

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE QUÍMICA

DANIELA KERN SECCHI

**RESOLUÇÃO MULTIVARIADA DE CURVAS EM ESPECTROSCOPIA  
RAMAN PARA CARACTERIZAÇÃO DE MINERAIS EM  
EXPERIMENTOS PETROLÓGICOS**

Porto Alegre, 2024

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE QUÍMICA

DANIELA KERN SECCHI

**RESOLUÇÃO MULTIVARIADA DE CURVAS EM ESPECTROSCOPIA RAMAN  
PARA CARACTERIZAÇÃO DE MINERAIS EM EXPERIMENTOS PETROLÓGICOS**

Trabalho de conclusão de curso apresentado junto à atividade de ensino “Trabalho de Conclusão de Curso – QUI” do Curso de Bacharelado em Química, como requisito parcial para a obtenção do grau de Químico.

Prof. Dr. Adriano de Araújo Gomes  
Orientador

Prof. Dr. Rommulo Vieira Conceição  
Coorientador

Porto Alegre, 2024

### CIP - Catalogação na Publicação

Secchi, Daniela Kern

Resolução multivariada de curvas em espectroscopia Raman para caracterização de minerais em experimentos petrológicos / Daniela Kern Secchi. -- 2024.

38 f.

Orientador: Adriano de Araújo Gomes.

Coorientador: Rommulo Vieira Conceição.

Trabalho de conclusão de curso (Graduação) --  
Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto  
de Química, Bacharelado em Química, Porto Alegre,  
BR-RS, 2024.

1. MCR. 2. PCA. 3. quimiometria. 4. espectroscopia  
Raman. 5. mineralogia. I. Gomes, Adriano de Araújo,  
orient. II. Conceição, Rommulo Vieira, coorient. III.  
Titulo.

## **FOLHA DE APROVAÇÃO**

Daniela Kern Secchi

### **Resolução multivariada de curvas em espectroscopia Raman para caracterização de minerais em experimentos petrológicos**

Trabalho de Conclusão de Curso  
apresentado como requisito parcial à  
obtenção do título de bacharel em Química  
do Instituto de Química da Universidade  
Federal do Rio Grande do Sul.

Orientador: Dr. Adriano de Araújo Gomes

Coorientador: Dr. Rommulo Vieira Conceição

**Aprovada em:** Porto Alegre, 08 de agosto de 2024.

BANCA EXAMINADORA:

---

Doutor Adriano de Araújo Gomes

Universidade Federal do Rio Grande do Sul

---

Doutor Rommulo Vieira Conceição

Universidade Federal do Rio Grande do Sul

---

Doutor Marco Flores Ferrão

Universidade Federal do Rio Grande do Sul

---

Doutora Morgana Bazzan Dessuy

Universidade Federal do Rio Grande do Sul

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a Deus pelas minhas capacidades físicas, mentais e emocionais para a realização da graduação.

Ao meu marido, Francisco Duarte Secchi, pelo apoio, consolo, carinho e confiança que sempre depositou em mim, seus incentivos e seu exemplo me ajudaram a ser uma estudante melhor e a atingir meus objetivos.

Ao meus pais, Denise Dornelles Kern e Júlio César Kern, pelo suporte emocional e financeiro e pelos incentivos em prol da minha educação, também agradeço minhas irmãs Melissa Dornelles Kern D'Souza e Luciana Dornelles Kern pelo carinho e apoio em todos os momentos.

Um agradecimento especial a Caroline Dornelles Kern Tolotti, que além de irmã, foi minha companheira e doutoranda e possibilitou a realização desse trabalho. Seu exemplo, incentivo e parceria foram fundamentais.

À Luísa Caon, uma amiga e colega que passou muitas tardes realizando as análises de Raman comigo e muitas mais ajudando na interpretação dos mesmos, sua companhia deixou esse trabalho mais leve e mais divertido.

Ao professor Dr. Silvio Luiz Souza Cunha por ter auxiliado nas análises de Raman e compartilhado seu conhecimento comigo.

Ao meu orientador Dr. Adriano de Araújo Gomes e co-orientador Dr. Rommulo Vieira Conceição por terem compartilhado seu conhecimento, me ajudado a explorar suas áreas de pesquisa e possibilitado a realização desse trabalho.

E finalmente, a UFRGS e ao Instituto de Química que me proporcionaram um ensino de qualidade e as ferramentas necessárias para meu desenvolvimento acadêmico.

## RESUMO

Esse trabalho descreve uma análise de espectros Raman usando ferramentas quimiométricas como análise por componentes principais e resolução multivariada de curvas em experimentos petrológicos. Diversos fenômenos comprovam a heterogeneidade do manto superior e foi escolhida uma abordagem experimental com o intuito de aprofundar a compreensão desses fenômenos. Análises de microRaman apresentam grande vantagem nesse tipo de investigação, pois geram análises pontuais, onde o aparelho Raman é acoplado a um microscópio, possibilitando a caracterização química e estrutural de fases minerais em áreas muito pequenas, além de ser uma técnica rápida, não destrutiva e que exige pouco preparo da amostra. Porém, os dados gerados na espectroscopia Raman, podem ser complexos e numerosos, sendo necessário instrumentos para sua interpretação. A utilização do método análise por componentes principais permitiu estimar a quantidade de minerais presente na amostra e agrupou espectros semelhantes, mas apenas com o método de resolução multivariado de curvas foi possível separar os espectros dos minerais puros e mensurar a concentração relativa dos minerais em cada análise. A resolução multivariada de curvas evidenciou as diferenças entre as fases: piropo, diopsídio, olivina e flogopita, permitindo analisar a heterogeneidade do sistema de modo satisfatório.

