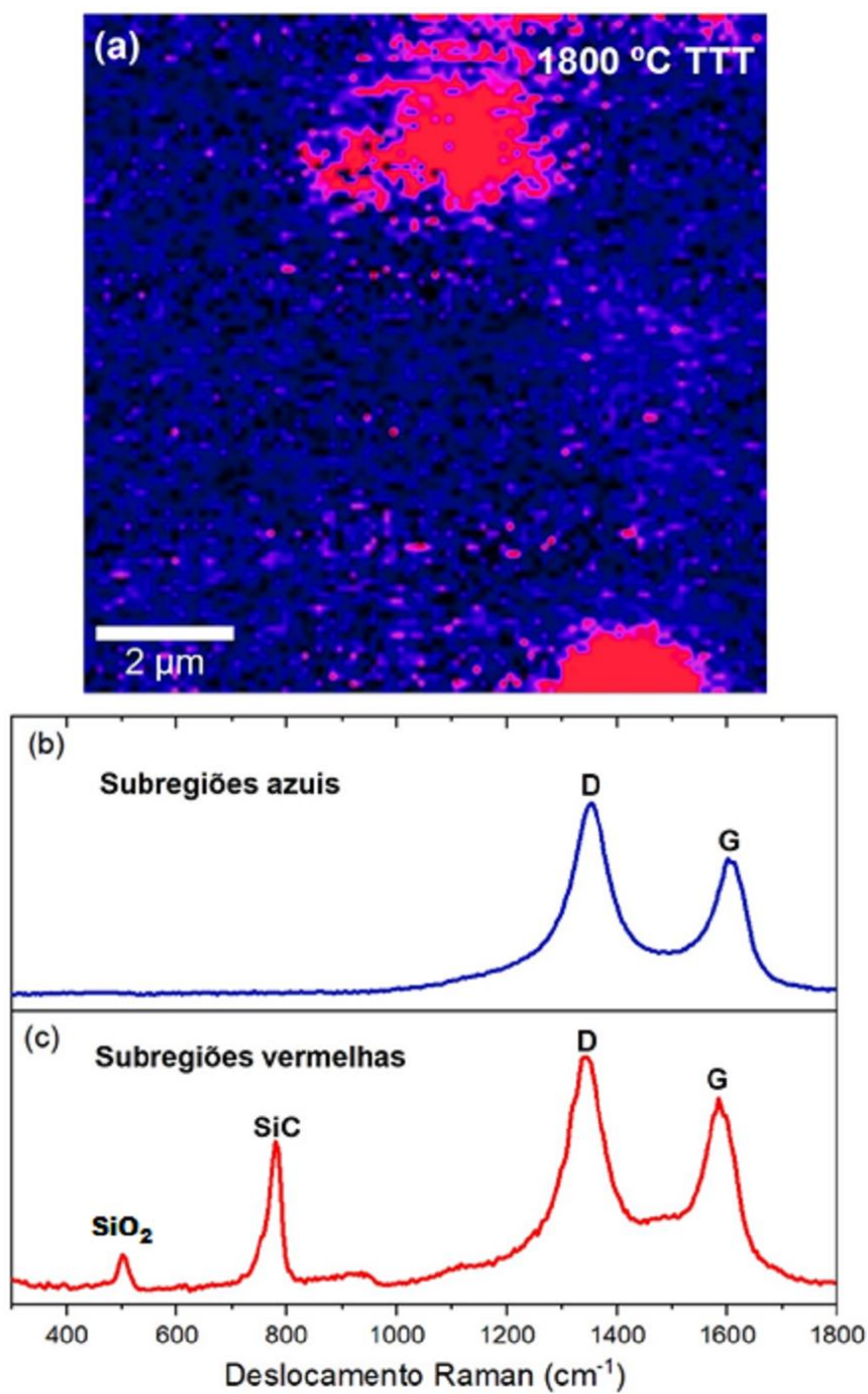




**Figura 5.20** (a) Imagem Raman da amostra com TTT de 1400 °C numa região em que a matriz de carbono e o SiC podem ser observados; (b) média dos espectros Raman das sub-regiões com cor azul e (c) média dos espectros Raman das sub-regiões com cor vermelha. (fonte: Yapuchura et al (2019), JMS, Copyright 2018, Springer)



**Figura 5.21** (a) Imagem Raman da amostra de CECB com TTT de 1600 °C numa região que é semelhante à região 1 da Figura 2; (b) Média dos espectros Raman das sub-regiões de cor azul; (c) Média dos espectros Raman das sub-regiões com cor vermelha.

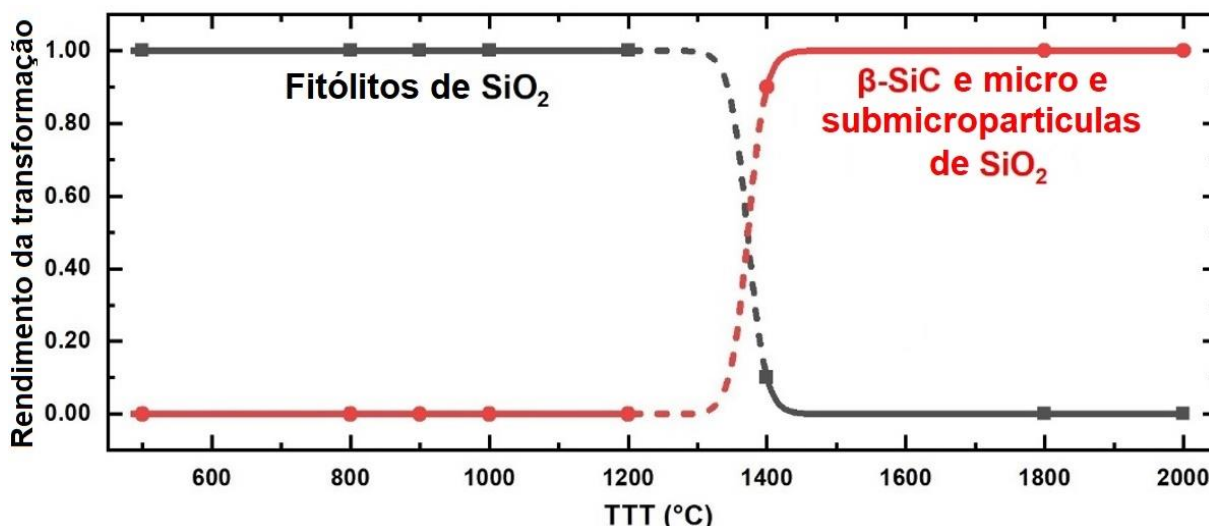


**Figura 5.22** (a) Imagem Raman da amostra de CECB com TTT de 1800 °C numa região que é semelhante à região 1 da Figura 2; (b) Média dos espectros Raman das sub-regiões de cor azul; (c) Média dos espectros Raman das sub-regiões com cor vermelha.

É apropriado comentar que vários trabalhos anteriores (CHEUNG; NG, 2007; FREITAS; EMMERICH; BONAGAMBA, 2000; LEE; B. CUTLER, 1975) descreveram o processo de conversão da sílica biogênica (especialmente em relação aos fitólitos de  $SiO_2$  presentes na casca de arroz) em  $SiC$  ou  $Si_3N_4$ . No entanto, essas investigações anteriores não exploraram os detalhes das mudanças microestruturais e químicas envolvendo os fitólitos de sílica em uma ampla gama de temperaturas de tratamento térmico - como foi realizado no presente trabalho.

