

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE FÍSICA

MICHELI DE SOUZA HAACK

IDENTIFICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS  
POR ESPECTROSCOPIA RAMAN

Porto Alegre, 2015.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE FÍSICA

MICHELI DE SOUZA HAACK

IDENTIFICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS  
POR ESPECTROSCOPIA RAMAN

Trabalho de conclusão de curso de graduação apresentado junto à atividade de ensino “Trabalho de Conclusão do Curso de Física, como requisito parcial para a obtenção do grau de Bacharel em Física – Pesquisa Básica.

Prof. Dr. Carlos Arthur Ferreira  
Orientador

Porto Alegre, 2015.

## **AGRADECIMENTOS**

Aos meus pais por estarem sempre ao meu lado em todos os momentos.

Aos Professores Carlos Ferreira e Maria Madalena pela oportunidade e confiança depositada em mim durante todos esses anos de trabalho e conquistas no LaPol.

Aos colegas e amigos do LaPol e do Lacor por conhecimentos compartilhados e experiências trocadas, em especial a Inês Grochau.

## **RESUMO**

O presente trabalho descreve o estudo de métodos e parâmetros utilizados para a identificação e caracterização de materiais diversos, com ênfase em compostos de carbono como grafite, grafeno, nanotubo e óxido de grafite, por espectroscopia Raman com uso do espectrômetro LabRam da Horiba/Jobin Yvon com linha de laser He-Ne 632,8 nm localizado no Laboratório de Materiais Poliméricos (LaPol) no Departamento de Materiais da Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

É apresentado um breve resumo das teorias envolvidas na espectroscopia Raman, alguns conceitos e definições sobre sistema de gestão da qualidade, a estrutura do laboratório de ensaios espectroscópicos do LaPol, a descrição do espectrômetro LabRam da Horiba/Jobin Yvon, os procedimentos para realização das análises e discussão dos resultados.

Esse relato é complementado com a apresentação de exemplos de materiais analisados por espectroscopia Raman, de comentários sobre os procedimentos de preparação de amostras e ensaios e de discussões sobre a interpretação dos espectros obtidos assim como a verificação da calibração do equipamento com padrão de silício e comparativo de uma amostra de poliestireno com valores de referência da norma ASTM E1840.

A expectativa é que este trabalho sirva como material base fornecendo conceitos e exemplos que possam ser utilizados futuramente em outros trabalhos acadêmicos, pesquisa e até mesmo na indústria.

Palavras-chave: espectroscopia, Raman, qualidade.

## **ABSTRACT**

This document describes the study methods and parameters used for the identification and characterization of various materials, with emphasis on carbon compounds such as graphite, graphene, nanotube and graphite oxide, by Raman spectroscopy with use of LabRam spectrometer Horiba/Jobin Yvon with 632.8 nm He-Ne laser line localized in Polymer Materials Laboratory (LaPol) of the Department of Materials Engineering in Engineering School at the Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

It is presented a brief summary of the theories involved in Raman spectroscopy, some concepts and definitions on quality management systems, the structure of laboratory spectroscopic assays of Lapol, the description of LabRam spectrometer from Horiba/Jobin Yvon, the procedures for carrying out the analysis and discussion of results.

This report is complemented by the presentation of examples of materials analyzed by Raman spectroscopy, comments on the procedures for preparation of samples and testing and discussions on the interpretation of spectra as well as the verification of calibration of the equipment with silicon standard and a comparative polystyrene sample with reference values of ASTM E1840.

It is expected that this work will serve as base material providing concepts and examples that can be used in the future in other academic works, research and even in the industry.

Keywords: spectroscopy, Raman, quality.

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>7</b>
1.1	ESPECTROSCOPIA RAMAN.....	7
1.1.1	Histórico .....	7
1.1.2	O fenômeno de espalhamento Raman .....	9
1.1.3	Regras de seleção e polarizabilidade.....	11
1.1.4	Vibrações moleculares e modos de vibração .....	12
1.1.5	Instrumentação .....	13
1.2	SISTEMA DE GESTÃO DE QUALIDADE.....	14
1.3	ESTRUTURA DO LABORATÓRIO DE ENSAIOS ESPECTROSCÓPICOS DO LAPOL.....	15
1.4	O ESPECTRÔMETRO RAMAN – LABRAM.....	16
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS.....</b>	<b>19</b>
<b>3</b>	<b>METODOLOGIA E DESENVOLVIMENTO DO TRABALHO.....</b>	<b>20</b>
3.1	RECEBIMENTO DE AMOSTRAS .....	21
3.2	PREPARAÇÃO DE AMOSTRA .....	21
3.3	PROCEDIMENTOS PARA OBTENÇÃO DOS ESPECTROS RAMAN.....	22
3.3.1	Verificação da calibração do LabRam com padrão de silício.....	22
3.3.2	Obtenção dos espectros Raman das amostras .....	23
3.4	INTERPRETAÇÃO DOS ESPECTROS RAMAN.....	24
3.4.1	Amostra A .....	24
3.4.2	Amostras B e C.....	26
3.4.3	Amostra D .....	27
3.4.4	Amostra E.....	28
3.4.5	Amostra F.....	29
3.4.6	Amostra G .....	30
<b>4</b>	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS .....</b>	<b>31</b>
<b>5</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>32</b>

# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 ESPECTROSCOPIA RAMAN

A espectroscopia Raman é certamente uma das mais importantes técnicas analíticas disponíveis atualmente. É baseada na detecção de luz espalhada inelasticamente (proveniente da interação de uma radiação monocromática com a matéria) e está relacionada com transições vibracionais e rotacionais de moléculas. A técnica pode ser utilizada para identificar substâncias desconhecidas, sendo considerada uma técnica complementar à espectroscopia no infravermelho dando informações semelhantes e/ou complementares sobre a amostra analisada [1,2].

Pode ser aplicada em diversas áreas como farmacêutica, ciência forense, polímeros, filmes finos, semicondutores, mineralogia, corrosão, e análise de estruturas de formas alotrópicas de carbono (grafite, grafeno, diamante, fulerenos e nanotubos) entre outras. Em algumas áreas supera em muito a espectroscopia no infravermelho como por exemplo, nas áreas em que as amostras são aquosas. A água é um espalhador fraco e não causa grandes interferências nas bandas de deslocamento Raman, ao contrário do que ocorre na espectroscopia no infravermelho, pois a absorção da ligação oxigênio e hidrogênio (contida na molécula de água) possui absorções intensas em praticamente toda a faixa de interesse do infravermelho médio, ocultando as outras absorções de interesse.

Uma das grandes vantagens desta técnica é que grande parte das amostras, em praticamente qualquer estado físico, pode ser estudada. Líquidos, soluções, pastas, pós, filmes, fibras, gases e superfícies podem ser analisados com alguma ou quase nenhuma preparação prévia.

### 1.1.1 Histórico

O fenômeno de espalhamento da luz (mudança na direção do feixe da radiação incidente causada pela interação com a matéria) foi previsto por Smekal em 1923 e demonstrado por Raman em 1928.

O físico indiano Chandrasekhara Venkata Raman constatou que a frequência da luz visível de uma pequena fração da radiação espalhada por certas moléculas difere daquela do feixe incidente e que a alteração (deslocamentos) em frequência dependem da estrutura química das moléculas responsáveis pelo espalhamento. Raman recebeu o prêmio Nobel em 1930 por sua descoberta [3].

Até 1950, a técnica convencional para obtenção de espectros Raman consistia, principalmente, na utilização da radiação com comprimento de onda de 435,8 nm, de arcos de mercúrio, como fonte de excitação, de espectrógrafos com prismas como elemento dispersor de luz e detecção fotográfica. A grande limitação da técnica ocorria quando se desejava estudar substâncias coloridas, que absorvessem intensamente essa radiação, ou que fossem fotossensíveis [1].

Outras fontes de excitação foram posteriormente testadas, mas a única que obteve sucesso, permitindo o seu uso rotineiro, foi a desenvolvida no laboratório de Espectroscopia Molecular da Universidade de São Paulo, por Stammreich e colaboradores. Essa fonte utilizava descarga de hélio, numa lâmpada em forma helicoidal envolvendo o tubo com a amostra em estudo. Os comprimentos de ondas das radiações utilizadas, 587,6, 667,8 e 706,5 nm, permitiram o estudo de substâncias coloridas e fotossensíveis. Paralelamente, foi introduzido o uso de redes de difração como elemento para separação cromática da luz nos espectrômetros Raman, possibilitando melhor resolução das frequências observadas. Com a facilidade de troca de redes e câmaras fotográficas (diferentes aberturas e distâncias focais) os espectrógrafos construídos eram bastante versáteis [1].

Em 1960, o físico Theodore Maiman construiu um dispositivo equivalente ao maser (*Microwave Amplification by Stimulated Emission of Radiation*, cuja tradução em português é amplificação de microondas por emissão estimulada de radiação), que emitia um feixe de luz visível altamente concentrado e veio a se chamar laser (sigla formada pelas iniciais de *Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*, que significa amplificação de luz por emissão estimulada de radiação) [4].