**Palavras-chave:** MCR; PCA; quimiometria; espectroscopia Raman; petrologia experimental; mineralogia.

## ABSTRACT

This work describes an analysis of Raman spectra using chemometrics tools such as principal component analysis and multivariate curve resolution in petrological experiments. Several phenomena prove the heterogeneity of the Earth's mantle and an experimental approach was chosen to deepen the understanding of these phenomena. Micro-Raman analysis has great advantages in this type of study as it generates specific analyses where the Raman device is coupled to a microscope. This enables the chemical and structural characterization of mineral phases in very small areas and is also a fast, non-destructive technique that requires little sample preparation. However, the data generated by Raman spectroscopy can be complex and numerous, requiring instrumentation to interpret it. With the principal component analysis method, the amount of minerals present in the sample could be estimated and similar spectra were grouped together, but only with the multivariate curve resolution was it possible to separate the spectra of pure minerals and measure the relative concentration of minerals in each analysis. The multivariate curve resolution highlighted the differences between the pyrope, diopside, olivine and phlogopite phases. This allowed the heterogeneity of the system to be analysed satisfactorily.

**Keywords:** PCA; MCR; chemometrics; Raman spectroscopy; experimental petrology; mineralogy.

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

PCA Análise por componentes principais (do inglês principal component analysis)

MCR Resolução multivariada de curvas (do inglês multivariate curve resolution)

UV-Vis Ultravioleta-visível

TOF-SIMS Time of Flight – Secondary Ion Mass Spectrometry

SNV Standard normal variate

MSC Multiplicative signal correction

Di Diopsídio

Pi Piropo

OI Olivina

FI Flogopita



## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>10</b>
<b>2. OBJETIVO</b> .....	<b>13</b>
2.1 OBJETIVO GERAL .....	13
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	13
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>14</b>
3.1 PCA .....	14
3.2 MCR .....	16
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>19</b>
4.1 EXPERIMENTO PETROLÓGICO .....	19
4.1.1 PRENSA TOROIDAL .....	19
4.1.2 COMPOSIÇÃO INICIAL .....	20
4.1.3 CONFIGURAÇÕES PARA O USO DA PRENSA .....	20
4.1.4 CALIBRAÇÃO DE PRESSÃO .....	22
4.1.5 EXPERIMENTO E PREPARAÇÃO PARA ANÁLISES .....	22
4.2 ESPECTROSCOPIA RAMAN .....	23
4.3 TRATAMENTO DOS DADOS .....	23
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>25</b>
5.1 PRÉ-PROCESSAMENTO .....	25
5.2 PCA .....	26
5.3 MCR .....	27
5.4 CARACTERIZAÇÃO DOS MINERAIS .....	29
<b>6. CONCLUSÃO</b> .....	<b>36</b>
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>37</b>

## 1. INTRODUÇÃO

Existem várias evidências que comprovam a heterogeneidade geoquímica e petrológica do manto superior da terra, essas heterogeneidades se manifestam pela variedade composicional das rochas vulcânicas de fontes mantélicas, xenólitos mantélicos e os dados sísmicos que mostram diferenças nas propriedades físicas dessas rochas. Processos envolvendo fusões parciais, reações metassomáticas e subducções, provocam essa heterogeneidade no manto superior, onde a subducção é o principal transportador de elementos voláteis como água e carbono para a profundidade. Podemos explorar esses processos e buscar entendê-los melhor através de uma metodologia experimental, onde as composições de rochas mantélicas são simuladas e submetidas a altas pressões e temperaturas. As pressões e temperaturas irão depender da região mantélica que se deseja estudar. As amostras geradas com esses experimentos são pequenas, aproximadamente 2 mm de comprimento e de largura, heterogêneas, com minerais de diâmetro máximo de 10-20  $\mu\text{m}$ , o que requer técnicas analíticas precisas para uma investigação relevante.

A espectroscopia Raman é uma boa alternativa para amostras geológicas por se tratar de uma análise simples, qualitativa e rápida na identificação e diferenciação de minerais. A técnica de espectroscopia Raman pode ser melhorada quando acoplada a um microscópio, pois aumenta a sensibilidade da técnica e diminui a área de análise, possibilitando a caracterização química e estrutural de fases minerais em áreas muito pequenas. As análises pontuais ocorrem em feixes na ordem de 1  $\mu\text{m}$  de diâmetro.

O efeito Raman é um fenômeno de espalhamento de luz que ocorre com a incidência de radiação eletromagnética no material. Quando um fóton de luz visível interage com a amostra, podem ocorrer três situações (considerando que esse fóton não tenha energia suficiente para provocar uma transição eletrônica): a primeira é espalhamento elástico, onde a energia incidente é preservada, a segunda e terceira situação é um espalhamento inelástico onde a molécula irá ganhar ou perder energia, gerando espalhamentos Stokes e anti-stokes, respectivamente. No caso do espalhamento Stokes, a energia excedente é observada na forma de energia vibracional, enquanto que no espalhamento anti-Stokes a molécula possui energia

vibracional superior ao estado fundamental e essa é a energia perdida nesse fenômeno. No espalhamento Rayleigh (elástico) a energia incidente será a energia emitida, por isso não serão observados muitos picos provenientes desse fenômeno, logo as informações pertinentes se encontram nos espalhamentos Stokes e anti-Stokes.

Esse espalhamento gera a assinatura da composição química e estrutural da amostra, conhecido como *fingerprint*, pois é característico e único de cada composição. Cada pico no espectro representa a vibração ou o estiramento de uma ligação química, e podemos caracterizar um composto pelo conjunto de picos e intensidades já atribuídos a ele.

Apesar das diversas vantagens da espectroscopia Raman, os dados gerados por essa técnica podem ser complexos de serem interpretado devido ao grande número de dados e caráter multivariado. Esse caráter multivariado está presente em diversas técnicas modernas como o UV-Vis e Infravermelho, pois fornecem dados contínuos, ou seja, ocorre variação simultânea de mais de um fator. Esse problema pode ser contornado com ferramentas computacionais que simplificam, evidenciam e melhoram os sinais e resultados obtidos na análise, transformando dados em informações relevantes.