Resumindo esta seção, os resultados indicam que aproximadamente a 1300 °C de TTT há uma forte decomposição e degradação dos fitólitos de  $SiO_2$  presentes no CEB. Muitos poucos fitólitos arredondados sobrevivem a TTT de 1400 °C, mas desaparecem em TTT mais elevadas. Acima de 1300 °C TTT, parte dos fitólitos de  $SiO_2$  decompõe-se, os átomos de Si reagem com os átomos de C do carvão e forma-se o  $\beta$ - $SiC$  cristalino; a outra parte dos fitólitos de  $SiO_2$  é degradada em numerosas micro- e submicropartículas de  $SiO_2$ . É provável que as estruturas de  $SiO_2$  na superfície dos fitólitos tenham participado da reação para a formação de  $SiC$ . Deste modo, as numerosas micro e submicropartículas de  $SiO_2$  correspondem à parte interna remanescente dos fitólitos originais. Como essas micro e submicropartículas de  $SiO_2$  remanescentes têm a forma fortemente diferente dos fitólitos originalmente presentes no CECB, além de serem menores e com uma forma diferente dos fitólitos usuais, não são chamados de fitólitos. Portanto, as amostras de CECB com TTT acima de 1300 °C são compostas de  $\beta$ - $SiC$  nanocristalino (com tamanhos médios de cristalitos de cerca de 35 nm) e micro- e submicropartículas de  $SiO_2$  amorfas ou nanoestruturadas (com tamanhos na maior parte entre 0,5 e 2  $\mu$ m, mas alguns são ocasionalmente até 5  $\mu$ m), distribuídos principalmente perto das regiões anteriormente ocupadas pelos fitólitos originalmente presentes nas amostras com TTT baixa e intermediária (regiões 1 e 2). As partículas de  $SiC$  e  $SiO_2$  não são encontradas no interior das fibras carbonosas submilimétricas (região 3).

Dos comentários acima e da Figura 5.8, que indica que cerca de 10% dos fitólitos de  $SiO_2$  sobrevivem após o tratamento térmico a 1400 °C TTT, é possível fornecer na Figura 5.23 uma representação esquemática do rendimento da transformação em função de TTT (de 500 a 2000 °C). As curvas preta e vermelha do CECB podem ser extrapoladas para a esquerda até a TTT de 200 °C, e inclusive para o ECB pristino. Até a TTT de 1200 °C observa-se claramente a predominância de fitólitos de  $SiO_2$  nas amostras de CEB; a partir da TTT de 1200 a 1400 °C há uma transição para um estado em que as partículas de  $\beta$ - $SiC$  e micro- e submicropartículas de  $SiO_2$  dominam.

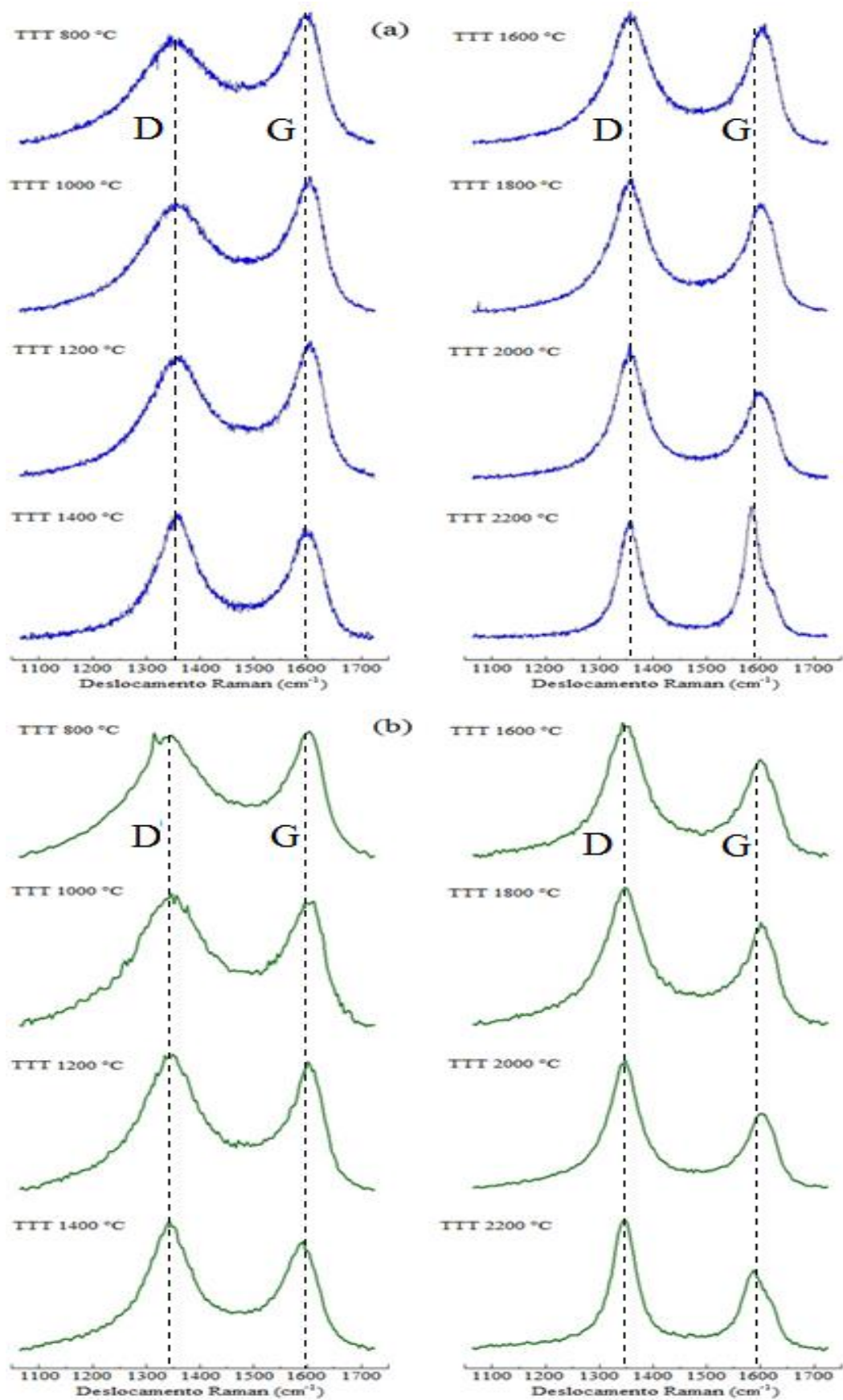


**Figura 5.23** Diagrama esquemático do rendimento da transformação no CECB em função da temperatura de tratamento térmico (TTT) de um estado onde as espécies de silício predominantes são os fitólitos de SiO<sub>2</sub> (■ curva preta) para um estado em que partículas de β-SiC e micro- e submicropartículas SiO<sub>2</sub> dominam (curva vermelha).