A introdução do uso de radiação laser como fonte de excitação em espectroscopia Raman, em 1962, se deve a Porto & Wood, que utilizaram laser pulsado de rubi. Kogelnik & Porto, 1963, foram os primeiros a utilizar laser contínuo de He-Ne (632,8 nm) na espectroscopia Raman. Ainda no final da década de 1960, o desenvolvimento de laser de Ar<sup>+</sup> e de Kr<sup>+</sup>, associados aos espectrômetros Raman comerciais, com duplo ou triplo monocromador, utilizando detecção de fotomultiplicadoras, tornaram obsoletas as montagens experimentais anteriores e abriram novas possibilidades, como o estudo do efeito Raman ressonante (RR),

efeito Raman intensificado por superfície (SERS), efeito Raman inverso, espalhamento Raman anti-Stokes coerente (CARS), etc. Atualmente são utilizados detectores multicanais intensificados, que permitem a obtenção de espectros em frações de segundo [1].

Equipamentos modernos com espectrômetros com transformada de Fourier permitem até a obtenção simultânea de espectros no infravermelho e Raman. Em contraste com os instrumentos convencionais, onde os espectros são obtidos numa varredura relativamente lenta, os instrumentos interferométricos permitem obter uma considerável região espectral de uma única vez, em curto tempo. Em equipamentos convencionais há a necessidade da grade de difração girar para que todas as frequências da região espectral sejam detectadas, aumentando o tempo para aquisição do espectro. Estudos de reações com cinética rápida ou caracterização de compostos extremamente instáveis tornaram-se possíveis com novos equipamentos [1,5].

O desenvolvimento de dispositivos eletrônicos, computadores e softwares também trouxeram valiosa contribuição à espectroscopia, tanto pela sua utilização direta nos instrumentos para aquisição dos espectros como em cálculos e tratamento de dados.

### 1.1.2 O fenômeno de espalhamento Raman

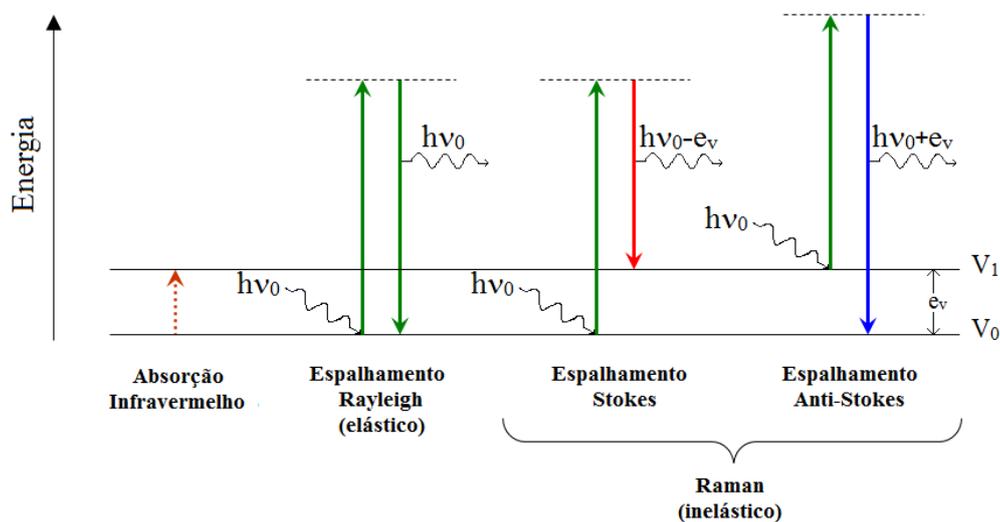
A espectroscopia Raman consiste no estudo do fenômeno de espalhamento inelástico de uma radiação monocromática que incide numa molécula. Embora, como resultado a molécula possa passar de um estado vibracional para outro, o fenômeno é fisicamente diferente da absorção de radiação, devendo-se esperar então que as regras de seleção sejam diferentes das consideradas na espectroscopia no infravermelho, apesar dos mesmos valores de frequências vibracionais serem obtidos nos espectros Raman e infravermelho [1,2].

Ao incidir radiação monocromática na superfície de uma amostra, essa radiação pode ser espalhada elasticamente, conhecido como espalhamento Rayleigh ou então ser espalhada inelasticamente, conhecido como espalhamento ou deslocamento Raman. O deslocamento para frequências menores (para o vermelho) que a linha de Rayleigh (igual a frequência da radiação incidente) é chamado de espalhamento Stokes e o deslocamento para frequências maiores (para o azul) é chamado de espalhamento anti-Stokes.

Os fótons da radiação incidente interagem com as moléculas da amostra. Se um modelo de partículas é usado, pode-se considerar o feixe de radiação como composto de um mar de fótons de energia  $h\nu$  e a radiação espalhada pode ser vista como colisões destes fótons com a molécula [6].

A figura 1 mostra esquematicamente o mecanismo para o espalhamento Raman. A interação de um fóton de energia  $h\nu_0$  com a molécula no estado fundamental ( $V_0$ ) leva a molécula momentaneamente para um nível de energia mais elevado, ou estado virtual, que não é estável a temperatura ambiente. Se a molécula deixa este nível instável, ela pode espalhar ou interagir com um fóton e retornar ao estado fundamental. Neste caso o fóton espalhado tem a mesma energia do fóton incidente e então o espalhamento Rayleigh ocorre. Por outro lado, se a molécula passar para um estado vibracional excitado ( $V_1$ ), a energia do fóton espalhado será igual à energia do fóton de excitação menos a diferença entre os níveis de energia fundamental e excitado ( $h\nu_0 - e_v$ ). Neste caso, a frequência do fóton espalhado será menor que a do fóton incidente, dando origem à chamada linha de Stokes. Uma linha anti-Stokes é observada quando a molécula num nível excitado ( $V_1$ ) passar para um nível de energia maior ou estado virtual, instável, por interação com um fóton incidente e decair para o estado fundamental espalhando um fóton. A energia do fóton espalhado é igual à energia do fóton incidente mais a diferença de energia entre os níveis de energia vibracionais ( $h\nu_0 + e_v$ ). Neste caso a frequência do fóton espalhado será maior que a do fóton incidente [1,6].

Figura 1 – Esquema do mecanismo para o espalhamento Raman.



O espalhamento Raman anti-Stokes pode ser produzido quando as moléculas recebem energia do ambiente (calor), excitando algumas delas a seus modos normais de vibração. Normalmente, numa amostra à temperatura ambiente, o número de moléculas que estão no estado fundamental é muito maior que o de moléculas já excitadas termicamente. Portanto, o número de processos do tipo Stokes é maior que o número de processos anti-Stokes e suas linhas são consideravelmente mais fracas.

Espectros Raman usualmente contém apenas linhas Stokes. As posições das bandas nos espectros Raman, comumente chamados de deslocamentos, geralmente são apresentadas em número de ondas ( $\text{cm}^{-1}$ ), e as intensidades das bandas em unidades de contagem arbitrária.

Na medida que as energias dos fótons espalhados são maiores ou menores em relação à radiação de excitação, as frequências das bandas espectrais observadas são deslocadas a partir da frequência da radiação incidente. Estes incrementos de energia quantizados correspondem a diferenças entre níveis rotacionais e vibracionais da molécula em estudo e, em muitos casos, a magnitude dos deslocamentos Raman na frequência corresponde exatamente às frequências de absorção no infravermelho. Deslocamentos Raman são medidos a partir da linha de excitação, que arbitrariamente é tomada como zero numa escala relativa de frequência. Não importa qual a frequência da linha do laser utilizado como fonte de excitação, o espectrômetro irá ler o mesmo deslocamento [6].

O efeito Raman é relativamente um processo ineficiente, compreendendo a uma fração muito pequena, pois aproximadamente  $10^{-6}$  dos fótons incidentes são espalhados inelasticamente [2,6].

A fluorescência, capacidade de uma substância emitir fótons quando exposta a uma radiação, é um fenômeno que compete com o espalhamento Raman e se estiver presente será maior que o espalhamento e irá mascarar o espectro Raman [5,6].

### 1.1.3 Regras de seleção e polarizabilidade

Para uma vibração molecular ser ativa no Raman, deve haver uma mudança no momento de dipolo induzido pelo campo elétrico da radiação eletromagnética incidente resultando numa mudança de polarizabilidade da molécula.

Quando a molécula é colocada na presença de um campo elétrico, os núcleos são atraídos em direção ao polo negativo e os elétrons para o polo positivo, induzindo um momento de dipolo na molécula. O vetor momento de dipolo induzido pode ser escrito  $\mathbf{P} = \alpha \mathbf{E}$ , sendo  $\alpha$  a polarizabilidade da molécula e  $\mathbf{E}$  o vetor campo elétrico da radiação incidente [1].

Polarizabilidade é a tendência relativa de uma distribuição de carga, tal como a nuvem de elétrons de um átomo ou molécula, a ser distorcido da sua forma normal por um campo elétrico externo, que pode ser causado pela presença de um íon ou dipolo nas proximidades, ou por aplicação de um campo elétrico externo.