A área da química que se dedica a fornecer essas ferramentas é a quimiometria, que se baseia em conhecimentos matemáticos, estatísticos e computacionais para extrair o máximo de informações possíveis provenientes dos dados. Essa área teve origem por volta dos anos 70 e se desenvolveu pela necessidade de interpretação das análises advindas das técnicas modernas, que geram um fluxo muito maior de dados. Essa área não se concentra apenas na extração de informação química pela análise de dados, ela também abrange o planejamento e otimização de experimentos químicos, logo, sua aplicação pode poupar tempo de análise e recursos. Apesar da quimiometria ser uma área da química, ela tem aplicações em diversas áreas de pesquisa, como geociências, biologia ou neurociências que necessitam de interpretação de dados de análises químicas.

Nesse trabalho serão utilizados os métodos químiométricos análise por componente principal (PCA) e resolução multivariada de curvas (MCR) para explorar os dados obtidos com a análise.

## 2. OBJETIVO

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Caracterizar os minerais de experimentos petrológicos que simulam condições de altas pressões semelhantes aquelas do manto da terra, através da técnica de espectroscopia Raman. Utilizar ferramentas quimiométricas para extrair informação dos dados obtidos por espectroscopia Raman. Tornar conjuntos de espectros complexos em dados mais simples de serem interpretados.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Comparar os métodos PCA e MCR como ferramentas na caracterização de minerais,
- obter os espectros dos componentes puros e
- compará-los com a literatura.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

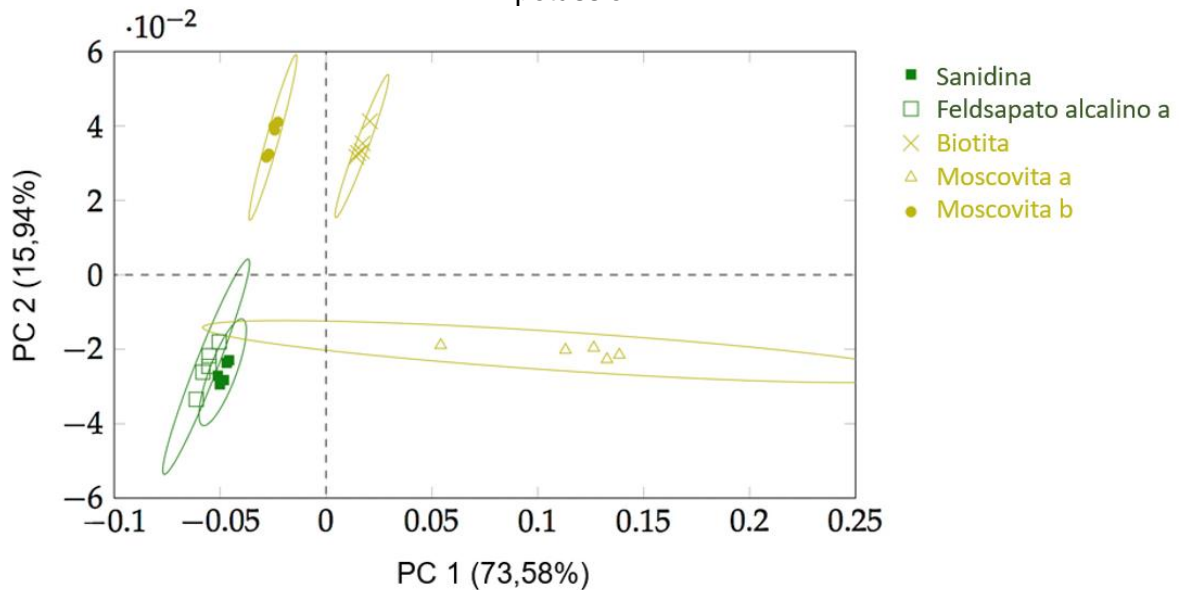
Conforme disse Beebe (1998, p. 24) “quimiometria é todo o processo no qual os dados (por exemplo, os números de uma tabela) são transformados em informações para a tomada de decisões”, portanto podem ser aplicados em diversas áreas do conhecimento. Na geologia, a aplicação de métodos quimiométricos já se mostrou uma ferramenta importante na diferenciação de minerais, quantificação da abundância de minerais, na identificação dos efeitos do tamanho de partícula, entre outras aplicações, conforme demonstrado por Anderson et al. (2011), Smith, Johnson e Adams (1985), Kalukin, Geet e Swennen (2000) e Smith, J., Smith, F. e Booksh (2018).

Neste trabalho foram explorados os métodos de análise multivariado como uma forma de auxiliar na interpretação dos dados e possibilitar a identificação correta dos minerais. Os métodos escolhidos foram a análise por componentes principais (PCA) e a resolução multivariada de curvas (MCR), que serão descritas a seguir.

#### 3.1 ANÁLISE POR COMPONENTES PRINCIPAIS (PCA)

A análise por componentes principais, ou PCA, é um método de análise de dados multivariados que combina diversas variáveis em componentes principais, tornando mais evidente as variáveis essenciais, ou seja, as que mais contribuem para a variação observada nos dados. A PCA possui propriedades que auxiliam o leitor a construir uma interpretação mais intuitiva dos dados, conforme Greenacre, et al. (2022). Essa propriedade pode ser observada nos gráficos de escores entre as PCs que tendem agrupar amostras semelhantes, a eficácia dessa separação irá depender dos dados e pode ser melhorada com um pré-processamento dos dados brutos. Isso foi demonstrado por Rinnen et al. (2015) em seu estudo usando a técnica Time of Flight – Secondary Ion Mass Spectrometry (TOF-SIMS) e PCA para a identificação de minerais, na Figura 1.

Figura 1. Gráficos de escores para um conjunto de dados de diferentes silicatos ricos em potássio.