### 5.5 Análise da estrutura carbonosa por espectroscopia Raman

Para complementar os estudos desta tese analisaremos a estrutura carbonosa das amostras de CECB tratadas termicamente entre as temperaturas de 800 a 2200 °C. Na Figura 5.24 apresentam-se os espectros Raman das amostras de CECB. Os espectros serão aqui analisados no intervalo de 1050 até 1750 cm<sup>-1</sup> pois a análise será focada nas bandas D e G nas posições de ~1350 e ~1580 cm<sup>-1</sup>, respectivamente. Os espectros Raman com a cor azul representam a análise realizada com a fonte de excitação de 488 nm (2,41 eV) e os espectros Raman de cor verde são as amostras analisadas com a fonte de excitação de 532 nm (2,33 eV).

As bandas D e G das amostras carbonizadas mostradas nas Figuras 5.24 são características dos materiais carbonosos com hibridização sp<sup>2</sup> (CUESTA et al., 1994; FERRARI; ROBERTSON, 2000; TUINSTRA; KOENIG, 1970). Elas correspondentes a vibrações (modo de respiração) no plano de átomos de carbono com ligações sp<sup>2</sup> com imperfeição estrutural (banda D) e vibrações (modo de estiramento) no plano de grafite cristalino com ligação sp<sup>2</sup> (banda G) (FERRARI; ROBERTSON, 2000; TUINSTRA; KOENIG, 1970). No entanto, a banda D além de caracterizar a imperfeição estrutural apresenta uma característica dispersiva ao mudar a fonte de excitação laser. A característica dispersiva da banda D foi explicada por Thomsen e Reich (2000) mediante o modelo de dupla ressonância aplicado a um dos seis ramos de fônon das relações de dispersão de grafite, e posteriormente foi estendido aos seis ramos de fônon por Saito et al. (2001).



**Figura 5.24** Espectros Raman do CEB com TTT de 800 a 2200 °C, obtidos com a fonte de excitação (a) 488 e (b) 532 nm.

A análise destas bandas pode demonstrar o ordenamento estrutural das amostras tratadas termicamente mediante a análise de parâmetros como a posição da banda, a largura a média altura e a relação entre as intensidades integradas das bandas ( $I_D/I_G$ ). No entanto, esta tarefa torna-se um tanto complexa motivada pelas diferentes abordagens para extrair estes parâmetros:

Na literatura encontram-se diferentes funções com a finalidade de obter um ajuste adequado dos espectros Raman. Assim como, a adição de bandas para obter um melhor ajuste dos espectros (CANÇADO et al., 2006; MALLET-LADEIRA et al., 2014b; RIBEIRO-SOARES et al., 2015; ZICKLER et al., 2006).

A difração de raios X é frequentemente usada como técnica complementar para determinar os valores de tamanho médio dos cristalitos  $L_a$  mediante a equação de Scherrer mostrados na Tabela 5.2 que foram realizados por Freitas et al. (2001). O aumento dos valores calculados do tamanho de cristalito comprova o aumento da TTT produz o crescimento dos microcristalitos, associado com um melhor ordenamento dos planos do tipo grafeno.

**Tabela 5.2** Valores do tamanho do cristalito  $L_a$  (incerteza de  $\sim \pm 0.2$  nm) das amostras de CEB tratadas termicamente (FREITAS et al., 2001).

	CEB							
TTT (°C)	800	1000	1200	1400	1600	1800	2000	2200
$L_a$ (nm)	3,0	3,3	3,9	4,0	4,2	4,6	5,3	5,6

Para a análise dos espectros Raman das amostras de CECB será usada a abordagem realizada por Ribeiro-Soares et al. (2015). Na Figura 5.25 são mostrados os parâmetros extraídos dos espectros que foram ajustadas com duas Lorentzianas para as duas bandas principais D e G. Outras duas bandas adicionais são consideradas, denominadas D\* e G\* originadas em microcristalitos muito desordenados que apresentam baixas frequências comparadas às bandas D e G; no entanto, para valores de  $L_a$  relativamente altos estes parâmetros são irrelevantes. As bandas D\* e G\* foram ajustadas com funções Gaussianas que serão consideradas para a análise da relação das intensidades integradas das bandas.

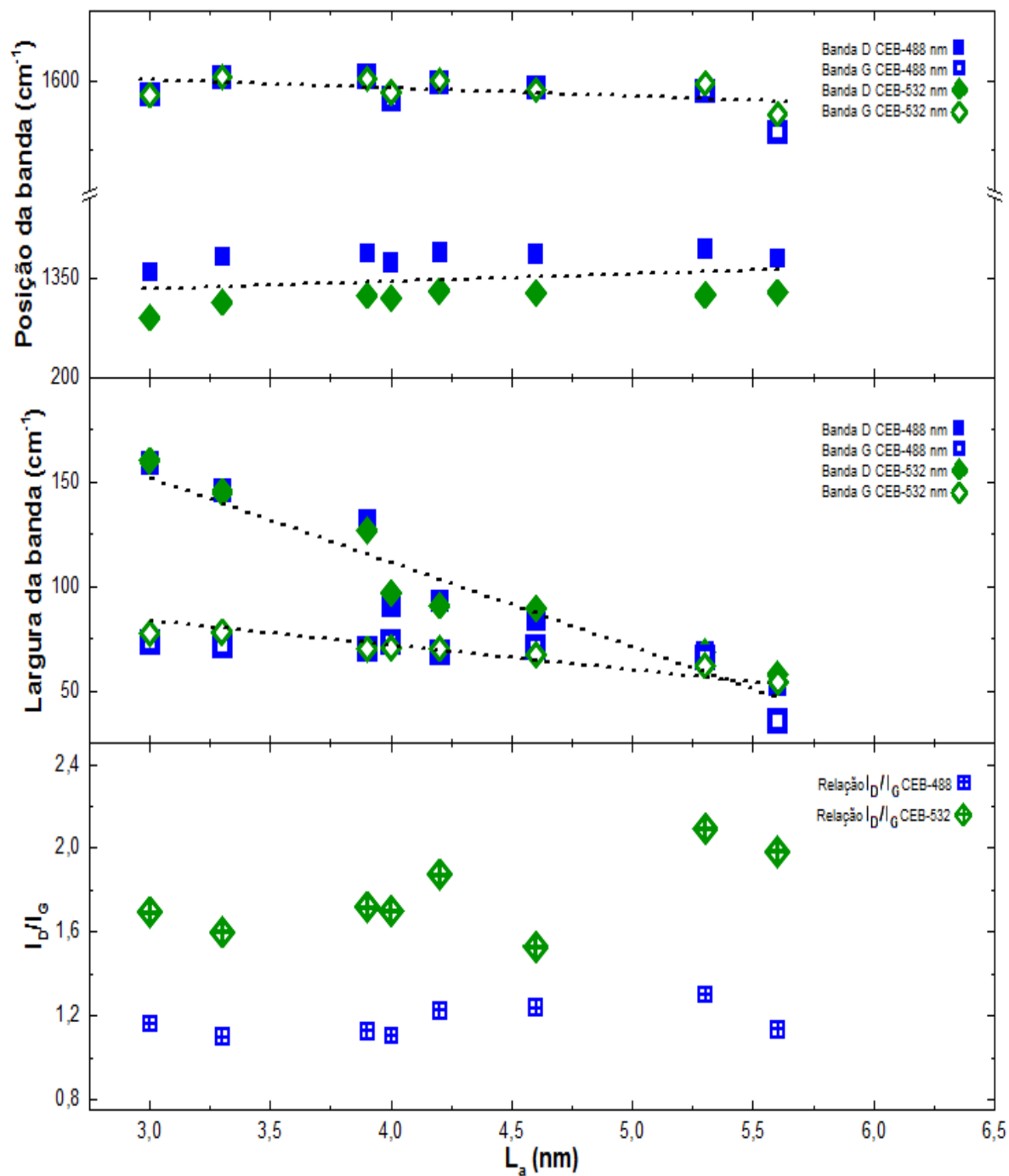
Na Figura 5.25 (a) descreve-se como variam os valores da posição das bandas D e G em função do tamanho de cristalito  $L_a$ . Os pontos aproximadamente entre  $1590$  e  $1600$   $\text{cm}^{-1}$  representam a

