

## CARACTERIZAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA RAMAN DE OCORRÊNCIAS DE GRAFITA NA FAIXA RIBEIRA, SP

JOÃO FELIPE CAMPANARO<sup>1</sup>; VITOR MATEUS LOPES VARGAS<sup>2</sup>;  
VITER MAGALHÃES PINTO<sup>3</sup>; AUGUSTO NOBRE GONÇALVES<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal de Pelotas – joaofelipecampanaro@hotmail.com

<sup>2</sup>Universidade Federal de Pelotas – vitormateuslv@hotmail.com

<sup>3</sup>Universidade Federal de Pelotas - viter.pinto@gmail.com

<sup>4</sup>Universidade Federal de Santa Maria – augusto.nobre@ufsm.br

### 1. INTRODUÇÃO

A grafita é um minério com uso registrado desde a pré-história e vem ganhando notoriedade desde as recentes descobertas de suas propriedades bidimensionais. Segundo NOBRE, MARTINEZ & FLORENCIO (2020), ela integra a lista de minerais estratégicos para o futuro e é aliada da Economia Circular, que visa o aumento de vida útil de produtos, melhor aproveitamento de recursos e redução da geração de resíduos.

Existem três tipos de depósitos de grafita: *flake*, localizados ao longo de charneira de dobras, em zonas irregulares e de metamorfismo de contato; veio, desenvolvidos em veios e no preenchimento de fraturas; e amorfo, associados à *hornfels* e zonas de metamorfismo de baixo grau em rochas carbonosas (SOUZA & MATOS, 2020; USGS, ROBINSON, JR.; HAMMARSTROM; DONALD, 2017).

Suas aplicações na indústria são variadas, sendo utilizada na fabricação de aço, lonas de freio, refratários, assim como também em baterias, lubrificantes para altas temperaturas, materiais de fundição e escovas para motores elétricos (USGS, ROBINSON, JR.; HAMMARSTROM; DONALD, 2017).

Konstantin Novoselov, Andre Geim e seus colaboradores utilizaram a grafita para produzir grafeno de forma natural, através da técnica de microclivagem mecânica, que possibilita isolar camadas bidimensionais por fricção (NOVOSELOV *et al.*, 2004). Este feito deu aos físicos o Prêmio Nobel de Física em 2010, e revolucionou a área de estudo dos nanomateriais (GEIM & NOVOSELOV, 2010).

O grafeno corresponde à monocamada de carbono arranjado em forma hexagonal unidos exclusivamente por ligações covalentes (GEIM, 2007). Ele se diferencia da grafita pela mudança nas ligações químicas presentes em sua estrutura cristalina. A grafita possui, além de ligações covalentes, forças van der Waals (BONNISSEL, 2001), o que possibilita ‘fatiar’ a grafita para produzir grafeno.

Estudos recentes avaliam a disponibilidade de grafeno natural em zonas específicas de mineralizações. NOBRE *et al.*, (2020) relaciona a disponibilidade de nanoplaquetas de grafeno natural com zonas de cisalhamento, considerando que o contexto geológico propicia a microclivagem mecânica e consequente esfoliação da grafita. Posto isto, é viável a realização de estudos de prospecção de grafeno mineral, com foco na verificação da disponibilidade (gênese e estabilização) de ocorrência natural, assim como a viabilidade de beneficiamento da grafitas finas para produção de grafeno, o que diminuiria o custo geralmente empregado na fabricação de grafeno sintético.

Segundo FERRARI (2006), a espectrometria Raman é capaz de capturar a estrutura eletrônica do grafeno, pois reflete variações nas bandas de elétrons, caracterizando a abundância e a qualidade das ligações químicas.

Como produto da espectrometria Raman, são gerados diagramas que podem expressar as seguintes bandas do sistema grafita-grafeno: D (1200 a 1400  $\text{cm}^{-1}$ ) - representa os defeitos nos planos de ligações covalentes; G (1500 a 1600  $\text{cm}^{-1}$ ) - abundância de ligações van der Waals; D' (aproximadamente 1620  $\text{cm}^{-1}$ ) - defeitos nas ligações de van der Waals; e G' (aproximadamente 2700  $\text{cm}^{-1}$ ) - abundância de ligações covalentes.

Este trabalho objetiva interpretar dados obtidos por meio de espectrometria Raman, oriundos de três amostras de grafita das cidades de Juquiá e Miracatu, localizadas na região sul do estado de São Paulo. Os resultados aqui expostos integram o trabalho de conclusão de curso de João Felipe Campanaro, que aborda a caracterização tecnológica de grafita dos municípios paulistas de Juquiá, Miracatu, Eldorado e Três Barras, todos inseridos no contexto do orógeno Ribeira.

A área de estudo compreende geologicamente à Faixa Ribeira, faixa móvel que se localiza ao Sul do Cráton São Francisco e corresponde a um orógeno acrescionário colisional da Província Mantiqueira (Sousa, 1999). TROMPETTE *et al.*, (1993) caracteriza a Faixa Ribeira como resultado da colisão entre a mega placa Gondwana e a porção sul-sudoeste do Congo-São Francisco. Este cenário de amalgamação, além de produzir intenso metamorfismo, favorece a formação de zonas de cisalhamento, porções onde são encontradas ocorrências de grafita.