As componentes principais são obtidas através de combinação linear das variáveis originais. Bro e Smilde (2014) explicam que os dados coletados são representados pela matriz  $\mathbf{X}$ , formada pelas  $I$  linhas e  $J$  colunas, de tamanho  $I \times J$ . A combinação das variáveis individuais de  $\mathbf{X}$  podem ser escritas como  $\mathbf{t} = p_1 \times x_1 + \dots + p_j \times x_j$ , onde  $\mathbf{t}$  é o novo vetor resultante da combinação linear, para “A” componentes principais os vetores  $\mathbf{t}$  são dispostos matricialmente em  $\mathbf{T}$ . A matriz  $\mathbf{X}$  contém toda a variação do sistema e o vetor  $\mathbf{t}$  será considerado um bom resumo dela quanto maior a porção de variação ele puder explicar. A equação 1 mostra como o modelo PCA é ajustado aos dados e uma representação gráfica é apresentada na Figura 2.

$$\mathbf{X} = \mathbf{T} \cdot \mathbf{P}^T + \mathbf{E} \quad (\text{Equação 1})$$

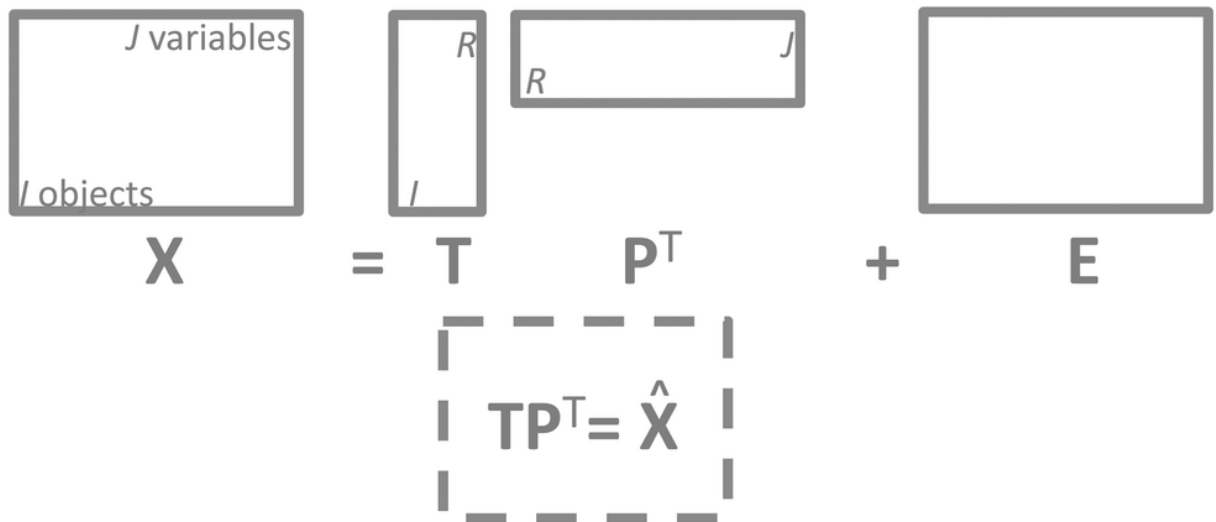
Onde,  $\mathbf{P}$  é a matriz de pesos e  $\mathbf{E}$  é a matriz de resíduos. Para calcular a porcentagem da variação explicada por uma dada PC, utiliza-se a equação 2.

$$\frac{\|\mathbf{X}_{\text{predito}}\|^2 - \|\mathbf{E}\|^2}{\|\mathbf{X}\|^2} \times 100\% \quad (\text{Equação 2})$$

Os escores refletem a relação entre os objetos, enquanto os pesos a relação entre as variáveis. Portanto, com os gráficos de escores é possível visualizar possíveis agrupamentos de objetos semelhantes, e com os gráficos de pesos é possível indicar as variáveis originais (no caso deste estudo, números de onda dos espectros Raman) importantes para definir as componentes principais. Cada componente terá uma contribuição na explicação da variação, e dessa forma é

possível simplificar a variação de um sistema com muitas variáveis nos componentes principais.

Figura 2. Estrutura do modelo PCA



Fonte: Bro e Smilde (2014)

### 3.2 RESOLUÇÃO MULTIVARIADA DE CURVAS (MCR)

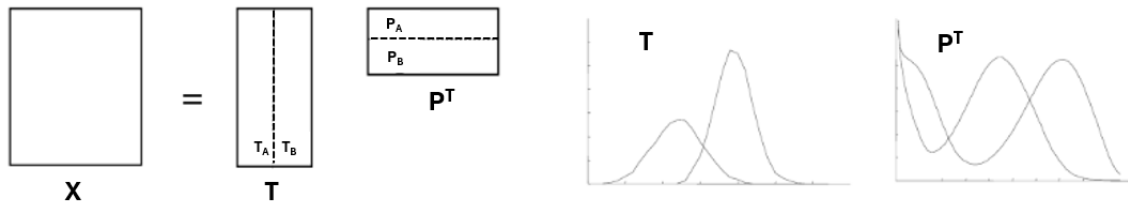
A Resolução Multivariada de Curvas é um método quimiométrico de processamento de sinais analíticos, cujo os objetivos são a separação dos sinais de diferentes componentes, a melhora da resolução e a quantificação das fontes de variação em um conjunto de dados, ou seja, esse método pode recuperar os valores de concentração relativa e os “espectros puros” dos componentes relacionados a essa concentração. De acordo com Março et al. (2014), podemos usar a seguinte equação para ilustrar o modelo geral do MCR:

$$\mathbf{X} = \mathbf{T} \mathbf{P}^T \quad (\text{Equação 3})$$

Onde,  $\mathbf{X}$  é a matriz de resposta instrumental,  $\mathbf{T}$  é a matriz de concentração relativa e  $\mathbf{P}^T$  é uma matriz de espectros puros, a Equação 3 também está representada pela Figura 3.



Figura 3. Medida de dois componentes em um sistema de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência-Diode array Detector (HPLC-DAD) descrito como um modelo bilinear de perfil de concentração e espectro.