posição do máximo da banda G, para as duas fontes de excitação usadas (532 e 488 nm). Não apresentam variação significativa, isto é, devido ao caráter não-dispersivo desta banda. Para os pontos aproximadamente entre 1340 e 1360  $\text{cm}^{-1}$ , pode-se observar que a posição do máximo da banda D muda bastante quando variamos a energia do laser, tendo assim um comportamento nitidamente dispersivo. A mudança na posição da banda D foi observado experimentalmente por Vidano et al. (1981) quando se muda a fonte de excitação e posteriormente explicado por processo de dupla ressonância por Saito et al. (2001).

Na Figura 5.25 (b) descreve como variam os valores da largura a meia altura para as bandas D e G com relação a  $L_a$ . Os valores das larguras a meia altura diminuem com o aumento de  $L_a$ . No entanto, esta diminuição das larguras das bandas D e G apresentam dois comportamentos marcadamente diferentes. A banda G mostra uma leve diminuição na largura a meia altura como pode ser observado. Por outro lado, a banda D apresenta uma diminuição significativa partindo desde a amostra com menor tamanho de cristalito (menor TTT). O estreitamento da largura das bandas sugere o arranjo estrutural ou ordenamento do carbono  $\text{sp}^2$  com o aumento da TTT, isto é, relacionado com o crescimento dos microcristalitos. A análise da dependência das larguras a meia altura das bandas D, G, D' e G' com relação ao tamanho de cristalito foi estudado por Cançado et al. (2007) aplicado a nanografites e mostrou que o tamanho de cristalito é proporcional ao tempo de vida do fônon envolvido no processo de espalhamento.

A Figura 5.25 (c) temos a relação das intensidades integradas ( $I_{D'}/I_{G'}$ ) em função de  $L_a$ . Na análise da relação de  $I_{D'}/I_{G'}$  consideramos um ajuste de quatro bandas nas posições aproximadamente nas posições 1360 (banda D), 1595 (banda G), 1253 (banda D\*) e 1520 (banda G\*). Portanto, D' é o resultado da soma das intensidades integradas das bandas D e D\* ( $D' = D + D^*$ ). Do mesmo modo, a G' é o resultado da soma das intensidades integradas das bandas G e G\* ( $G' = G + G^*$ ). Pode-se observar que os pontos analisados com diferentes fontes de excitação seguem trajetórias diferentes, como observado em diversos trabalhos.





**Figura 5.25** Parâmetros extraídos das bandas D e G dos espectros Raman das amostras de CECB (a) posição da banda, (b) largura a meia altura das bandas e (c) relação das intensidades integradas  $I_D/I_G$ ; em relação ao tamanho do cristalito analisados com as fontes de excitação de 488 e 532 nm.

## CONCLUSÕES

Os carvões obtidos do endocarpo coco de babaçu (CECB) com temperatura de tratamento térmico (TTT) entre 500 a 1200 °C apresentam fitólitos de  $SiO_2$  globular espinhoso (tamanhos de 12 a 16  $\mu m$ ) concentrados principalmente ao redor da superfície das fibras submilimétricas carbonosas que existem longitudinalmente no material original (ECB pristino) e que se preservam no carvão obtido. Também existem fitólitos na matriz carbonosa geral do material fora das fibras carbonosas, mas em uma concentração bem menor que na superfície das fibras. Por outro lado, não são encontrados fitólitos no interior das fibras carbonosas.

Em 1200 °C de TTT, os fitólitos começam a ser arredondados, indicando que as estruturas de  $SiO_2$  da parte mais externa do fitólito (e próxima da sua superfície externa) começam a ser parcialmente decompostas.

Acima de 1300 °C TTT, a maior parte dos fitólitos de  $SiO_2$  decompõe-se originando os átomos de  $Si$  e  $O$  pioneiros que participam da reação de redução carbotérmica gás-sólido para a formação de  $SiC$ . Os átomos de silício reagem com os átomos de carbono do carvão, formando  $\beta$ - $SiC$  nanocristalino com tamanho médio de cristalito de cerca de 35 nm, e numerosas (dezenas a centenas) micro e submicropartículas de  $SiO_2$  amorfo ou nanoestruturado (com tamanhos predominantemente na faixa de 0,5 -2  $\mu m$ ) são então observadas nos locais anteriormente ocupados pelos fitólitos. Poucos fitólitos arredondados sobrevivem na TTT de 1400 °C, mas desaparecem em TTT mais elevadas (1600-2000 °C).

Em relação à relevância tecnológica dos resultados apresentados, vale destacar que o interesse na ocorrência, mecanismo de formação e possíveis aplicações da sílica biogênica tem crescido substancialmente nos últimos anos (CORRALES-UREÑA et al., 2018; NEETHIRAJAN; GORDON; WANG, 2009), e vários relatos (CORRALES-UREÑA et al., 2018; DOLATABADI; DE LA GUARDIA, 2011; GORDON et al., 2009; NEETHIRAJAN; GORDON; WANG, 2009) discutiram aplicações de corpos de sílica derivados de plantas ou organismos marinhos para a fabricação de dispositivos de nanotecnologia, incluindo biosensores, veículos de entrega de drogas/genes e nanocompósitos para células solares sensibilizadas por corantes. Para aplicações destes ou de outros tipos, pode ser importante conhecer a localização e a morfologia das espécies de silício, e pode ser necessário aprender como os corpos de sílica são afetados pela exposição a diferentes condições externas.

Neste cenário, os resultados sumarizados acima obtidos neste trabalho são relevantes porque a localização e a morfologia das espécies de silício foram identificadas, e mostram como os fitólitos de sílica derivados de um resíduo agrícola abundante são modificados por tratamentos térmicos a temperaturas que cobrem uma ampla faixa.

Além disso, como o CECB naturalmente apresenta uma densidade relativamente alta (cf. Tabela 4.2) quando comparado a outros materiais derivados de biomassa (GREIL; LIFKA; KAINDL, 1998), sem a necessidade de briquetagem, pode ser tecnologicamente importante em aplicações de materiais de  $SiO_2$  ou  $SiC$  derivados de biomassa, em que seja necessária uma densidade de empacotamento (“*packing density*”) relativamente alta.