A magnitude desta polarizabilidade depende da orientação das ligações na molécula em relação a direção do campo elétrico aplicado, isto é, ela é anisotrópica. Na maioria dos casos a

polarizabilidade é um tensor. Consequentemente o momento de dipolo induzido na molécula dependerá da orientação da molécula em relação ao campo, e como o momento de dipolo é um vetor, ele terá três componentes  $P_x$ ,  $P_y$  e  $P_z$ . O tensor polarizabilidade pode ser representado fisicamente por um elipsoide e tem nove componentes que podem ser descritas por uma matriz 3x3. O momento de dipolo induzido será relacionado com o tensor polarizabilidade pelas seguintes equações:

$$P_x = \alpha_{xx}E_x + \alpha_{xy}E_y + \alpha_{xz}E_z$$

$$P_y = \alpha_{yx}E_x + \alpha_{yy}E_y + \alpha_{yz}E_z$$

$$P_z = \alpha_{zx}E_x + \alpha_{zy}E_y + \alpha_{zz}E_z$$

As componentes  $\alpha_{ij}$ , que relacionam os vetores  $P$  e  $E$ , geralmente formam um tensor simétrico no efeito Raman normal, isto é,  $\alpha_{xy} = \alpha_{yx}$ ,  $\alpha_{xz} = \alpha_{zx}$  e  $\alpha_{yz} = \alpha_{zy}$ . Isto não é válido, no entanto, no caso do espalhamento Raman ressonante. De acordo com a mecânica quântica, as vibrações são ativas no Raman se uma destas seis componentes de polarizabilidade variam durante a vibração [1,7]. Além disso, a intensidade da radiação espalhada também é função da polarizabilidade.

#### 1.1.4 Vibrações moleculares e modos de vibração

Rigorosamente as vibrações moleculares devem ser tratadas quanticamente. Contudo é possível utilizar uma aproximação clássica para um estudo generalizado. Mas mesmo neste caso, principalmente no caso de moléculas poliatômicas, é necessário o uso das propriedades de simetria molecular e teoria de grupo.

O número de graus de liberdade de uma molécula é igual ao número total de graus de liberdade de seus átomos considerados individualmente. Cada átomo tem três graus de liberdade, correspondentes às coordenadas translacionais (movimentos nas direções  $x$ ,  $y$  e  $z$ ) necessárias para descrever suas posições relativas aos demais átomos da molécula. Assim, uma molécula com  $n$  átomos terá  $3n$  graus de liberdade. No caso das moléculas não-lineares, três dos graus de liberdade descrevem a rotação das moléculas e três, a translação. Os demais  $3n - 6$  graus de liberdade correspondem aos graus de liberdade de vibração ou vibrações fundamentais. As moléculas lineares têm  $3n - 5$  graus de liberdade vibracionais, porque dois graus de liberdade são suficientes para descrever a rotação molecular. As vibrações fundamentais não envolvem alteração na posição do centro de gravidade da molécula [1,2].

O número teórico de vibrações fundamentais (frequências de absorção) raramente é observado porque as bandas correspondentes são acompanhadas por vibrações harmônicas (múltiplos de uma dada frequência fundamental). Outros fenômenos também reduzem o número de bandas, como, por exemplo: frequências fundamentais que podem estar fora da região de obtenção do espectro; vibrações fundamentais muito fracas para serem observadas; vibrações fundamentais muito próximas e de difícil separação; ocorrência de bandas degeneradas provenientes de várias absorções de mesma frequência em moléculas de alta simetria; interações entre modos vibracionais e rotacionais e entre modos fundamentais e modos harmônicos ou modos de combinação; vibrações fundamentais que não provocam alteração na polarizabilidade da molécula.

De uma forma geral, dois tipos de vibrações estão associadas às ligações moleculares: estiramento “*stretching*” (deformação axial), uma periódica extensão e contração da ligação que pode ser simétrica ou assimétrica e flexão “*bending*” ou deformação angular que pode ser simétrica no plano (tesoura, “*scissor*” ou dobramento angular), simétrica fora do plano (sacudida, “*wagging*”), assimétrica no plano (balanço, “*rocking*”) e assimétrica fora do plano (torção, “*twist*”) [6].

A frequência de uma vibração de estiramento depende da força de ligação, ou constante de força, e é inversamente proporcional às massas dos dois átomos envolvidos e pode ser estimada pela aplicação da lei de Hooke. Neste caso, os dois átomos e a ligação entre eles são tratados como um oscilador harmônico composto por duas massas ligadas por uma mola. As frequências de vibração dependem ainda da geometria dos átomos na estrutura do composto. Como constantes de força de estiramento são consideravelmente maiores que constantes de força de flexão, bandas de vibração de deformação apresentam menores energias e aparecem em frequências menores no espectro [6].

Frequências vibracionais características de grupos funcionais e ligações entre átomos são comumente apresentadas em tabelas, livros e atlas de espectros, além de softwares próprios para tratamento e análise de dados, que possuem banco de dados eletrônicos.

#### 1.1.5 Instrumentação

Os espectrômetros Raman podem ser convencionais (uso de grade de difração ou prisma para separação cromática das frequências) ou com transformada de Fourier (uso de interferômetro).

Nos espectrômetros convencionais, o sistema é composto basicamente por uma fonte de excitação, laser, compartimento de amostra, filtro, grade de difração ou prisma, detector, geralmente do CCD (*Charge Coupled Device*) e computador de controle/sistema de processamento. Nestes equipamentos os espectros são obtidos através da medida de intensidade de luz em função da frequência [5,8].

Nos espectrômetros com transformada de Fourier é possível medir a intensidade da luz de muitas frequências simultaneamente. O espectro obtido, chamado interferograma (medida da potência da radiação detectada em um dado instante em função da distância do espelho móvel do interferômetro), é convertido em um espectro convencional por meio de transformação de Fourier utilizando um algoritmo de computador. As principais mudanças em relação aos espectrômetros convencionais estão na fonte onde se utiliza um laser de estado sólido Nb:YAG com comprimento de onda de 1064  $\mu\text{m}$  e um laser de He-Ne para alinhamento do sistema óptico, substituição das grades de difração por um interferômetro e detector de InGaAs (arsenieto de índio e gálio) ou ainda de Ge refrigerado com nitrogênio líquido. Possuem vantagens como redução ou até eliminação do efeito da fluorescência, melhor resolução em frequência, maior taxa de transferência de sinal, boa precisão na frequência e capacidade de aquisição de espectros no infravermelho no mesmo equipamento. E tem a desvantagem de absorver no infravermelho próximo [5].

## 1.2 SISTEMA DE GESTÃO DE QUALIDADE

Um sistema de gestão de qualidade (SGQ) consiste de um conjunto de elementos interligados, integrados na organização, que trabalham coordenados para estabelecer e alcançar o cumprimento da política e dos objetivos da qualidade, dando consistência aos produtos e serviços para que satisfaçam as necessidades e expectativas dos seus clientes [9,10,11].

A política da qualidade consiste nas intenções e diretrizes globais de uma organização, relativas à qualidade, formalmente expressas pelas pessoas ou grupo de pessoas que dirigem e controlam a organização no mais alto nível [11].

O objetivo de um sistema de gestão da qualidade é tudo aquilo que é buscado ou almejado, no que diz respeito à qualidade [11].

A política e os objetivos do SGQ são documentados em um manual da qualidade que é suportado por outros documentos que asseguram o atendimento aos requisitos estabelecidos [11].

O LaPol possui um sistema de gestão da qualidade (SGQ) que atende as exigências da norma ABNT NBR ISO/IEC 17025:2005 – Requisitos gerais para a competência de laboratórios de ensaio e calibração [12] e que apresenta algumas peculiaridades no seu funcionamento em relação a laboratórios essencialmente prestadores de serviços ou de empresas, por se tratar de um laboratório de universidade. A prestação de serviços de ensaios atende a clientes externos e internos ao laboratório, neste caso, dando suporte a pesquisas. O processo de implantação do SGQ no LaPol iniciado em 2001 culminou com o reconhecimento, por entidade certificadora – Rede Metrológica do Rio Grande do Sul em 2007, da competência do laboratório na realização de seus ensaios no setor de espectroscopia no infravermelho. O LaPol busca ampliar futuramente seu escopo para outros ensaios na área de materiais poliméricos [11].

Devido à semelhança de atuação e à proximidade, o LaPol compartilha com o Laboratório de Corrosão, Proteção e Reciclagem de Materiais – Lacor um SGQ único, respeitando as diferenças técnicas entre os mesmos. O sistema atende somente a prestação de serviços de ensaios com demanda externa, não envolvendo as atividades de ensino ou pesquisa, também realizadas nos laboratórios [11].

Mesmo que o ensaio de espectroscopia Raman não seja reconhecido por entidade certificadora, ele está incluído no SGQ do LaPol e segue a política e objetivos do mesmo. Isto facilita a organização e também favorece a confiabilidade nos resultados obtidos. Como exemplo de documentação neste caso, temos ficha para acompanhamento do equipamento, registro de controle dos ensaios realizados e registro de verificação da calibração.

### 1.3 ESTRUTURA DO LABORATÓRIO DE ENSAIOS ESPECTROSCÓPICOS DO LAPOL

O setor de ensaios espectroscópicos do LaPol está localizado no Campus do Vale da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) Av. Bento Gonçalves, 9500, setor 4, prédio 43426, térreo, sala 114, bairro Agronomia em Porto Alegre –RS.