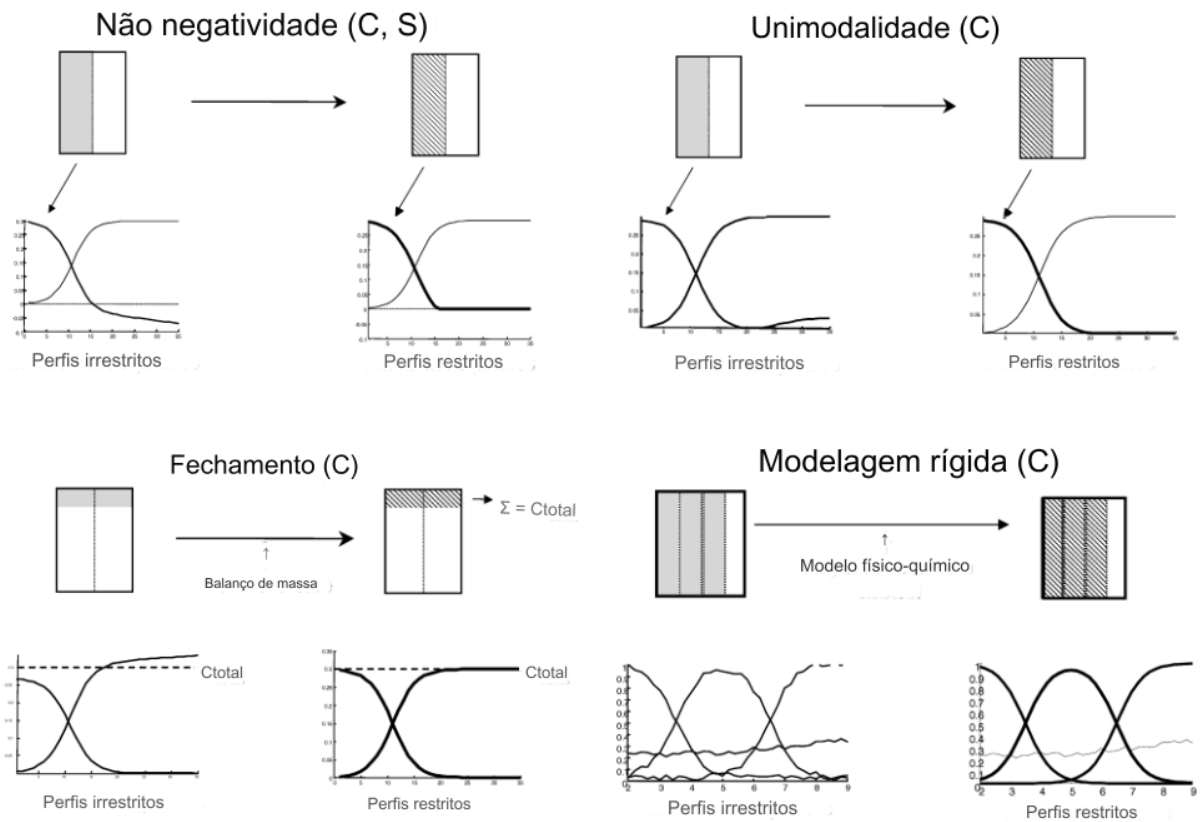
Fonte: Juan e Tauler (2007)

Para realizar a análise de MCR, é necessário apenas a matriz de dados  $D$ , contudo, informações prévias dos dados podem orientar o processo e melhorar os resultados obtidos, conforme afirmam Juan e Tauler (2007, p. 164). Um exemplo de informação relevante é o número de componentes variando no sistema, que pode ser descoberto previamente com ferramentas como PCA, ou realizando uma estimativa de variância explicada por decomposição de valores singulares.

Dados ruidosos podem dificultar a identificação do número de componentes do sistema, isso acontece porque o ruído pode ser confundido com um auto vetor de variância relevante, ou seja, com um componente da mistura. Se o número de componentes é conhecido, podemos considerar que uma matriz é de posto completo quando o MCR conseguir separar suas contribuições. Em alguns casos, a matriz pode apresentar um déficit de posto, quando, por exemplo compostos apresentam sinais colineares ou perfis de concentração idênticos.

Também é possível aplicar restrições a MCR, que permitem a otimização de condições que os resultados devem satisfazer. As restrições mais comuns estão ilustradas na Figura 4, e sua relevância irá depender das características do conjunto de dados disposto.

Figura 4. Restrições comuns utilizadas na MCR.



Fonte: Juan e Tauler (2007)

O MCR pode ser uma ferramenta muito poderosa para analisar matrizes complexas, pois em amostras onde temos misturas de componentes e de intensidades, a identificação de padrões pode ficar prejudicada e a quantidade de dados muitas vezes inviabiliza uma classificação e comparação individual de cada ponto analisado.

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 EXPERIMENTO PETROLÓGICO

#### 4.1.1 Prensa Toroidal

Para simular as condições do manto terrestre, foi utilizada a prensa hidráulica de alta capacidade (1000 Tonf) tipo Belt ou Toroidal, do Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados (LAPMA), do Instituto de Física da UFRGS em 4,5 GPa. Os sistemas de pressão funcionam através do bombeamento de óleo que move o pistão inferior para cima, pressionando as configurações onde a cápsula com o material inicial está armazenada. Atrás da prensa são conectados cabos de alta tensão que transmitem corrente para as câmaras e o experimento.

Figura 5. Foto da prensa toroidal do LAPMA



Fonte: Autora, 2024.