O orógeno em questão é formado por cinco terrenos: Ocidental, Oriental, Paraíba do sul, Embu, amalgamados a cerca de 580 Ma; e o terreno Cabo Frio, amalgamado posteriormente, cerca de 520 Ma (HEILBRON *et al.*, 2004). Os terrenos sofrem efeitos de zonas de cisalhamento, assim como de falhas de empurrão e a vergência das camadas crustais ocorre em direção às margens do Cráton São Francisco.

## 2. METODOLOGIA

O presente estudo foi desenvolvido por meio da interpretação de dados de espectrometria Raman, obedecendo a metodologia de FERRARI (2006) e FERRARI (2007).

Os dados foram importados para o *software* WITec Project 5.1, que gerencia a aquisição de dados provenientes de microscópios WITec. Foi empregado laser de comprimento de onda 633 nm, com 30 acumulações realizadas ao passo de 3 segundos. A técnica possibilita caracterizar qualitativamente e quantitativamente as ligações químicas (covalente e van der Waals) presentes na estrutura cristalina da grafita. Foram selecionadas duas amostras de Miracatu e uma amostra de Juquiá para a interpretação.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A partir da interpretação dos diagramas, foi possível caracterizar as amostras quanto às ligações químicas. A Figura 1A, referente a amostra 045 de Miracatu apresenta as bandas D e G' com intensidades semelhantes, e a banda G, elevada intensidade, o que indica que as ligações covalentes possuem defeitos relevantes e as ligações de van der Waals são abundantes e apresentam relativamente poucos defeitos. Já a Figura 1B, referente a amostra 060 também

de Miracatu, expressa as bandas D, G e D' de intensidade reduzida, com extrema suavidade, porém com a banda G' de grande proeminência, o que indica um retículo cristalino formado por quase uma totalidade de ligações covalentes, cenário que não favorece formação de grafenos naturais, assim como o beneficiamento da grafita para produzi-lo.

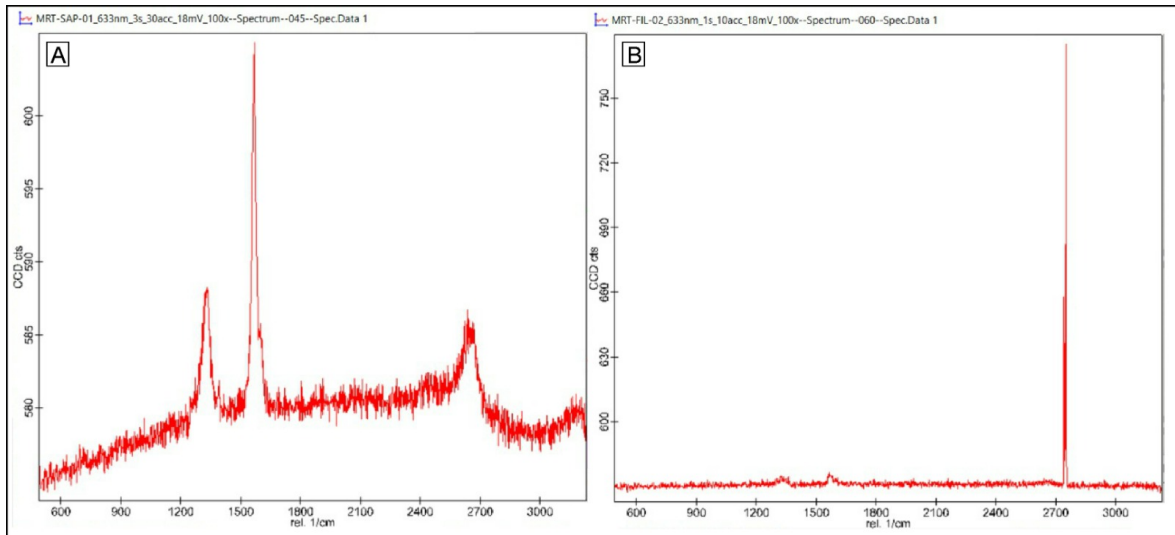


Figura 1: espectrometria Raman aplicada nas amostras do município de Miracatu. A- amostra 045; B- amostra 060. do município de Miracatu. *Software WITec Project 5.1.*

Na Figura 2, a banda D aparece menos pronunciada que G', ao passo que G se apresenta como a mais intensa do espectro, indicando que apesar de caracterizar camadas mais espessas de grafita, o sistema cristalino favorece o beneficiamento do minério para produção de grafeno.