O ambiente do laboratório de ensaios espectroscópicos é composto por uma ante-sala para preparação de amostras e é interligada a outra sala onde se encontram os equipamentos Spectrum 1000 – FTIR Spectrometer – Perkin Elmer e LabRam – Micro-Raman Spectrometer – Horiba/Jobin Yvon. A temperatura e umidade neste laboratório são controladas de forma a manter-se, respectivamente, na faixa de 15 a 35 °C e abaixo de 75 % com auxílio de condicionador de ar e desumidificador para atender as especificações exigidas pelos manuais

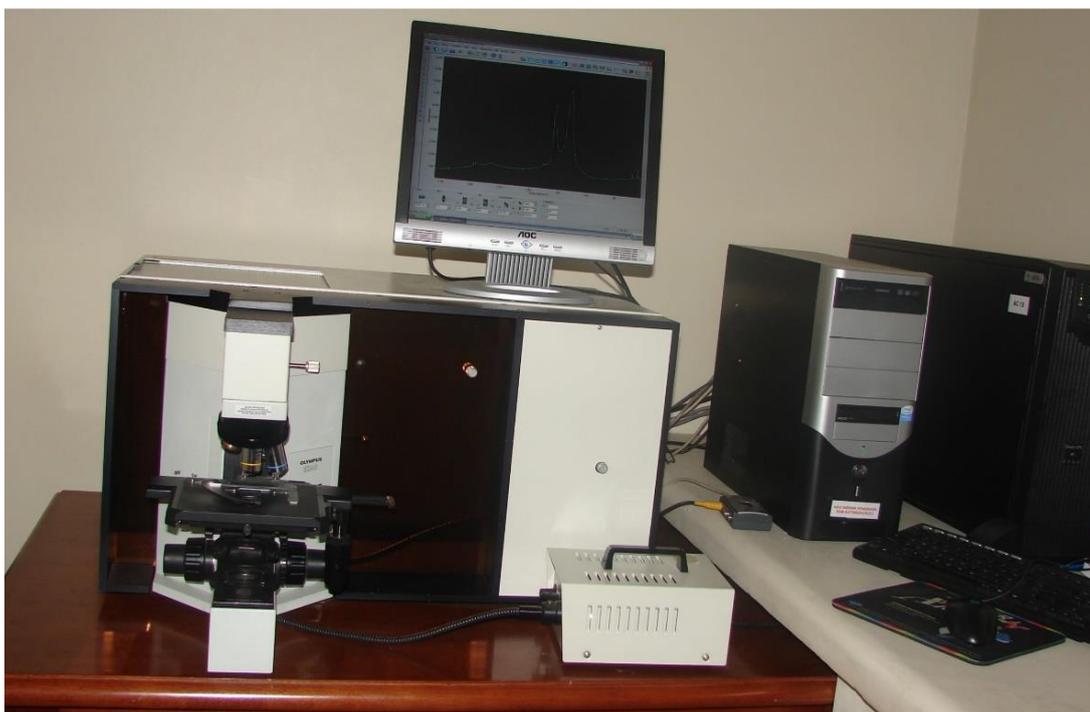
dos equipamentos. Na prática diária mantem-se a temperatura próxima dos 22 °C e a umidade abaixo de 60% para melhores condições de trabalho dos equipamentos.

Na ante-sala para preparação de amostras tem-se uma capela para uso nos trabalhos envolvendo solventes, uma estufa Nova Ética 440D à vácuo para secagem de reagentes e amostras, uma centrífuga Herolab Unicen para separação de fases e frações de amostras, uma prensa hidráulica manual, moldes evacuáveis para preparação de pastilhas de amostras, além de vidrarias e outros acessórios utilizados para a preparação de amostras.

#### 1.4 O ESPECTRÔMETRO RAMAN – LABRAM

O equipamento LabRam da Horiba/Jobin Yvon, figura 2, é um sistema Raman integrado. O microscópio é acoplado confocalmente a um espectrógrafo com comprimento focal de 300 mm e equipado com duas grades de difração comutáveis [8].

Figura 2 – Equipamento LabRam do LaPol.



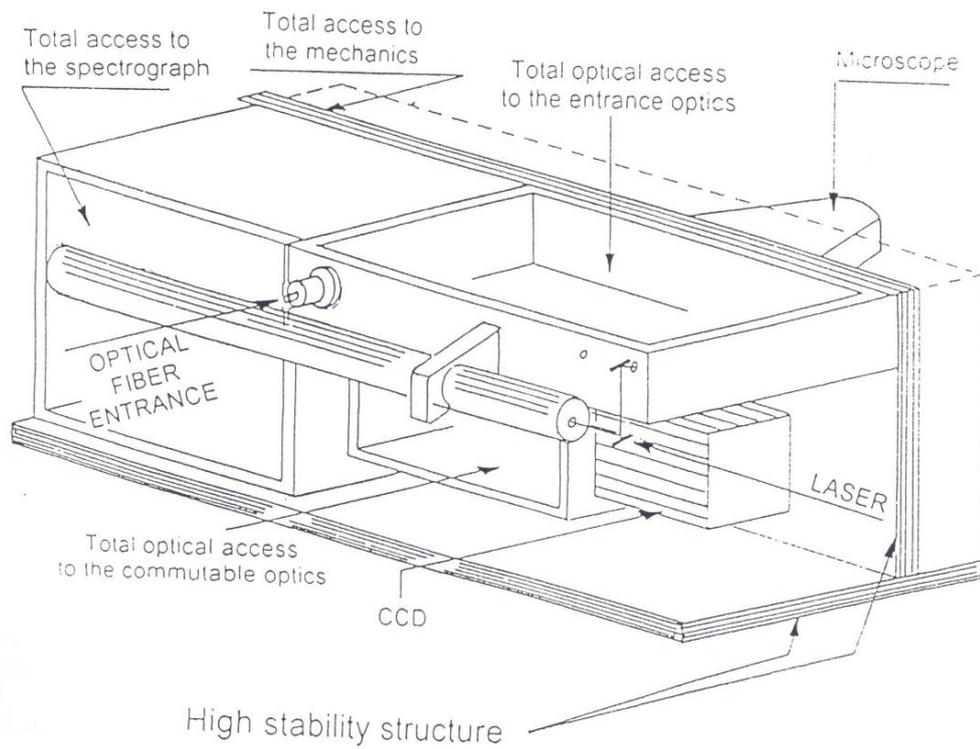
O LabRam contém as seguintes partes:

- Laser: He-Ne com aproximadamente 15 mW de potência e comprimento de onda 632,8 nm.

- Sistema óptico com espelhos e filtros. Filtros de densidade para controlar a intensidade do laser na amostra e filtro *edge*, para filtrar o sinal Raman da linha do laser.
- Buraco confocal (*Confocal hole*): Ajustável em 0 a 1500  $\mu\text{m}$  (escalado na amostra por um fator de 1,4 x magnificação da objetiva).
- Microscópio de alta estabilidade BX 40 Olympus, com graduação focal de 1  $\mu\text{m}$ . Objetivas disponíveis: 10x WD 10,6 e NA 0,25, 20x SLWD 25 e NA 0,25, 50x WD 0,38 e NA 0,75, 50x SLWD 18 e NA 0,35 e 100x WD 0,21 e NA 0,90, onde WD (*working distance*) é a distância de trabalho ou frontal, que é a distância entre a face inferior da objetiva e a face superior do objeto focalizado medida em milímetro (mm), SLWD (*super long working distance*) é a sigla para as objetivas com maior distância de trabalho e NA (*numeric aperture*) é a abertura numérica, um número adimensional que caracteriza o intervalo de ângulos sobre os quais o sistema pode receber ou emitir luz. Iluminação por transmissão ou reflexão para amostras opacas. Possibilidade de adaptar macro objetiva de 40 mm.
- Câmera: em preto e branco para visualização de amostras, uma vez que a objetiva ocular não está disponível por segurança.
- Espectrógrafo: Estigmatizado com comprimento focal de 300 mm. Possui duas grades de difração holográficas montadas no mesmo eixo de 1800 g/mm e 600 g/mm. E um laser de diodo interno para alinhamento.
- Detector CCD: Modelo *Synapse*, resfriado por efeito Peltier (temperatura de trabalho entre -70 a -65°C), 1024x256, faixa dinâmica de 16 bit (tamanho do pixel 27  $\mu\text{m}$ )
- Caixa Eletrônica: contém a fonte do laser He-Ne, drivers do *hole*, *slit*, *grades*, *shutters*, *scanner* e alimentação do laser de diodo interno para alinhamento.
- Computador
- O equipamento possui o acessório estágio motorizado XY para escaneamento ponto a ponto ou mapeamento. Resolução 0,1  $\mu\text{m}$ , reprodutibilidade 1  $\mu\text{m}$ . Faixa de 90x60 mm.

A figura 3 mostra um esquema do sistema LabRam com cobertura removida (vista traseira), mostrando as suas partes.

Figura 3 – Sistema LabRam com cobertura removida (vista traseira) [8].



A sua operação é realizada através do Software Labspec instalado no computador com sistema operacional Windows conectado ao mesmo.

O LabRam é submetido a verificações periódicas através da leitura do padrão do silício conforme recomendado pelo fabricante.