#### 4.1.2 Composição inicial

A composição inicial foi elaborada com base em Green *et al.*(1979) e Yaxley e Green (1994), e realizada da seguinte forma: Adicionou-se os óxidos SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e os carbonatos CaCO<sub>3</sub>, MgCO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Para realizar a descarbotanação na amostra, foi utilizado um forno Carbolite® BFL 18/3 por 24 h em 1000 °C. A amostra é então levada ao almofatriz para ser misturada e moída com ajuda do pistilo de ágata e com acetona, para que a granulometria dos grãos seja a mesma e para que a mistura fique homogênea. Então foram adicionados os elementos traços: cobalto, vanádio, fósforo, zinco, cobre, índio, estanho, antimônio, chumbo, estrôncio, ítrio, zircônio, lantânio, cério, praseodímio, neodímio, európio, gadolínio, samário, disprósio, hólmio, túlio, érbio, itérbio, lutécio, háfnio, tântalo, tungstênio, urânio, tório, molibdênio e tálio na concentração de 1000 ppm. Após essa etapa, a mistura é seca com o auxílio de uma lâmpada de infravermelho e de estufa. E somente então, foi adicionado cromo, ferro, manganês e níquel também na forma de óxidos. A composição foi então colocada na cápsula com as configurações necessárias para ser levada à prensa toroidal.

#### 4.1.3 Configurações para o uso da prensa

As configurações (Figura 6) são um conjunto de peças que adaptam a cápsula à prensa e distribuem a pressão na amostra, a fim da pressão ser distribuída de forma quase hidrostática. Cada peça tem uma função importante e específica, que serão descritas abaixo.

- Gaxetas: A confecção das gaxetas é o primeiro passo para a realização dos experimentos. Feitas com uma mistura de Ca<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e PVA. Os componentes são misturados com água deionizada e depois colocados na estufa a 60 °C. Esse material é moído e peneirado e o pó resultante é colocado em um suporte específico com perfil toroidal e prensado em uma prensa hidráulica simples. Cada produção gera 12 gaxetas, que são identificadas, e duas são utilizadas na calibração de pressão.

- Cilindro de Grafite: Os cilindros e discos de grafite servem como o forno do experimento que, em contato com a corrente aplicada, gera o calor para o restante das configurações devido à resistividade do grafite.

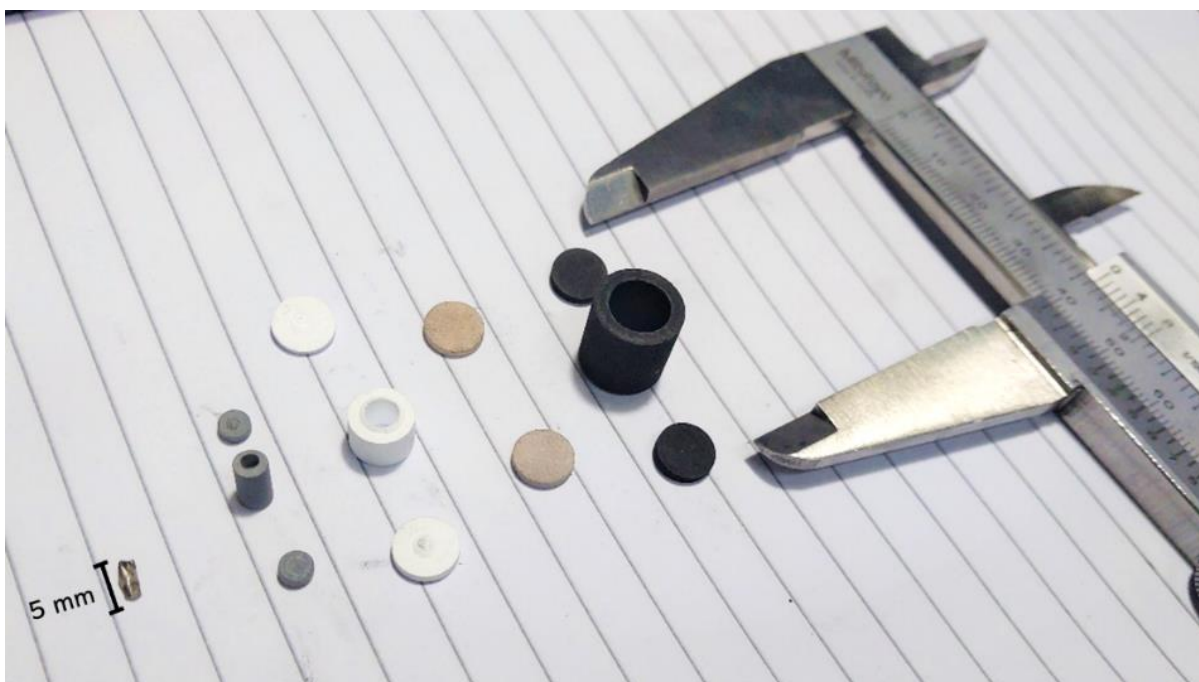
- Discos de pirofilita: Têm a função de isolar e concentrar o calor no centro da configuração. Seu material resistente e de baixa compressão também serve para melhorar a eficiência na geração de altas pressões.

- Cilindro de nitreto de boro hexagonal (h-BN): Tem função de distribuir a pressão de forma hidrostática (em todas as direções). Também cumpre bem a função de distribuir o calor com eficiência, pela sua alta condutividade térmica.

- Cilindro de pirofilita: cilindro com duas tampinhas que envolve a capsula, seu tamanho irá depender do tipo de capsula escolhida. Por ter água em sua estrutura cristalina a pirofilita minimiza a perda de H<sub>2</sub>O da capsula durante o processamento. Dessa forma, é utilizada em experimentos de composições hidratadas.

- Cápsula: A função da capsula é isolar e conter a composição de estudo. Por esse motivo, ela é feita com metais nobres, pouco reativos. Ela também precisa ser moldável e resistente às condições de pressão e temperatura do experimento, sem comprometer sua baixa reatividade. Neste experimento foi utilizado cápsula de ouro e paládio.

Figura 6. Configurações para a realização dos experimentos. Da esquerda para direita: cápsula de AuPd fechada, cilindro de pirofilita, cilindro de h-BN, discos de pirofilita, cilindro de grafite. Juntamente com cada cilindro estão os discos que servem para tampá-los.



