



Análise de rochas aflorantes em brita utilizando espectroscopia Raman portátil: Um estudo comparativo

Dalva A. L. Almeida¹(PG), Gabriela P. Oliveira¹(PG), Rafael de Oliveira¹(PG), Linus P. F. Peixoto¹(PG), Lenize F. Maia¹(PG), Julliana F. Alves¹(PG), Paulo H. Toledo¹(PG), Bernardo T. Freitas³(PQ), Gabriel Barberes²(PQ), Antonio C. Sant'Ana¹(PQ), Celly M. S. Izumi¹(PQ), Gustavo F. S. Andrade¹(PQ), Delano M. Ibanez²(PQ), Luiz Fernando C. de Oliveira¹(PQ)

¹ Núcleo de Espectroscopia e Estrutura Molecular (NEEM), Centro de Estudos de Materiais (CEM), Departamento de Química, Universidade Federal de Juiz de Fora, R. José Lourenço Kelmer s/n, Martelos, Juiz de Fora, MG, Brazil, CEP 36036-900: dalva.dri@gmail.com

² Centro de Pesquisas, Desenvolvimento e Inovação Leopoldo Américo Miguez de Mello (CENPES), Petrobras, Av. Horácio de Macedo, 950, Ilha do Fundão, Rio de Janeiro, RJ, Brazil, CEP: 21941-915.

³ Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Rua Carlos Gomes, 250, Cidade Universitária, Campinas, SP, Brazil, CEP: 13083-855..

RESUMO

A espectroscopia Raman é uma ferramenta espectroscópica versátil e não destrutiva, para a identificação *in situ* de compostos orgânicos e inorgânicos em rochas, minerais dentre outros. Avanços tecnológicos produziram espectrômetros Raman miniaturizados e portáteis, permitindo análises diretas em campo, mesmo em condições desafiadoras ou em amostras que não podem ser removidas. Essa portabilidade é vital para a análise *in situ* de matéria orgânica (MO) em rochas reservatório não convencionais. Neste trabalho foi realizado um estudo comparativo entre dois espectrômetros; um Raman portátil e outro de alta resolução acoplado a um microscópio. Os resultados mostraram que as bandas mais intensas são observadas em ambos os equipamentos, como as bandas D e G, que indicam a presença de MO e minerais como apatita. Apesar da menor resolução espectral, o equipamento portátil é uma ferramenta útil para análises em ambientes restritos, devido à sua capacidade de identificar as principais bandas de uma determinada substância.

Palavras-chave: Espectroscopia Raman, Sedimentologia, Rochas aflorantes.

Introdução

Nos últimos anos, os avanços tecnológicos levaram ao surgimento de espectrômetros Raman parcialmente e totalmente portáteis, que permitem a análise de amostras diretamente *in situ* no campo, ao ar livre e em afloramentos terrestres (1-2). Além disso, é um recurso bastante viável para caracterização de amostras que estão em condições desafiadoras, especialmente com relação ao tamanho e a processabilidade, gerando novas possibilidades para análises espectroscópicas *in situ* nas áreas de mineralogia e geologia (3).

No entanto, a maioria dos instrumentos Raman portáteis utilizam lasers de diodo infravermelho, o que dificulta a caracterização de alguns minerais verdes e/ou marrons, devido ao forte fundo de emissão de fluorescência que pode mascarar as bandas Raman características desses materiais (4). De acordo com a Literatura, esses problemas também são comuns em equipamentos Raman de alta resolução que utilizam um laser de comprimento de onda vermelho, (tipicamente 633 nm ou 785 nm) como fonte de excitação. Deste modo, apesar de algumas limitações dos instrumentos Raman miniaturizados e portáteis, foi demonstrado que são capazes de fazer a detecção de minerais em condições de campo com boa resolução espectral, na qual as principais bandas presentes no material que está sendo analisado são bem evidenciadas (2). Portanto, esses

instrumentos representam uma ferramenta ideal para áreas químicas ou de geociências, possibilitando as aplicações da técnica espectroscópica Raman em ambientes externos.