Com relação à análise por espectroscopia Raman da estrutura da matriz carbonosa, observou-se que as bandas D e G do CECB tratado termicamente na faixa de TTT entre 500 a 2000 °C têm comportamento muito distintos. A banda D apresenta um caráter dispersivo, com a posição do seu máximo dependendo do comprimento de onda de excitação com a qual foi analisada; enquanto a banda G não apresenta esta dependência. Também, os valores da largura a meia altura apresentam um comportamento bastante diferente em função da TTT: na banda D tendem a diminuir de forma substancial com o aumento da TTT; na banda G a diminuição com a TTT é bem menor.

Por fim, é apropriado informar que um trabalho ligado à presente Tese está sendo feito para correlacionar as variações de parâmetros Raman com as mudanças estruturais na matriz carbonosa como as dimensões dos cristalitos, particularmente com  $L_a$ . Tal trabalho é relevante pois segundo nosso conhecimento ainda não existe na literatura uma boa expressão geral para determinar o tamanho  $L_a$  de cristalitos em função de parâmetros obtidos com a espectroscopia Raman para materiais carbonosos turbostráticos, que foi a classe de materiais analisados no presente trabalho. Nesse sentido, além do CECB, foram também analisados materiais carbonosos oriundos de casca de arroz tratados termicamente até 1450 °C, que é também um material não-grafitizável, e que serve para ampliar e generalizar os resultados obtidos com o CECB. Como é um trabalho que ainda será submetido, tais resultados não estão sendo apresentados na versão impressa e eletrônica desta Tese de Doutorado para se resguardar o caráter de ineditismo que é exigido na submissão de publicações em alguns periódicos. Tal orientação está em concordância com o § 3º do Art. 44 do Regulamento Geral da Pós-graduação da Universidade Federal do Espírito Santo (Resolução Nº 11/2010 - CEPE/UFES).

## REFERÊNCIAS

AGARWAL, M.; TARDIO, J.; VENKATA MOHAN, S. Critical analysis of pyrolysis process with cellulosic based municipal waste as renewable source in energy and technical perspective. **Bioresource Technology**, v. 147, p. 361–368, 2013.

ALBERSHEIM, P. et al. **Plant Cell Walls: From Chemistry to Biology**. Garland Science, 2011.

ASSI, A. et al. Perspectiva do carvão babaçu como alternativa energética na siderurgia brasileira. **Metalurgia-ABM**, v. 38, n. 292, p. 125–131, 1982.

BAJPAI, P. Lignin. In: BAJPAI, P. (Ed.). . **Carbon Fibre from Lignin**. Singapore: Springer Singapore, 2017. p. 11–15.

BARANOV, A. et al. Interpretation of some singularities in Raman-spectra of graphite and glass carbon. **Optics and Spectroscopy**, v. 62, p. 612, 1987.

BERNAL, J. D. The structure of graphite. **Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character**, v. 106, n. 740, p. 749–773, 1924.

BISCOE, J.; WARREN, B. E. An X-Ray Study of Carbon Black. **Journal of Applied Physics**, v. 13, n. 6, p. 364–371, 1942.

BOKROS, J. C.; PRICE, R. J.; TROZERA, T. A. Influence of Structure on Mechanical Properties of Pyrolytic Carbon. **Nature**, v. 204, n. 4956, p. 371–372, 1964.

BROKOS, J. C. **Chemistry and Physics of Carbon**. New York: Marcel Dekker, 1969. v. 5

BOSTRÖM, D. et al. Ash transformation chemistry during energy conversion of biomass. In **Impacts of Fuel Quality on Power Production & Environment** p. 20, 2010.

BOUKHVALOV, D. W.; KATSNELSON, M. I.; LICHTENSTEIN, A. I. Hydrogen on graphene: Electronic structure, total energy, structural distortions and magnetism from first-principles calculations. **Physical Review B**, v. 77, n. 3, 2008.

CANÇADO, L. G. **Raman spectroscopy of nanographites**. Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais, 2006.

CANÇADO, L. G. et al. General equation for the determination of the crystallite size  $L_a$  of nanographite by Raman spectroscopy. **Applied Physics Letters**, v. 88, n. 16, p. 163106, 2006.

CANÇADO, L. G.; JORIO, A.; PIMENTA, M. A. Measuring the absolute Raman cross section of nanographites as a function of laser energy and crystallite size. **Physical Review B**, v. 76, n. 6, p. 064304, 10 2007.

CARRAZZA, L. R.; ÁVILA, J. C. C. E; SILVA, M. L. DA. **Manual tecnológico de aproveitamento integral do fruto e da folha do Babaçu**. Instituto Sociedade, População e Natureza, 2012.

CHEUNG, T. L. Y.; NG, D. H. L. Conversion of Bamboo to Biomorphic Composites Containing Silica and Silicon Carbide Nanowires. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 90, n. 2, p. 559–564, 2007.

CHIEW, Y. L.; CHEONG, K. Y. A review on the synthesis of SiC from plant-based biomasses. **Materials Science and Engineering: B**, v. 176, n. 13, p. 951–964, 2011.

CORRALES-UREÑA, Y. R. et al. Biogenic silica-based microparticles obtained as a sub-product of the nanocellulose extraction process from pineapple peels. **Scientific Reports**, v. 8, n. 1, p. 10417, 2018.

CUESTA, A. et al. Raman microprobe studies on carbon materials. **Carbon**, v. 32, n. 8, p. 1523–1532, 1994.

CULLITY, B. D. **Elements of x-ray diffraction**. 2d ed ed. Reading, Mass: Addison-Wesley Pub. Co, 1978.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia Eletrônica de Varredura: Aplicações e preparação de amostras**. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007.

DELLA, V. P.; KÜHN, I.; HOTZA, D. Rice husk ash as an alternate source for active silica production. **Materials Letters**, v. 57, n. 4, p. 818–821, 2002.

DEMIRBAŞ, A. Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals. **Energy Conversion and Management**, v. 42, n. 11, p. 1357–1378, 2001.

DENG, J.; LI, M.; WANG, Y. Biomass-derived carbon: synthesis and applications in energy storage and conversion. **Green Chem.**, v. 18, n. 18, p. 4824–4854, 2016.

DENG, P. et al. Conversion of biomass waste to multi-heteroatom-doped carbon networks with high surface area and hierarchical porosity for advanced supercapacitors. **Journal of Materials Science**, v. 53, n. 20, p. 14536–14547, 2018.

DOLATABADI, J. E. N.; DE LA GUARDIA, M. Applications of diatoms and silica nanotechnology in biosensing, drug and gene delivery, and formation of complex metal nanostructures. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 30, n. 9, p. 1538–1548, 2011.

EGERTON, R. F. **Physical principles of electron microscopy**. Springer, 2005.

EKLUND, P. C.; SUBBASWAMY, K. R. Analysis of Breit-Wigner line shapes in the Raman spectra of graphite intercalation compounds. **Physical Review B**, v. 20, n. 12, p. 5157–5161, 1979.

EMMERICH, F. G. **Modelo granular, percolação-resistividade, RSE e módulo de elasticidade de materiais carbonosos: aplicação ao endocarpo de babaçu tratado termicamente até 2200 °C**. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 1987.

EMMERICH, F. G. et al. Applications of a granular model and percolation theory to the electrical resistivity of heat treated endocarp of babassu nut. **Carbon**, v. 25, n. 3, p. 417–424, 1987.