Fonte: Autora, 2024.

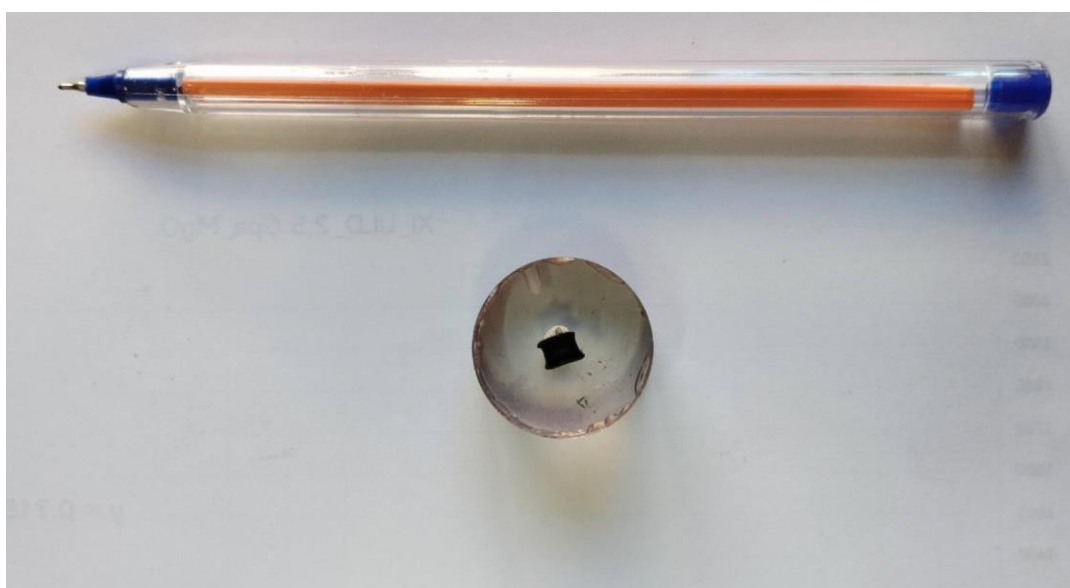
#### 4.1.4 Calibração de Pressão

A calibração de pressão da prensa é uma parte fundamental do experimento. Ela é realizada pela mudança de fase de compostos conhecidos, em decorrência do aumento de pressão. Neste caso, são utilizados filetes de Yb, onde a mudança ocorre em 4GPa, e Bi, onde a mudança ocorre em 2,5 e em 7,7 GPa. A transição de fase é marcada pela mudança de resistividade dos metais, e os valores correspondentes de pressão de óleo em que elas ocorrem são registrados. Essas informações permitem estabelecer uma relação entre a pressão de óleo com a pressão que a amostra está sofrendo dentro das configurações. Conforme dito na sessão acima, quando ocorre uma produção de gaxetas, duas delas são usadas na calibração da pressão, uma para Yb e outra para Bi, e as demais podem ser usadas em experimentos.

#### 4.1.5 Experimento e preparação para análises

A amostra fica na prensa por 48 h em pressão de 4,5 GPa e temperatura de 1000 °C. Ao fim do experimento, a cápsula é separada das configurações e colocada em um molde de silicone cilíndrico, que será preenchido com resina epóxi. Após o endurecimento da resina, ela é cortada e lixada para abertura da cápsula. Com o lixamento e polimento adequados, é possível ter uma face regular da amostra para analisar.

Figura 7. Amostra, na resina, após corte e polimento.

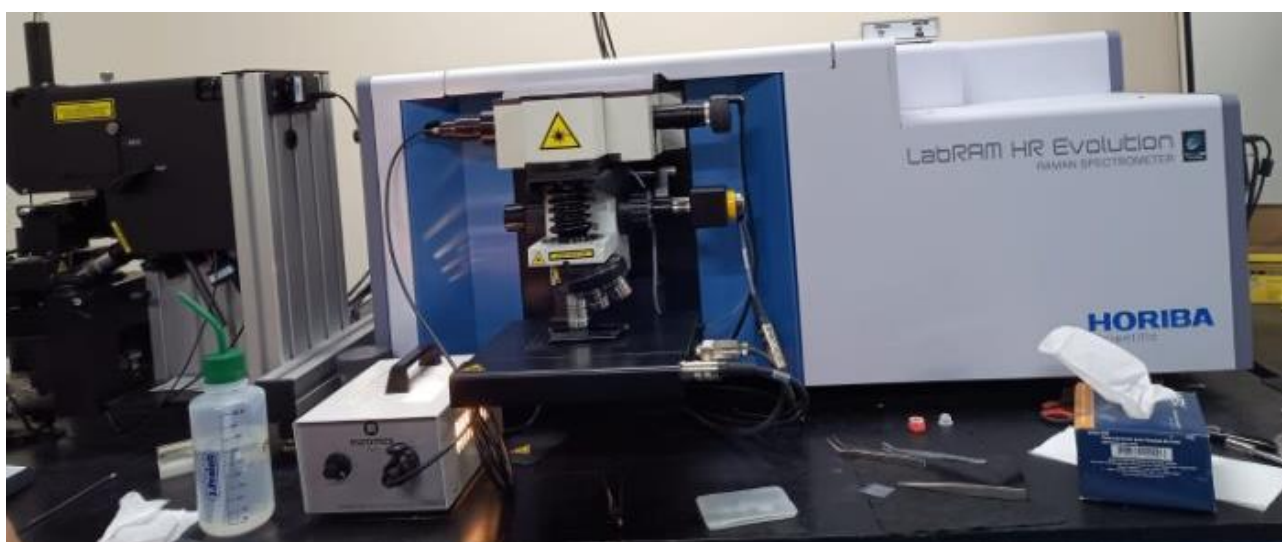


Fonte: Autora, 2024

## 4.2 ESPECTROSCOPIA RAMAN

As análises com a técnica de espectroscopia Raman foram realizadas com o MicroRaman, do Instituto de Física (IF) da UFRGS, modelo LabRam HR Evolution da Horiba, com laser verde (534 nm), lente objetiva 100x da Olympus, grade de 600 nm, a região espectral escolhida foi de 100 a 1200  $\text{cm}^{-1}$ . Foram analisados 28 pontos, que foram escolhidos visualmente, com o auxílio do microscópio, pelo formato do grão, priorizando a parte central dos mesmos e de maneira dispersa, afim de contemplar toda área da amostra.