Nesse trabalho foram estudadas amostras de rochas sedimentares aflorantes das formações Bocaina (dolomito com fosforito,) e Tamengo (calcário), coletadas no Mato Grosso do Sul, Brasil. Foi feita uma análise comparativa entre um espectrômetro Raman portátil e de alta resolução acoplado ao microscópio, com o propósito de avaliar em termos de resolução espectral as caracterizações mineralógicas e de MO presentes nessas rochas.

Experimental

Metodologia.

Os dados foram adquiridos por dois equipamentos Raman: o espectrômetro dispersivo acoplado ao microscópio da HORIBA, modelo LabRAM Odyssey; e o espectrômetro compacto e portátil Antoon Paar model Core 5001, conectado por um cabo de fibra ótica de 1,5 m, cuja ponteira do feixe de laser possui um diâmetro de aproximadamente 500 μm . No equipamento convencional acoplado ao microscópio, foi mapeado uma área da amostra de rocha de



rocha de 500 μm em diâmetro, com 69 pontos selecionados com espaçamento de 60 μm entre eles, que equivale a área abrangente pelo laser no equipamento portátil. Os espectros foram adquiridos na faixa de 100 a 1800 cm^{-1} , utilizando a grade 600 gr/mm com resolução espectral aproximada de 0,830 cm^{-1} , na linha de excitação 785 nm, com lente objetiva de magnificação de 5 $\times$ (AN=0,10), potência de 50 % (13,5 mW); e 30 s de acumulação.

Para as análises comparativas entre os equipamentos, no espectrômetro compacto e portátil, os espectros foram obtidos na linha de excitação de 785 nm, com potência de 25 mW e tempo de integração variável de 75 s, com resolução espectral de aproximadamente 6-9 cm^{-1} .

Resultados e Discussão

Inicialmente foi realizada a análise das amostras de rocha aflorante da formação Tamengo (24-LAG-02) e da formação Bocaina, (22FR(B)) no equipamento micro Raman com linha laser 785 nm. A Figura 1 (A-B) mostra a mesma região da rocha sendo analisada pelos dois equipamentos, onde o diâmetro do spot do laser correspondente a aproximadamente 500 μm . O espectro dessa região obtido com o espectrômetro portátil está apresentado na Figura 1(C), no qual é possível observar as bandas G e D, assim como no que foi adquirido no equipamento Raman de alta resolução acoplado ao microscópio (Figura 1 (D)). Cabe ressaltar que a região da banda G é mais intensa, como pode ser notado pela predominância de cores quentes (laranja e vermelho) no mapeamento Raman (Figura 2(E)). No entanto, ambos os equipamentos apresentaram perfis espectrais similares para esse conjunto de amostras. Apesar da menor resolução do equipamento portátil, as principais bandas foram identificadas. Além disso, verificou-se que diferentes faces das rochas apresentaram o mesmo perfil espectral, indicando a prevalência da MO em todas as regiões analisadas. Por outro lado, para a amostra 22 FR(B), além das bandas características referente à presença de matéria orgânica, como as bandas D e G, outras bandas intermediárias foram bastante evidentes, como 1220 cm^{-1} que é atribuído aos modos de estiramento e flexão de frações CH em espécies orgânicas e impurezas inorgânicas e orgânicas, como mostra a Figura 2 (C-D). Em contraste, no espectro coletado com o espectrômetro portátil, embora as análises tenham sido realizadas na mesma região e em uma área de amostra equivalente à analisada com o espectrômetro de alta resolução, a banda em 1520 cm^{-1} apresentou menor resolução e a banda em 1062 cm^{-1} ficou menos evidente, como mostrado na Figura 2 (C). Além do mais, essa amostra de rocha 22 FB(B), pertencente a formação Bocaina, apresentou uma distribuição mais heterogênea quando comparada à observada para a amostra da formação 24-Lag-02 da formação Tamengo, como pode ser observado no mapeamento Raman (Figura 2 (E-F)). Sendo que a banda em 965 cm^{-1} , referente à presença de apatita, também ficou menos pronunciada no espectrômetro portátil. Apesar de algumas limitações, é notável que o equipamento portátil é uma ferramenta extremamente útil para análises em ambientes restritos devido à sua capacidade de identificar as principais bandas de uma determinada substância.