EMMERICH, F. G. Young's modulus, thermal conductivity, electrical resistivity and coefficient of thermal expansion of mesophase pitch-based carbon fibers. **Carbon**, v. 79, p. 274–293, 2014.

EMMERICH, F. G.; LUENGO, C. A. Young's modulus of heat-treated carbons: A theory for nongraphitizing carbons. **Carbon**, v. 31, n. 2, p. 333–339, 1993.

EMMERICH, F. G.; LUENGO, C. A. Babassu charcoal: a sulfurless renewable thermo-reducing feedstock for steelmaking. **Biomass and Bioenergy**, v. 10, n. 1, p. 41–44, 1996.

EMMERICH, F. G.; RETTORI, C.; LUENGO, C. A. ESR in heat treated carbons from the endocarp of babassu coconut. **Carbon**, v. 29, n. 3, p. 305–311, 1991.

FERRARI, A. C. et al. Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers. **Physical Review Letters**, v. 97, n. 18, 2006.

FERRARI, A. C. Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron–phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. **Solid State Communications**, Exploring graphene. v. 143, n. 1, p. 47–57, 2007.

FERRARI, A. C.; BASKO, D. M. Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene. **Nature Nanotechnology**, v. 8, n. 4, p. 235–246, 2013.

FERRARI, A. C.; ROBERTSON, J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. **Physical review B**, v. 61, n. 20, p. 14095, 2000.

FITZER, E. et al. Recommended terminology for the description of carbon as a solid (IUPAC Recommendations 1995). **Pure and Applied Chemistry**, v. 67, n. 3, p. 473–506, 2009.

FRANKLIN, R. E. Crystallite growth in graphitizing and non-graphitizing carbons. **Proc. R. Soc. Lond. A**, v. 209, n. 1097, p. 196–218, 1951.

FREITAS, J. C. C. et al. Magnetic Susceptibility Effects on  $^{13}\text{C}$  MAS NMR Spectra of Carbon Materials and Graphite. **Solid State Nuclear Magnetic Resonance**, v. 20, n. 1–2, p. 61–73, 2001.

FREITAS, J. C. C. et al. Development of Si/C/N/O ceramics from pyrolyzed and heat-treated rice hulls. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 341, n. 1, p. 77–85, 2004.

FREITAS, J. C. C.; EMMERICH, F. G.; BONAGAMBA, T. J. High-Resolution Solid-State NMR Study of the Occurrence and Thermal Transformations of Silicon-Containing Species in Biomass Materials. **Chemistry of Materials**, v. 12, n. 3, p. 711–718, 2000.

GALVAGNO, S. et al. Synthesis of beta silicon carbide powders from biomass gasification residue. **Journal of Materials Science**, v. 42, n. 16, p. 6878–6886, 2007.

GAO, Z. et al. Biomass-derived renewable carbon materials for electrochemical energy storage. **Materials Research Letters**, v. 5, n. 2, p. 69–88, 2017.

GOLDSTEIN, J. I. et al. Image Formation and Interpretation. In: GOLDSTEIN, J. I. et al. (Eds.). **Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis: Third Edition**. Boston, MA: Springer US, 2003a. p. 99–193.

GOLDSTEIN, J. I. et al. X-Ray Spectral Measurement: EDS and WDS. In: GOLDSTEIN, J. I. et al. (Eds.). **Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis: Third Edition**. Boston, MA: Springer US, 2003b. p. 297–353.

GONG, X.; ZHANG, S. Catalytic Effects of CeO<sub>2</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Inherent Mineral Matter on Anthracite Combustion Reactions and Its Kinetic Analysis. **Energy & Fuels**, v. 31, n. 11, p. 12867–12874, 2017.

GONZÁLEZ, D.; MONTES-MORÁN, M. A.; GARCIA, A. B. Influence of Inherent Coal Mineral Matter on the Structural Characteristics of Graphite Materials Prepared from Anthracites. **Energy & Fuels**, v. 19, n. 1, p. 263–269, 2005.

GOODHEW, P. J.; HUMPHREYS, J.; BEANLAND, R. **Electron Microscopy and Analysis, Third Edition**. CRC Press, 2000.

GORDON, R. et al. The Glass Menagerie: diatoms for novel applications in nanotechnology. **Trends in Biotechnology**, v. 27, n. 2, p. 116–127, 2009.

GRAF, D. et al. Spatially Resolved Raman Spectroscopy of Single- and Few-Layer Graphene. **Nano Letters**, v. 7, n. 2, p. 238–242, 2007.

GREIL, P.; LIFKA, T.; KAINDL, A. Biomorphic Cellular Silicon Carbide Ceramics from Wood: I. Processing and Microstructure. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 18, n. 14, p. 1961–1973, 1998.

GRIGORE, M. et al. Coke Gasification: The Influence and Behavior of Inherent Catalytic Mineral Matter. **Energy & Fuels**, v. 23, n. 4, p. 2075–2085, 2009.

HEMLEY, R. J. Pressure Dependence of Raman Spectra of SiO<sub>2</sub> Polymorphs:  $\alpha$ -Quartz, Coesite, and Stishovite. In: H.NGHNANI, M.; SYONO, Y. (Eds.). . **High-Pressure Research in Mineral Physics: A Volume in Honor of Syun-iti Akimoto**. American Geophysical Union, 1987. p. 347–359.



HUNT, J. W. et al. A novel mechanism by which silica defends grasses against herbivory. **Annals of Botany**, v. 102, n. 4, p. 653–656, 2008.

INAGAKI, M.; KANG, F. **Materials science and engineering of carbon: fundamentals**. Second edition ed. Waltham, MA: Butterworth-Heinemann is an imprint of Elsevier, 2014.

IOANNIDOU, O.; ZABANIOTOU, A. Agricultural residues as precursors for activated carbon production—A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 11, n. 9, p. 1966–2005, 2007.

ISHIMARU, K. et al. Spectroscopic analysis of carbonization behavior of wood, cellulose and lignin. **Journal of Materials Science**, v. 42, n. 1, p. 122–129, 2007.

IWASHITA, N. et al. Specification for a standard procedure of X-ray diffraction measurements on carbon materials. **Carbon**, v. 42, n. 4, p. 701–714, 2004.

JENKINS, B. M. et al. Combustion properties of biomass. **Fuel Processing Technology**, v. 54, n. 1, p. 17–46, 1998.

JOHNSON, C. A.; PATRICK, J. W.; MARK THOMAS, K. Characterization of coal chars by Raman spectroscopy, X-ray diffraction and reflectance measurements. **Fuel**, v. 65, n. 9, p. 1284–1290, 1986.

KALAPATHY, U.; PROCTOR, A.; SHULTZ, J. A simple method for production of pure silica from rice hull ash. **Bioresource Technology**, v. 73, n. 3, p. 257–262, 2000.

KELLY, B. **Physics of Graphite**. Springer Netherlands, 1981.

KINGMA, K. J.; HEMLEY, R. J. Raman spectroscopic study of microcrystalline silica. **American Mineralogist**, v. 79, n. 3–4, p. 269–273, 1994.

KNIGHT, D. S.; WHITE, W. B. Characterization of diamond films by Raman spectroscopy. **Journal of Materials Research**, v. 4, n. 2, p. 385–393, 1989.