## **2 OBJETIVOS**

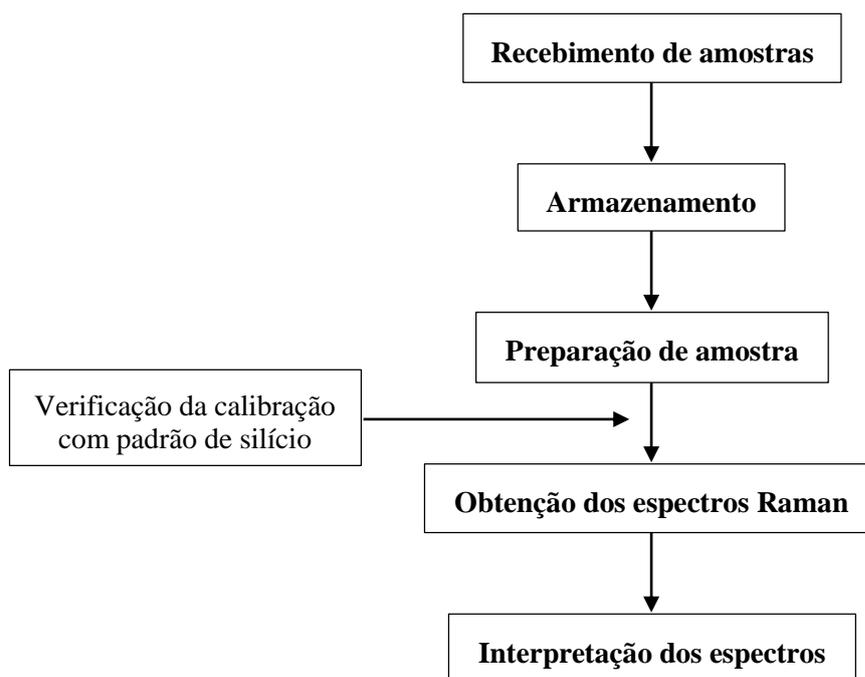
O objetivo do presente trabalho é descrever os métodos e parâmetros utilizados para identificação e caracterização de materiais diversos, com ênfase em compostos de carbono como grafite, grafeno, nanotubo e óxido de grafite por espectroscopia Raman com uso do espectrômetro LabRam da Horiba/Jobin Yvon (linha de laser He-Ne 632,8 nm) no LaPol, no Departamento de Materiais da Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

### 3 METODOLOGIA E DESENVOLVIMENTO DO TRABALHO

O processo de análise dos materiais se inicia numa conversa com o solicitante, onde é questionada as razões da realização do ensaio e resultados esperados, sobre o conhecimento ou não de parâmetros para execução do ensaio. Após, segue com o recebimento da amostra, preparação prévia da amostra quando necessário, adequação de parâmetros do ensaio (parte mais crítica do processo devido à natureza de cada amostra) e seu comportamento quanto ao fenômeno de espalhamento Raman e também à fluorescência que pode vir a interferir nas análises. O solicitante do ensaio, sempre que possível, deve fornecer alguns parâmetros, como potência do laser e tempo de exposição para auxiliar no ajuste dos parâmetros do equipamento para a obtenção de um melhor espectro. Posteriormente as amostras recebem uma identificação para controle interno e sigilo de amostras no laboratório e segue-se com a realização do procedimento de ensaio propriamente dito.

O esquema representado na figura 4, mostra resumidamente, as etapas realizadas para a análise dos materiais.

Figura 4 – Esquema das etapas realizadas para análise dos materiais.



### 3.1 RECEBIMENTO DE AMOSTRAS

As amostras são recebidas no laboratório (LaPol) por um técnico que registra no formulário de solicitação de ensaio as informações do solicitante e das amostras (identificação do solicitante e identificação interna), as características da amostra e o(s) ensaio(s) solicitado(s). Também são registrados os parâmetros a serem utilizados no(s) ensaio(s), o prazo previsto para resultados, o valor dos ensaios e a forma de pagamento (no caso de clientes externos ou pagantes), observações, a aprovação do cliente e do laboratório para realização do(s) ensaio(s). As amostras aprovadas para análise são acondicionadas em embalagens conforme as suas naturezas físico-químicas e armazenadas em local adequado na sala de preparação de amostras e/ou de ensaios até a execução dos mesmos.

No momento do recebimento é feita a inspeção da amostra e, de acordo com a necessidade manifestada pelo cliente, são definidas as técnicas e métodos disponíveis para atendê-lo.

A Tabela 1 apresenta exemplos de amostras analisadas através da técnica de espectroscopia Raman que serão apresentadas nas discussões e resultados no decorrer desse trabalho.

Tabela 1 - Amostras analisadas por espectroscopia Raman.

<b>Amostra</b>	<b>Descrição</b>
A	Poliestireno (filme)
B	Grafite – diâmetro médio de partículas 2,7 $\mu\text{m}$ (pó)
C	Grafite – diâmetro médio de partículas 40 $\mu\text{m}$ (pó)
D	Nanotubo de carbono (pó)
E	Óxido de grafite (pó)
F	Grafeno depositado sobre cobre
G	Grafeno depositado sobre silício

### 3.2 PREPARAÇÃO DE AMOSTRA

A necessidade de preparação prévia das amostras depende muito da natureza físico-química da mesma. Como o método de introdução da amostra no equipamento é através do

microscópio acoplado, é necessário que a amostra tenha tamanho adequado (máximo de 2,5 cm de largura, 7,5 de comprimento e 2,0 cm de altura) para colocação no microscópio e seja visivelmente plana para facilitar o foco na superfície da amostra.

Geralmente não são necessárias preparações prévias elaboradas para a realização do ensaio de espectroscopia Raman. Amostras em pó são prensadas manualmente entre placas de vidro próprias para microscópio ou então confeccionadas pastilhas da amostra com uso do molde evacuável (pastilhador). Pode-se também utilizar algum material para facilitar a acomodação de amostras sólidas como massa de nivelamento ou fita adesiva dupla face.

Amostras líquidas podem ser colocadas em cubetas de quartzo ou gotejada sobre uma placa de vidro para microscópio e coberta com outra placa de vidro.

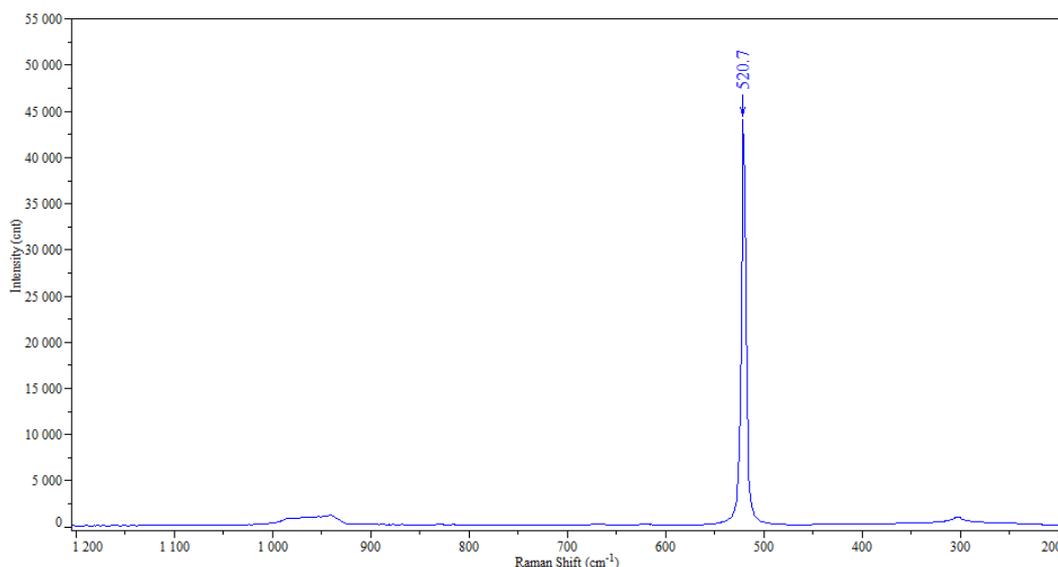
### 3.3 PROCEDIMENTOS PARA OBTENÇÃO DOS ESPECTROS RAMAN

Não existem atualmente normas conhecidas para espectroscopia Raman: técnicas ou métodos para realização dos ensaios. Existem apenas algumas normas para teste de desempenho (ASTM E1683), correção de intensidade relativa (ASTM E2911), teste de resolução (ASTM E2529) e um guia de padrões de deslocamento para calibração (ASTM E1840) dos espectrômetros Raman [13].

#### 3.3.1 Verificação da calibração do LabRam com padrão de silício

Antes de iniciar os ensaios de espectroscopia Raman propriamente dito é realizada a verificação da calibração do espectrógrafo com um padrão de silício, conforme recomendado pelo fabricante. O padrão de silício fornecido pelo fabricante do equipamento é colocado no microscópio e sua superfície é focada com a objetiva de 100x e a obtenção do espectro realizada com tempo de aquisição de 1 s e quatro acumulações, usando potência do laser, sem filtro, de aproximadamente 5 mW. O pico de deslocamento Raman do silício deve aparecer próximo de  $520,7 \text{ cm}^{-1}$ . Os valores observados são registrados no formulário de controle de verificação da calibração do LabRam. Quando necessário é realizada a calibração do espectrógrafo conforme manual do equipamento. A figura 5 mostra um espectro de silício obtido durante a verificação da calibração do LabRam.

Figura 5 – Espectro Raman do padrão de silício.



### 3.3.2 Obtenção dos espectros Raman das amostras

As amostras são colocadas em sobre placas de vidro ou em cubetas apropriadas no microscópio. Os parâmetros para a aquisição de espectros são informados no software, e então se procede a varredura do espectro. Os parâmetros compreendem os seguintes itens:

- *Nome do arquivo:* Nome do arquivo vinculado a solicitação de ensaio da amostra.
- *Potência do laser (uso de filtro de densidade):* Informar potência do laser ou uso de filtro de densidade para diminuir a intensidade do laser conforme a necessidade para não destruir ou degradar a amostra.
- *Faixa do espectro:* Informar a faixa de aquisição do espectro, geralmente na análise de materiais utiliza-se normalmente o intervalo de 3600 a 100  $\text{cm}^{-1}$ . É possível o uso de outro intervalo desde que dentro dos limites da configuração do equipamento.
- *Buraco confocal (Confocal hole) e slit (janela do espectrógrafo):* Usualmente utiliza-se de 800 a 1200  $\mu\text{m}$  para o *hole* e 200  $\mu\text{m}$  para o *slit*.
- *Número de varreduras do espectro (acumulações):* Normalmente utiliza-se quatro acumulações conforme recomendação do técnico da Horiba/Jobin Yvon.