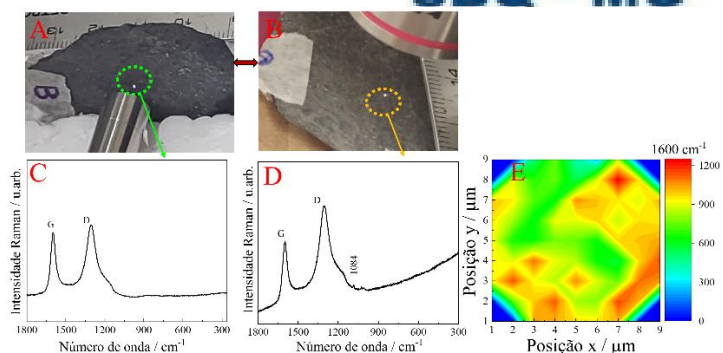


Figura 1. Imagens da amostra de rocha 24-LAG-02 (A-B), espectro adquirido no Raman portátil (C) Espectro Raman médio obtido espectro de alta resolução acoplado ao microscópio (D), Mapeamento Raman banda G (E).

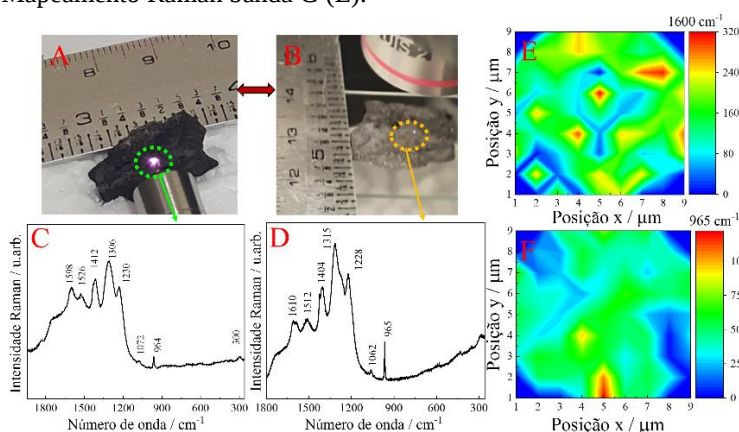


Figura 2. Imagens da amostra de rocha 22-FR(B) (A-B), espectro adquirido no Raman portátil (C) Espectro Raman médio obtido espectro de alta resolução acoplado ao microscópio (D), Mapeamento Raman banda G (E) e banda 965 cm^{-1} (F).

Conclusões

Neste trabalho foi estudado a aplicabilidade da técnica de espectroscopia Raman para identificação de matéria orgânica e componentes minerais presentes em amostras de rochas aflorantes das formações Tamengo e Bocaina. As análises comparativas utilizando um espectrômetro dispersivo Raman de alta resolução, acoplado a um microscópio e um equipamento compacto portátil, mostraram uma boa correlação em termos de identificação das bandas referentes aos principais componentes presentes nas rochas. Apesar de suas limitações em termos de resolução espectral, o espectrômetro Raman portátil demonstrou ser uma opção bastante viável e útil para análise de amostras de rochas sedimentares, em brita, pois as principais bandas foram identificadas, comprovando ser uma técnica bastante promissora na área da geologia.

Agradecimentos

CAPES, CNPq e PETROBRAS.

Referências

1. F. Košek et al., J. Raman Spectrosc. **2020**, 48, 1583–1589.
2. P. Vandenabeele; H. G. M. Edwards; J. Jehlička, Chem. Soc. Rev. **2014**, 43, 2628–2649.
3. J. Jehlička; H. G. M. Edwards, Org. Geochem. **2008**, 39, 371–386.
4. J. Jehlička; A. Culka; F. Košek, J. Raman Spectrosc. **2017**, 48 1583–1589.