KOLLMANN, F. F. P.; CÔTÉ, W. A. **Principles of Wood Science and Technology: I Solid Wood**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1968.

KONG, W. et al. Highly adsorptive mesoporous carbon from biomass using molten-salt route. **Journal of Materials Science**, v. 51, n. 14, p. 6793–6800, 2016.

LANGFORD, J. I.; WILSON, A. J. C. Scherrer after sixty years: a survey and some new results in the determination of crystallite size. **Journal of Applied Crystallography**, v. 11, n. 2, p. 102–113, 1978.

LEE, J. G.; B. CUTLER, I. Formation of Silicon Carbide From Rice Hulls. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 54, p. 195–198, 1975.

LI, X. . et al. Synthesis of nanometre silicon carbide whiskers from binary carbonaceous silica aerogels. **Carbon**, v. 39, n. 2, p. 159–165, 2001.

LIDE, D. R. Cf. “**Density of Various Solids**”, in **CRC Handbook of Chemistry and Physics**. 72. ed. Boca Raton, FL: CRC Press, 1992.

LIMA LORENTE, F. et al. Fitólitos como indicadores de mudanças ambientais durante o Holoceno na costa norte do estado do Espírito Santo (Brasil). **Quaternary and Environmental Geosciences**, v. 6, n. 1, 2015.

LIU, Y. et al. Mesoporous 3C-SiC Hollow Fibers. **Scientific Reports**, v. 7, n. 1, 2017.

LIU, Z. et al. Synergistic effects of mineral matter on the combustion of coal blended with biomass. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 113, n. 2, p. 489–496, 2013.

LODHE, M. et al. Effect of polycarbosilane addition to a mixture of rice husk and coconut shell on SiC whisker growth. **Ceramics International**, v. 42, n. 2, Part A, p. 2393–2401, 2016.

LONG, D. A. **The Raman effect: a unified treatment of the theory of Raman scattering by molecules**. Chichester ; New York: Wiley, 2002.

LU, Y. et al. Mesoporous activated carbon materials with ultrahigh mesopore volume and effective specific surface area for high performance supercapacitors. **Carbon**, v. 124, p. 64–71, 2017.

MA, G. et al. Nitrogen-doped porous carbon derived from biomass waste for high-performance supercapacitor. **Bioresource Technology**, v. 197, p. 137–142, 2015.

MADELLA, M.; ALEXANDRE, A.; BALL, T. International Code for Phytolith Nomenclature 1.0. **Annals of Botany**, v. 96, n. 2, p. 253–260, 2005.

MAIRE, J.; MÉRING, J. **Chemistry and Physics of Carbon** Ed. P. L. Walker. New York: Marcel Dekker, 1970. v. 6.

MALLET-LADEIRA, P. et al. Behavior of Raman D band for pyrocarbons with crystallite size in the 2–5 nm range. **Applied Physics A**, v. 114, n. 3, p. 759–763, 2014a.

MALLET-LADEIRA, P. et al. A Raman study to obtain crystallite size of carbon materials: A better alternative to the Tuinstra–Koenig law. **Carbon**, v. 80, n. Supplement C, p. 629–639, 2014b.

MARSH, H.; HEINTZ, E. A.; RODRÍGUEZ-REINOSO, F. **Introduction to Carbon Technologies**. Universidad de Alicante, 1997.

MATOS, J.; LAINE, J.; HERRMANN, J.-M. Association of activated carbons of different origins with titania in the photocatalytic purification of water. **Carbon**, v. 37, p. 1870–1872, 1999.

MATOS, M.; CASTRO, L. T.; GONÇALVES, L. J. Comportamento eletrometalúrgico do carvão vegetal de babaçu na produção de gusa em forno elétrico. **CVRD-Revista**, v. 2, n. 2, p. 1–10, 1981.

MCENANEY, B. CHAPTER 1 - Structure and Bonding in Carbon Materials. In: BURCHELL, T. D. (Ed.). **Carbon Materials for Advanced Technologies**. Oxford: Elsevier Science Ltd, 1999. p. 1–33.

MERNAGH, T. P.; COONEY, R. P.; JOHNSON, R. A. Raman spectra of Graphon carbon black. **Carbon**, v. 22, n. 1, p. 39–42, 1984.

NAKASHIMA, S.; HARIMA, H. Raman Investigation of SiC Polytypes. **physica status solidi (a)**, v. 162, n. 1, p. 39–64, 1997.

NARCISO-ROMERO, F. J.; RODRIGUEZ-REINOSO, F. Synthesis of SiC from rice husks catalysed by iron, cobalt or nickel. **Journal of Materials Science**, v. 31, n. 3, p. 779–784, 1996.

NEETHIRAJAN, S.; GORDON, R.; WANG, L. Potential of silica bodies (phytoliths) for nanotechnology. **Trends in Biotechnology**, v. 27, n. 8, p. 461–467, 2009.

NEMANICH, R. J.; SOLIN, S. A. First-and second-order Raman scattering from finite-size crystals of graphite. **Physical Review B**, v. 20, n. 2, p. 392, 1979.

NGUYEN, V. T. et al. Influence of sulfate residue on Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin films prepared by direct solution method. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 136, n. Supplement C, p. 113–119, 2015.

PARK, I.-S. et al. Raman spectroscopic image analysis on micropatterned graphene. **Micro & Nano Letters**, v. 8, n. 7, p. 362–365, 2013.

PATTERER, N. I. Análisis fitolíticos de las principales especies de palmeras (Arecaceae) presentes en regiones subtropicales de América del Sur. **Boletín de la Sociedad Argentina de Botánica**, v. 49, n. 4, p. 491–502, 2014.

PAULING, L. The Structure and Properties of Graphite and Boron Nitride. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 56, n. 6, p. 1646–1652, 1966.

PELLETIER, M. J. **Analytical Applications of Raman Spectroscopy**. Wiley, 1999.

PETÔ, Á. Introducing the phytolith analysis: A suitable method in palaeoecology and landscape ecology. 2007.

PETTERSEN, R. C. The Chemical Composition of Wood. In: ROWELL, R. (Ed.). . **The Chemistry of Solid Wood**. Washington, DC: American Chemical Society, 1984. v. 207p. 57–126.

PIMENTA, M. A. et al. Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 9, n. 11, p. 1276–1290, 2007.

PIPERNO, D. R. **Phytoliths: a comprehensive guide for archaeologists and paleoecologists**. Rowman Altamira, 2006.

PÓCSIK, I. et al. Origin of the D peak in the Raman spectrum of microcrystalline graphite. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 227–230, p. 1083–1086, 1998.

PRAUCHNER, M. J.; SAPAG, K.; RODRÍGUEZ-REINOSO, F. Tailoring biomass-based activated carbon for CH<sub>4</sub> storage by combining chemical activation with H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> or ZnCl<sub>2</sub> and physical activation with CO<sub>2</sub>. **Carbon**, v. 110, p. 138–147, 2016.

PRYCHID, C. J.; RUDALL, P. J.; GREGORY, M. Systematics and biology of silica bodies in monocotyledons. **The Botanical Review**, v. 69, n. 4, p. 377–440, 2003.

QADRI, S. B. et al. Nanotubes, nanobelts, nanowires, and nanorods of silicon carbide from the wheat husks. **Journal of Applied Physics**, v. 118, n. 10, p. 104904, 2015.