Para uma melhor qualidade e confiabilidade nos resultados obtidos, geralmente são obtidos cinco espectros para cada amostra. Cada espectro corresponde a um ponto diferente de análise na superfície da amostra e/ou região da amostra, conforme necessidade ou manifestação

do solicitante. A obtenção de cinco espectros para cada amostra serve como indicativo se a amostra é homogênea ou heterogênea.

As amostras ensaiadas são registradas no Controle de Análises Espectroscópicas – Raman. São registradas a identificação interna das amostras, a solicitação de ensaio, a data da solicitação, o executor da análise, a pasta de arquivo de dados, a identificação do arquivo e a data da análise. O acesso às solicitações de ensaio onde se encontram os dados de clientes externos é permitido apenas ao pessoal envolvido e responsável pelos ensaios. As solicitações de ensaios internas em andamento (alunos, pesquisadores e professores) são mantidas na bancada para consulta pelos alunos autorizados que executam os seus ensaios. Após o término dos ensaios, todas as solicitações de ensaios são armazenadas em arquivos morto, acessível apenas ao pessoal autorizado.

### 3.4 INTERPRETAÇÃO DOS ESPECTROS RAMAN

Após a aquisição dos espectros Raman das amostras, os mesmos são arquivados no computador com a extensão do software (.ngs) e também convertidos na extensão de arquivo txt para posterior envio para o solicitante. Como os ensaios realizados em grande parte são para estudos de pesquisa, os espectros obtidos geralmente são tratados e analisados pelo próprio solicitante e quando necessário é fornecido algum suporte para auxiliar na interpretação.

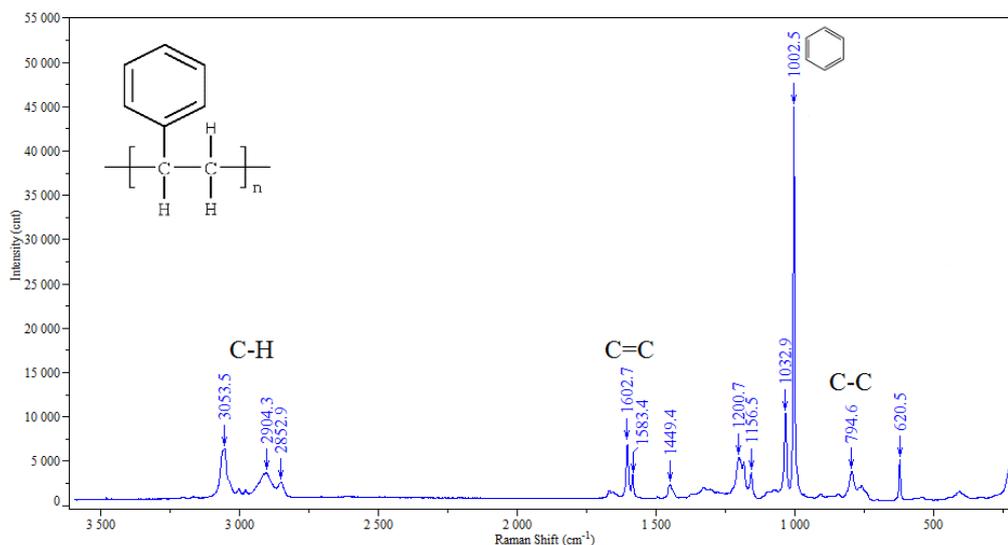
A interpretação dos espectros Raman obtidos é feita num primeiro momento pelo perfil do espectro e presença de bandas características principais de grupos funcionais como por exemplo, C=O (1800 a 1650  $\text{cm}^{-1}$ ), OH (3500 a 3200  $\text{cm}^{-1}$ ), C–O (1300-1000  $\text{cm}^{-1}$ ), N-H (3400-3200  $\text{cm}^{-1}$ ) C–H alifáticos saturados (3000-2800  $\text{cm}^{-1}$ ), =C–H insaturados (3100-3000  $\text{cm}^{-1}$ ), C=C aromáticos (1650-1450  $\text{cm}^{-1}$ ) entre outras. Também são utilizadas tabelas, livros, atlas de espectros e artigos como referência para interpretação de resultados.

Com este indicativo das bandas principais presentes tem-se ideia do tipo de material do qual se trata a amostra e se os resultados esperados foram atingidos.

#### 3.4.1 Amostra A

A amostra A, padrão de poliestireno na forma de filme, foi colocada sobre placa de vidro para microscópio e fixada com fita adesiva. Os espectros Raman foram obtidos com uso da objetiva de 50x, tempo de aquisição de 60 s, quatro acumulações e potência do laser, com uso filtro de densidade, de 1 mW. Um espectro Raman da amostra A está mostrado na figura 6.

Figura 6 – Espectro Raman da amostra A.



Dentre as bandas presentes no espectro Raman da amostra A, figura 6, é possível afirmar que as bandas na região de 3100 a 2800  $\text{cm}^{-1}$  referem-se às ligações de carbono-hidrogênio. A banda próxima de 3050  $\text{cm}^{-1}$  é referente aos estiramentos das ligações carbono-hidrogênio do anel aromático ( $=\text{C}-\text{H}$ ) e em 2900  $\text{cm}^{-1}$  é referente aos estiramentos alifáticos ( $\text{C}-\text{H}$ ). Na região de 1600  $\text{cm}^{-1}$ , há vibrações referentes aos estiramentos das ligações duplas do anel aromático, já em aproximadamente 1000  $\text{cm}^{-1}$ , há vibrações de expansão e contração do anel aromático e na região próxima a 800  $\text{cm}^{-1}$  bandas referentes às vibrações de ligações carbono-carbono da cadeia polimérica.

Um comparativo dos valores experimentais obtidos para o padrão de poliestireno e os valores de referência listados na norma ASTM E1840 [17] estão mostrados na tabela 2.

Tabela 2 – Comparativo dos valores experimentais obtidos para amostra de poliestireno com os valores de referência da norma ASTM E1840.

Valores experimentais ( $\text{cm}^{-1}$ )	Valores de referência ( $\text{cm}^{-1}$ )
620,5	620,9
794,6	795,8
1002,5	1001,4
1032,9	1031,8
1156,5	1155,3
1449,4	1450,5
1583,4	1583,1
1602,7	1602,3
2852,7	2852,4
2904,3	2904,5
3053,5	3054,3

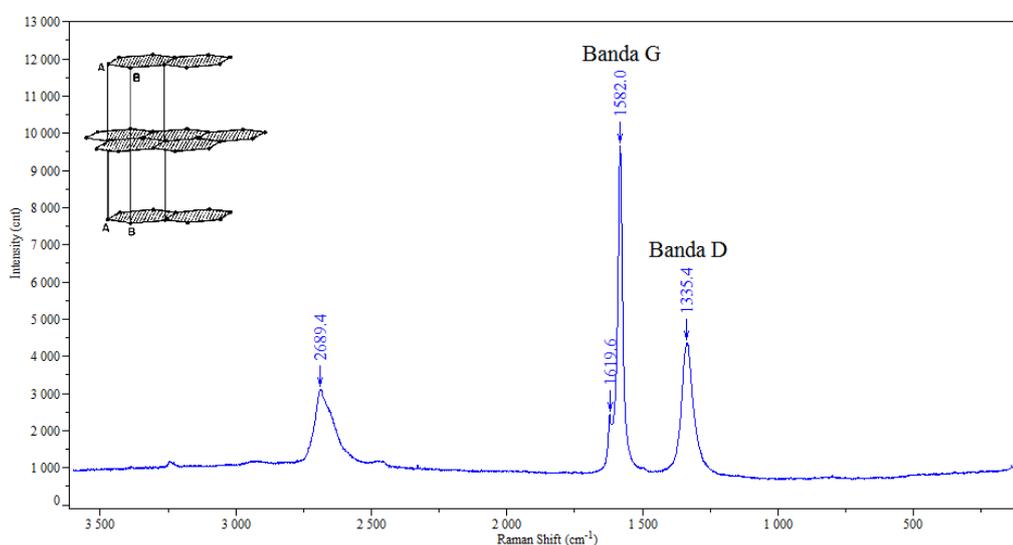
Os valores experimentais da tabela 2 encontram-se bem próximos aos valores de referência da norma, com diferença entre os valores de número de onda de aproximadamente  $1 \text{ cm}^{-1}$ , o que mostra que o equipamento está bem calibrado.

### 3.4.2 Amostras B e C

Para obtenção dos espectros Raman, as amostras B (grafite com diâmetro médio de partículas  $2,7 \mu\text{m}$ ) e C (grafite com diâmetro médio de partículas  $40 \mu\text{m}$ ) na forma de pó, foram confeccionadas pastilhas com uso do molde evacuável e posteriormente colocadas sobre placa de vidro para microscópio e introduzidas posteriormente no mesmo.

Os espectros Raman das amostras B e C, foram obtidos com uso da objetiva de 100x, tempo de aquisição de 200 s, quatro acumulações e potência do laser, com uso filtro de densidade, de 0,5 mW. Espectros Raman referente às amostras B e C estão mostrados abaixo nas figuras 7 e 8, respectivamente, e apresentam bandas com deslocamentos muito semelhantes.