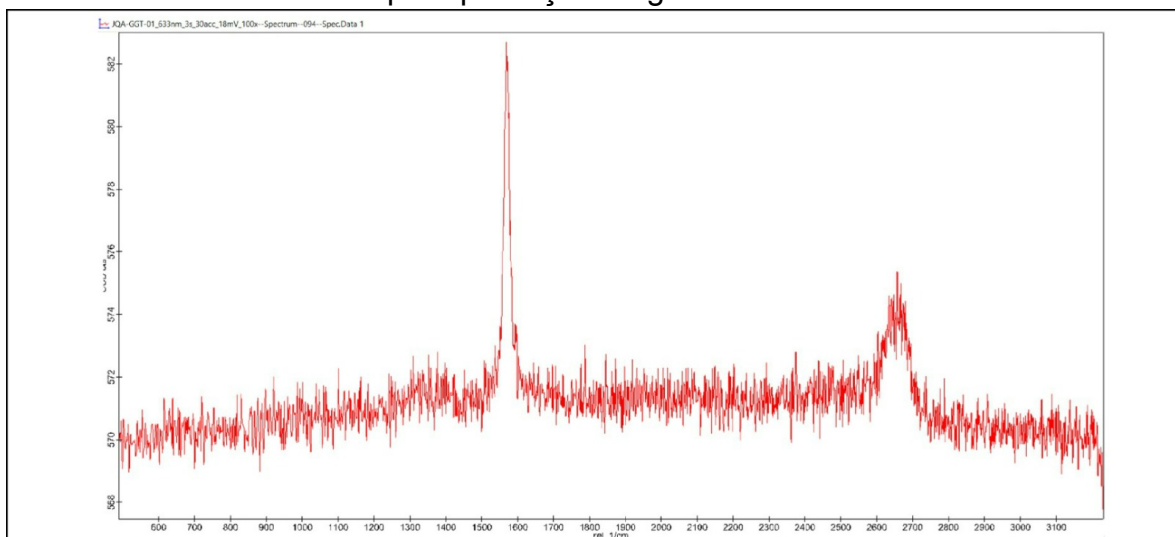


Figura 3: espectrometria Raman aplicada na amostra 094, do município de Juquiá. *Software WITec Project 5.1.*

#### 4. CONCLUSÕES

Através da interpretação dos diagramas foi possível caracterizar a estrutura cristalina das grafitas associadas a depósitos do tipo amorfo localizadas em Miracatu e Juquiá, inseridas na Faixa Ribeira no estado de SP, sob a perspectiva de aplicação na área de minerais bidimensionais.

Foi possível concluir que as ocorrências de grafita localizadas no estado de São Paulo não possuem homogeneidade entre os depósitos, mesmo estes pertencendo a mesma mineralização. Até o momento, as ocorrências não demonstraram potencialidade econômica para minérios tradicionais de grafita, entretanto, os estudos propostos visam analisar o seu potencial para a indústria nanotecnológica, um novo foco de aplicação do recurso mineral, voltado a obtenção de grafenos naturais ou de beneficiamento de grafitas finas para produção de grafeno. Nesse contexto, observa-se que há potencial e, desta forma, novos estudos precisam ser realizados para comprovar esse potencial.

## 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BONNISSEL, M.; LUO, L.; TONDEUR, D. Compacted exfoliated natural graphite as heat conduction medium. **Carbon**, v. 39, n. 14, p. 2151-2161, 2001.

FERRARI, A. C. *et al.* Raman spectrum of graphene and graphene layers. **Physical review letters**, v. 97, n. 18, p. 187401, 2006.

FERRARI, A. C. Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. **Solid state communications**, v. 143, n. 1-2, p. 47-57, 2007.

GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. The rise of Graphene. **Nanoscience and Technology**, Monash University. v.6, p. 183-191, março, 2007.

GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. The rise of graphene. **Nanoscience and technology: a collection of reviews from nature journals**, p. 11-19. 2010.

HEILBRON, Monica *et al.* Província mantiqueira. **Geologia do continente sul-americano: evolução da obra de Fernando Flávio Marques de Almeida**, p. 203-235, 2004.

NOBRE, A. G. *et al.* A ação de zonas de cisalhamento na disponibilização natural de nanoplaquetas de grafita: o exemplo dos metadolomitos do Grupo Itaiacoca e dos xistos do Grupo Dom Silvério. **Brazilian Journal of Animal and Environmental Research**, v. 3, n. 4, p. 3108-3118, 2020.

NOBRE, A. G.; MARTÍNEZ, José Armando Espinosa; FLORÊNCIO, Odila. Mineral nanotechnology in circular economy. In: **Brazilian Technology Symposium**. Cham: Springer International Publishing, 2020. p. 220-226.

NOVOSELOV, K. S. *et al.* Electric field effect in atomically thin carbon films. **Science**, v. 306, n. 5696, p. 666-669, 2004.

SCHULZ, Klaus J. (Ed.). **Critical mineral resources of the United States: economic and environmental geology and prospects for future supply**. Geological Survey, 2017.

SOUSA, M. J.; MATOS, D. R. :Projeto Avaliação do Potencial da Grafita no Brasil: Fase 1. Informes de recursos. 5 ed. CPRM. São Paulo, 2020.