RAMAN, C. V.; KRISHNAN, K. S. A New Type of Secondary Radiation. **Nature**, v. 121, n. 3048, p. 501–502, 1928.

RAMANATHAN, K. R. The Molecular Scattering of Light in Benzene, Vapor and Liquid. **Physical Review**, v. 21, n. 5, p. 564, 1923.

RAVEENDRAN, K.; GANESH, A.; KHILAR, K. C. Influence of mineral matter on biomass pyrolysis characteristics. **Fuel**, v. 74, n. 12, p. 1812–1822, 1995.

REDOUANI, I. et al. Multibands tunneling in AAA-stacked trilayer graphene. **Superlattices and Microstructures**, v. 116, p. 44–53, 2018.

RIBEIRO-SOARES, J. et al. Structural analysis of polycrystalline graphene systems by Raman spectroscopy. **Carbon**, v. 95, n. Supplement C, p. 646–652, 2015.

RODRIGUES, S. et al. Catalytic role of mineral matter in structural transformation of anthracites during high temperature treatment. **International Journal of Coal Geology**, v. 93, p. 49–55, 2012.

RODRÍGUEZ-REINOSO, F. Comité internacional para la caracterización y la terminología del carbón. **Carbon**, v. 27, n. 2, p. 305–312, 1989.

ROUQUEROL, J.; ROUQUEROL, F. 4 - Adsorption at the Liquid–Solid Interface: Thermodynamics and Methodology. In: **Adsorption by Powders and Porous Solids (Second Edition)**. Oxford: Academic Press, 2014. p. 105–158.

ROWELL, R. M. (ED.). **Handbook of wood chemistry and wood composites**. Boca Raton, Fla: CRC Press, 2005.

RULAND, W. X-ray studies on the structure of graphitic carbons. **Acta Crystallographica**, v. 18, n. 6, p. 992–996, 1965.

SAITO, R. et al. Probing Phonon Dispersion Relations of Graphite by Double Resonance Raman Scattering. **Physical Review Letters**, v. 88, n. 2, 2001.

SAITO, R.; DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M. S. Trigonal warping effect of carbon nanotubes. **Physical Review B**, v. 61, n. 4, p. 2981–2990, 2000.

SALA, O. **Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho**. 2 edição ed. São Paulo: UNESP, 2008.

SETTON, R.; BERNIER, P.; LEFRANT, S. **Carbon Molecules and Materials**. CRC Press, 2002.

SHAKOOR, S. A.; BHAT, M. A.; MIR, S. H. Phytoliths in Plants: A Review. **Research & Reviews: Journal of Botanical Sciences**, v. 3, n. 3, p. 10–24, 2014.

SJÖSTRÖM, E. Chapter 4 - LIGNIN. In: **Wood Chemistry (Second Edition)**. San Diego: Academic Press, 1993a. p. 71–89.

SJÖSTRÖM, E. Chapter 3 - WOOD POLYSACCHARIDES. In: **Wood Chemistry (Second Edition)**. San Diego: Academic Press, 1993b. p. 51–70.

SMEKAL, A. Zur Quantentheorie der Dispersion. **Naturwissenschaften**, v. 11, p. 873–875, 1923.

SMITH, E.; DENT, G. **Modern Raman Spectroscopy- A Practical Approach**. Chichester; New York: Wiley, 2005.

STREET-PERROTT, F. A.; BARKER, P. A. Biogenic silica: a neglected component of the coupled global continental biogeochemical cycles of carbon and silicon. **Earth Surface Processes and Landforms: The Journal of the British Geomorphological Research Group**, v. 33, n. 9, p. 1436–1457, 2008.

TAKAI, K. et al. Structure and electronic properties of a nongraphitic disordered carbon system and its heat-treatment effects. **Physical Review B**, v. 67, n. 21, p. 214202, 2003.

TAN, P.; DENG, Y.; ZHAO, Q. Temperature-dependent Raman spectra and anomalous Raman phenomenon of highly oriented pyrolytic graphite. **Physical Review B**, v. 58, n. 9, p. 5435–5439, 1998.

TEIXEIRA, M. A. Babassu—A new approach for an ancient Brazilian biomass. **Biomass and Bioenergy**, v. 32, n. 9, p. 857–864, 2008.

THOMSEN, C.; REICH, S. Double Resonant Raman Scattering in Graphite. **Physical Review Letters**, v. 85, n. 24, p. 5214–5217, 2000.

TSU, R.; GONZÁLEZ H., J.; HERNÁNDEZ C., I. Observation of splitting of the E<sub>2g</sub> mode and two-phonon spectrum in graphites. **Solid State Communications**, v. 27, n. 5, p. 507–510, 1978.

TUINSTRA, F.; KOENIG, J. L. Raman Spectrum of Graphite. **The Journal of Chemical Physics**, v. 53, n. 3, p. 1126–1130, 1970.

TWISS, P. C.; SUESS, E.; SMITH, R. M. Morphological Classification of Grass Phytoliths. **Soil Science Society of America Journal**, v. 33, n. 1, p. 109–115, 1969.

VASSILEV, S. V.; TASCÓN, J. M. Methods for characterization of inorganic and mineral matter in coal: a critical overview. **Energy & Fuels**, v. 17, n. 2, p. 271–281, 2003.

VERHEIJEN, F. et al. **Biochar application to soils: a critical scientific review of effects on soil properties, processes and functions**. Luxembourg: Publications Office, 2010.

VIDANO, R. P. et al. Observation of Raman band shifting with excitation wavelength for carbons and graphites. **Solid State Communications**, v. 39, n. 2, p. 341–344, 1981.

WALKER, P. L.; MCKINSTRY, H. A.; WRIGHT, C. C. X-Ray Diffraction Studies of a Graphitized Carbon - Changes in Interlayer Spacing and Binding Energy with Temperature. **Industrial & Engineering Chemistry**, v. 45, n. 8, p. 1711–1715, 1953.

WARREN, B. E. X-Ray Diffraction Study of Carbon Black. **The Journal of Chemical Physics**, v. 2, n. 9, p. 551–555, 1934.

WILHELM, H. et al. Raman spectroscopic studies on well-defined carbonaceous materials of strong two-dimensional character. **Journal of Applied Physics**, v. 84, n. 12, p. 6552–6558, 1998.

YAHYA, M. A.; AL-QODAH, Z.; NGAH, C. W. Z. Agricultural bio-waste materials as potential sustainable precursors used for activated carbon production: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 46, n. Supplement C, p. 218–235, 2015.

YAMAUCHI, S.; KURIMOTO, Y. Raman spectroscopic study on pyrolyzed wood and bark of Japanese cedar: temperature dependence of Raman parameters. **Journal of Wood Science**, v. 49, n. 3, p. 235–240, 2003.

ZHANG, Z.; WANG, Q. The New Method of XRD Measurement of the Degree of Disorder for Anode Coke Material. **Crystals**, v. 7, n. 1, p. 5, 2017.

ZICKLER, G. A. et al. A reconsideration of the relationship between the crystallite size  $L_a$  of carbons determined by X-ray diffraction and Raman spectroscopy. **Carbon**, v. 44, n. 15, p. 3239–3246, 2006.