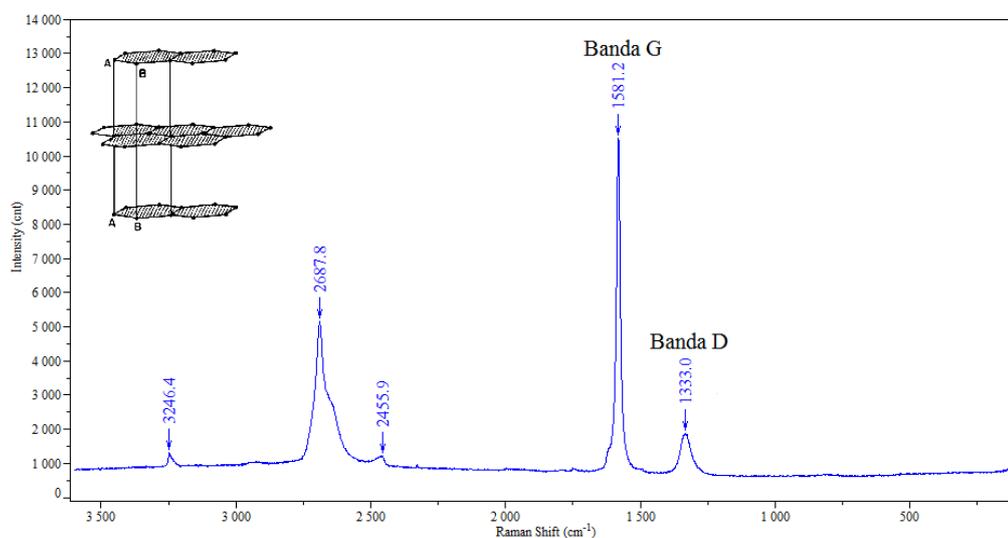
Figura 7 – Espectro Raman da amostra B.



As bandas próximas de  $1580 \text{ cm}^{-1}$ , conhecidas como banda G, banda do grafite ou banda tangencial, referem-se às ligações  $\text{sp}^2$  entre carbonos na configuração planar. As bandas próximas a  $1330 \text{ cm}^{-1}$ , conhecida como banda D, banda de desordem, defeito ou ainda banda do diamante podem representar ligações  $\text{sp}^3$  (configuração tetragonal) ou desordens nas ligações de hibridização  $\text{sp}^2$  (configurações de borda para o grafeno). Além das bandas D' próximas a  $1620 \text{ cm}^{-1}$  (melhor visualizada na amostra B) também relacionada a desordem ou

defeitos na estrutura e a conhecida banda de segunda ordem G' ou 2D próxima a 2700  $\text{cm}^{-1}$  que é a banda significativamente utilizada para a identificação de grafeno ou camadas de grafeno. Ocorre ainda uma outra banda em torno de 3250  $\text{cm}^{-1}$  (melhor visualizada na amostra C), chamada de 2D', que é o *overtone* da banda D'. É possível fazer ainda uma quantificação da desordem ou defeitos da estrutura através do uso da relação de intensidade das bandas G e D [14,15,16].

Figura 8 – Espectro Raman da Amostra C.



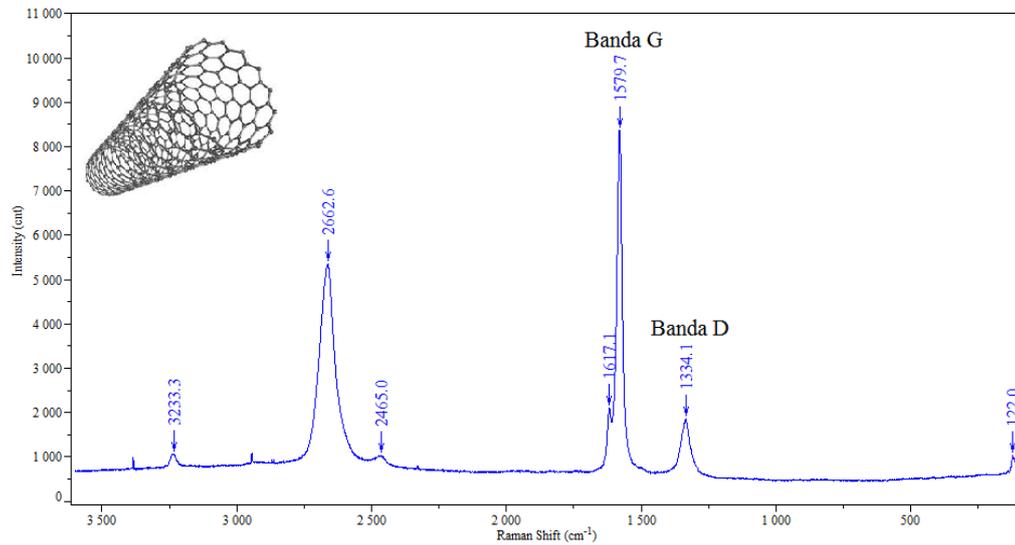
### 3.4.3 Amostra D

Para obtenção dos espectros Raman da amostra D, nanotubo de carbono na forma de pó e em pouca quantidade, foi pressionada manualmente uma pequena quantidade da amostra (ponta de micro espátula) entre placas de vidro para microscópio. As placas foram posteriormente separadas e a que continha maior quantidade de amostra aderida levada para o microscópio.

Os espectros Raman da amostra D foram obtidos com o uso da objetiva de 100x, tempo de aquisição de 200 s, quatro acumulações e potência do laser, com uso filtro de densidade, de 0,5 mW. Um espectro Raman da amostra C está mostrado abaixo na figura 9 e apresenta bandas com deslocamentos muito semelhantes aos espectros Raman de grafites, e com uma banda mais estreita próxima a 2700  $\text{cm}^{-1}$  e também o aparecimento de uma banda próxima a 120  $\text{cm}^{-1}$  que está relacionada com uma série de bandas que aparecem em frequências baixas, chamadas bandas RBM (*Radial Breathing Mode*), que são únicas para SWCNT (*Single-Wall Carbon Nanotubes*) e referem-se à expansão e contração dos tubos. A frequência destas bandas RBM

pode ser correlacionada com o diâmetro de SWCNTs e podem fornecer informações importantes sobre o seu estado de agregação [14,15].

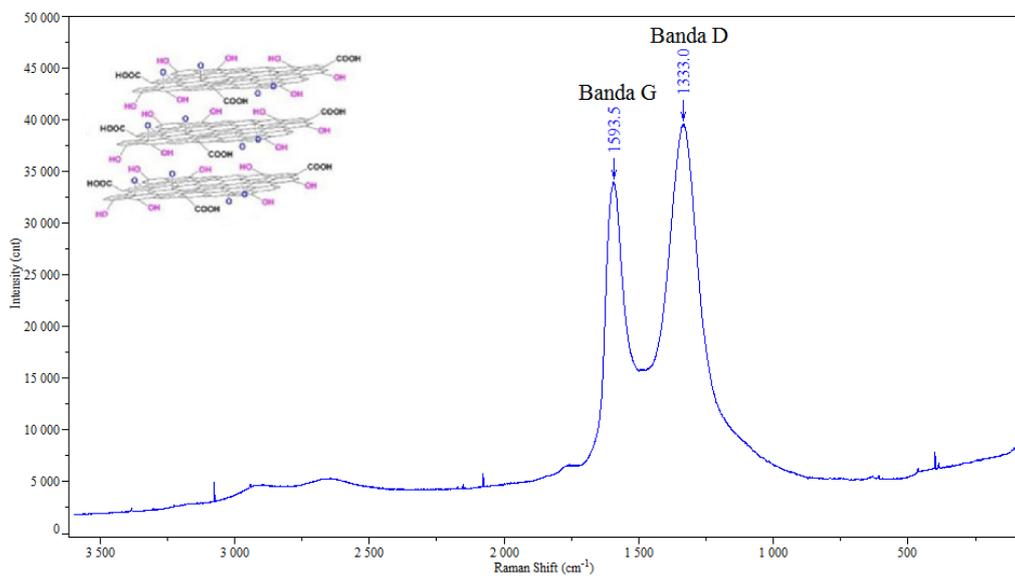
Figura 9 – Espectro Raman da amostra D.



### 3.4.4 Amostra E

Para obtenção dos espectros Raman da amostra E, óxido de grafite em pó, foi utilizada a mesma técnica utilizada para amostra D. Um espectro Raman da amostra E está mostrado na figura 10.

Figura 10 – Espectro Raman da amostra E.

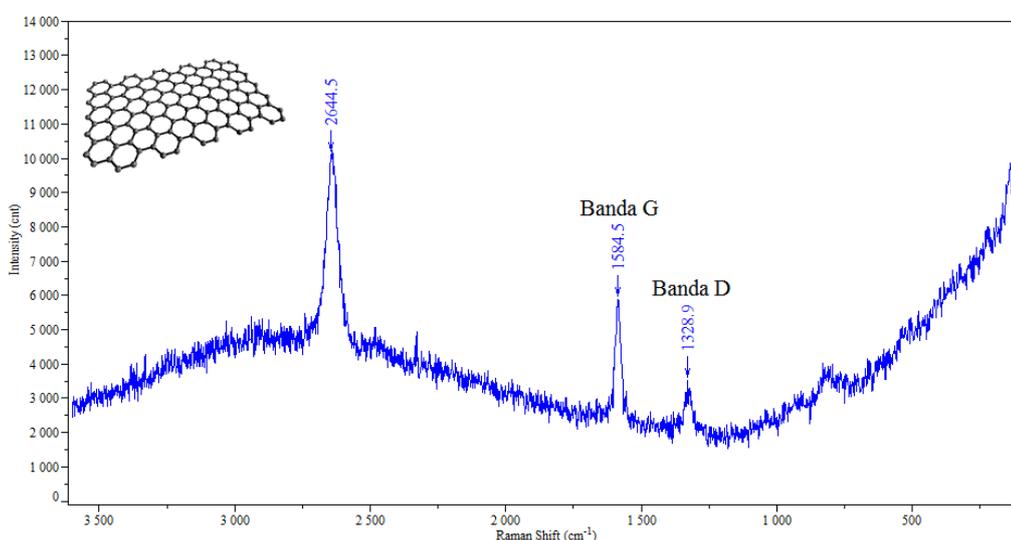


Os espectros Raman da Amostra E foram obtidos com uso da objetiva de 100x, tempo de aquisição de 200 s, quatro acumulações e potência do laser, com uso filtro de densidade, de 0,5 mW. Os deslocamentos Raman das duas bandas principais que aparecem nos espectros da amostra E são referentes aos tipos de ligação e geometria dos carbonos presentes na estrutura, semelhantemente aos dos espectros de grafite. A banda próxima de  $1590\text{ cm}^{-1}$  refere-se a banda G e a banda próxima a  $1330\text{ cm}^{-1}$  refere-se a banda D. Um aumento na largura das bandas pode indicar uma maior desordem da estrutura devido à presença de oxigênios e também um maior número de movimentos roto-vibracionais na estrutura.

### 3.4.5 Amostra F

Para obtenção dos espectros Raman da amostra F, grafeno depositado sobre cobre, o pedaço de cobre com área de aproximadamente  $1\text{ cm}^2$  contendo a camada de grafeno foi colocado sobre a placa de vidro e introduzida no microscópio. Um espectro Raman da amostra F está mostrado na figura 11.

Figura 11 – Espectro Raman da amostra F.



Os espectros Raman da amostra F foram obtidos com uso da objetiva de 100x, tempo de aquisição de 100 s, quatro acumulações e potência do laser, com uso filtro de densidade, de 1 mW. Nota-se que o espectro apresenta bastante ruídos. Além dos deslocamentos Raman das bandas G, próximo de  $1580\text{ cm}^{-1}$ , e D, próximo a  $1330\text{ cm}^{-1}$ , semelhantes às presentes no espectro Raman do grafite, apresenta também como na amostra D uma banda mais estreita e

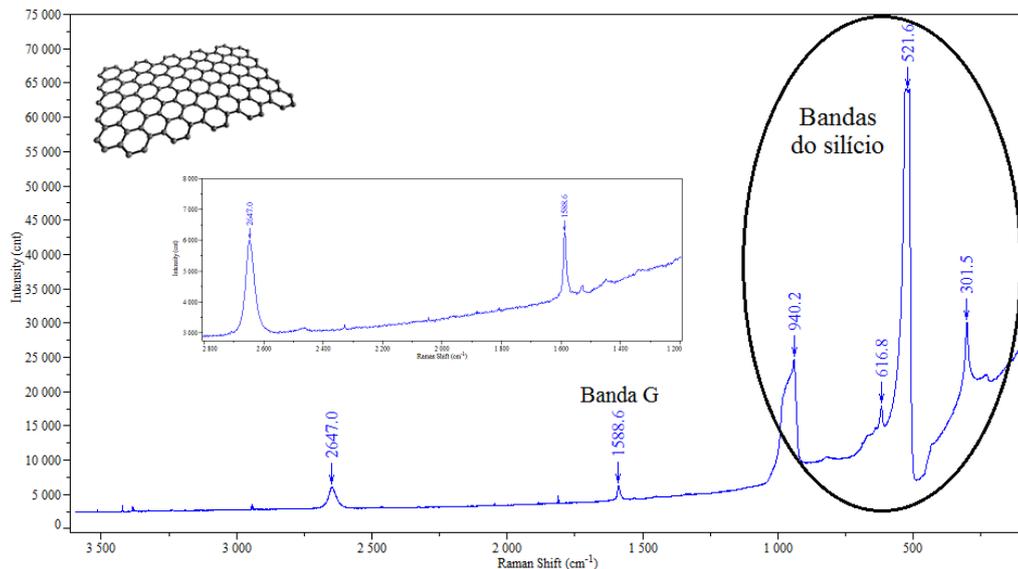
mais intensa próxima a  $2700\text{ cm}^{-1}$  característica de grafeno que também está relacionada com uma estrutura mais organizada e vibrações da rede no plano, carbonos com hibridização  $sp^2$ .

### 3.4.6 Amostra G

Para obtenção dos espectros Raman da amostra G, amostra de grafeno depositada sobre de silício, foi utilizada a mesma técnica de introdução da amostra F. O pedaço de silício com área de aproximadamente  $1\text{ cm}^2$  contendo a camada de grafeno foi colocado sobre a placa de vidro e introduzida no microscópio.

Os espectros Raman da Amostra G foram obtidos com uso da objetiva de 100x, tempo de aquisição de 200 s, quatro acumulações e potência do laser, com uso filtro de densidade, de 1 mW. Um espectro Raman da amostra G, com ampliação da faixa de  $2800$  a  $1400\text{ cm}^{-1}$ , está mostrado na figura 12. Como no espectro Raman da amostra F estão presentes os deslocamentos Raman das bandas G, próximo de  $1580\text{ cm}^{-1}$ , D, próximo a  $1330\text{ cm}^{-1}$ , 2D, próximo a  $2700\text{ cm}^{-1}$  característico de grafeno, além das bandas referentes ao silício, muito intensas em relação ao sinal Raman do grafeno.

Figura 12 – Espectro Raman da amostra G.



#### **4 CONSIDERAÇÕES FINAIS**

De maneira geral pode-se concluir deste trabalho que o conhecimento das teorias envolvidas na espectroscopia Raman, das características e métodos de preparação de amostras, parâmetros de aquisição de espectros, o funcionamento, a operação, a calibração e a manutenção dos equipamentos utilizados e um longo tempo de experiência prática na execução dos procedimentos são fundamentais para análise de materiais por espectroscopia Raman.

Os espectros obtidos tanto para o padrão de silício como para amostra padrão de poliestireno mostram que o espectrômetro LabRam se encontra bem calibrado.

A forma de preparação das amostras analisadas e os parâmetros utilizados na aquisição dos espectros, de maneira geral, resultaram em espectros Raman de boa qualidade que facilitou a interpretação dos mesmos.

Uma vez que o LaPol já é reconhecido junto à Rede Metrológica do Rio Grande do Sul desde o ano de 2007 conforme ABNT NBR ISO/IEC 17025 em ensaios espectroscópicos no infravermelho e os ensaios de espectroscopia Raman são realizados no mesmo local, é de vital importância manter a organização do laboratório de tal forma a continuar produzindo resultados com qualidade e credibilidade, podendo no futuro tornar-se também um ensaio reconhecido por entidade certificadora.

## 5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. SALA, O. **Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho**. São Paulo: Unesp, 1996.
2. DRAGO, R. S. **Physical Methods in Chemistry**. 2nd edition. Saunders College Publishing:, 1992.
3. RAMAN, C. V.; KRISHNAN, K. S. A New Type of Secondary Radiation. **Nature**, v. 121, p. 501-502, 1928.
4. PIMENTA, M. A. Memória: A luz do século 20. **Ciência Hoje**, n. 269, p. 75-77, 2010.
5. FERRARO, J. R. et al. **Introductory Raman Spectroscopy**, 2nd edition, Academic Press, 2003.
6. FREEMAN, S. K. **Applications of Laser Raman Spectroscopy**, 1974.
7. NAKAMOTO, K. **Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds**, third edition. John Wiley & Sons Inc., 1978.
8. HORIBA JOBIN YVON. **LabRam User Manual**.
9. Associação Brasileira de Normas Técnicas. **ABNT NBR ISO 9000: Sistemas de gestão da qualidade - Fundamentos e vocabulário**, Rio de Janeiro, 2005.
10. Associação Brasileira de Normas Técnicas. **ABNT NBR ISO 9001: Sistema de gestão da qualidade - Requisitos**, Rio de Janeiro, 2008.
11. HAACK, M. S. **Análise de materiais por espectroscopia no infravermelho dentro do sistema de gestão de qualidade conforme ABNT NBR ISO/IEC 17025**. UFRGS. Porto Alegre, 2010.
12. Associação Brasileira de Normas Técnicas. **ABNT NBR ISO/IEC 17025: Requisitos gerais para a competência de laboratórios de ensaio e calibração**, Rio de Janeiro, 2005.
13. American Society for Testing and Materials. Disponível em: <http://www.astm.org>.
14. HODKIEWICZ, J. Characterizing Carbon Materials with Raman Spectroscopy, **Thermo Fisher Scientific**, Madison, WI, USA. Application Note: 51901.

15. FERREIRA, E. H. M. **Uso da espectroscopia Raman na metrologia de materiais**, 6° Congresso Brasileiro de Metrologia, 2011.
16. FERRARI, A. C. . E. A. Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers. **Phys. Rev. Lett.**, v. 97, 187401, 2006.
17. American Society for Testing and Materials. **ASTM E1840: Standard Guide for Raman Shift Standards for Spectrometer Calibration**, West Conshohocken, PA, 2007.