Figura 8. MicroRaman do Instituto de Física da UFRGS



Fonte: Autora, 2024.

## 4.3 TRATAMENTO DOS DADOS

Os dados provenientes da espectrometria Raman foram acomodados em uma matriz  $X$  ( $29 \times 313$ ) e usada como input para ambos os modelos: PCA e MCR. Todas etapas do tratamento de dados foram conduzidas em ambiente MatLab MatLab® 2012a (Licença Institucional UFRGS). Os pré-processamentos dos espectros foram realizados via *multiplicative signal correction* (MSC) e *standard normal variate* (SNV) visando correção de linha base. O pré-processamento MSC se baseia na “remoção de não linearidades presente nos dados causadas pela dispersão de partículas nas amostras” (Rinnan et al., 2009). O método SNV consiste em uma normalização do espectro, onde, teremos como resultados, todos os espectros com média 0 e desvio de 1. Os modelos PCA e MCR foram conduzidos empregando os pacotes PCA toolbox 1.5 (disponível em: <https://michem.unimib.it/>) e

MCR Toolbox 2.0 (disponível em: <https://www.mcrals.info/>). Para modelagem PCA os dados foram previamente centrados nas médias das colunas enquanto para MCR foi usado decomposição SVD para estimativa do número ótimo de fatores e decomposição dos dados sob restrição de não negatividade em ambos os modos (concentração e espectros).



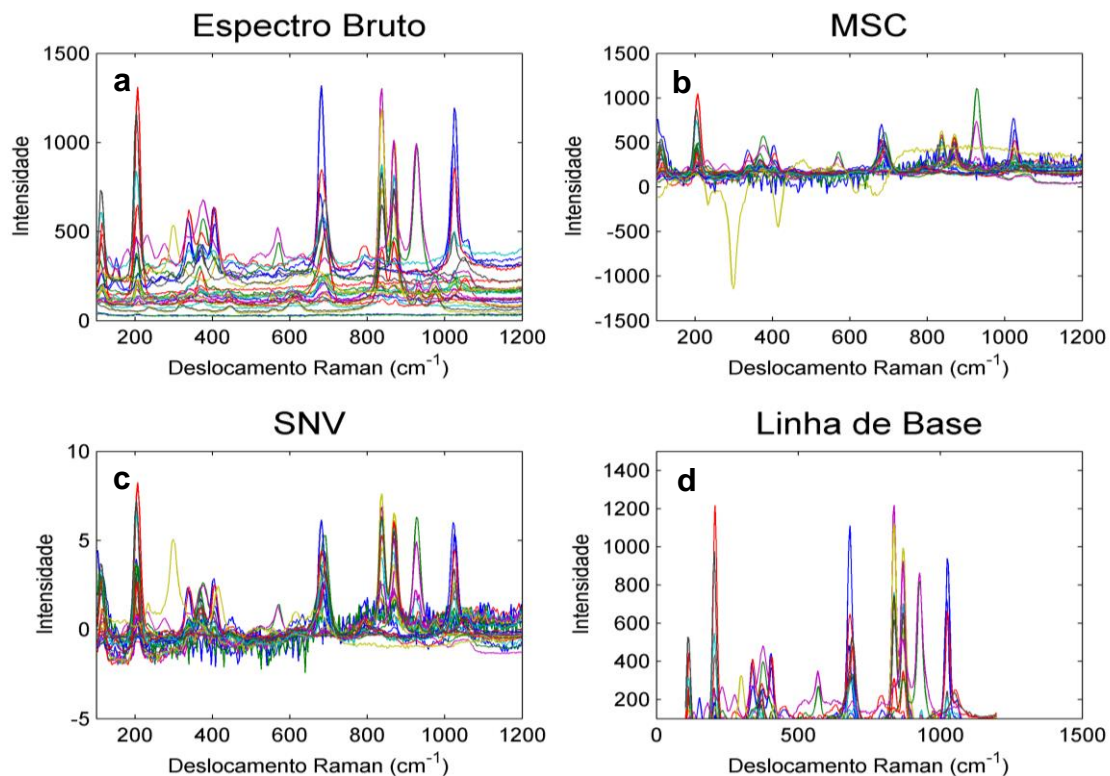
## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 PRÉ-PROCESSAMENTO

A etapa de pré-processamento foi realizada afim de remover fontes de variação física dos dados gerados pela espectroscopia Raman. Podemos observar na figura 9.a que os espectros brutos são complexos, uma vez que diferentes pontos de análise podem apresentar variações e combinações de diferentes componentes em diferentes intensidades, dificultando as identificações de padrões conhecidos.

Os resultados dos pré-tratamentos MSC, SNV e correção da linha de base podem ser observamos na figura 9.b,c e d, respectivamente. O MSC não apresentou um resultado satisfatório devido à presença um espectro atípico entre os demais, o que fez com que ele apresentasse valores muito negativos. O SNV melhorou os espectros brutos pela normalização das intensidades, e apesar de apresentar alguns valores negativos, esse tratamento levou a bons resultados no PCA, conforme veremos no próximo tópico. E, por fim, a correção da linha de base desconta dos espectros os valores do ruído, que são inerentes a técnica, tornando o “ponto de partida” da intensidade igual a zero.

Figura 9. Resultado do pré-processamento dos dados



Fonte: Autora, 2024.

## 5.2 PCA

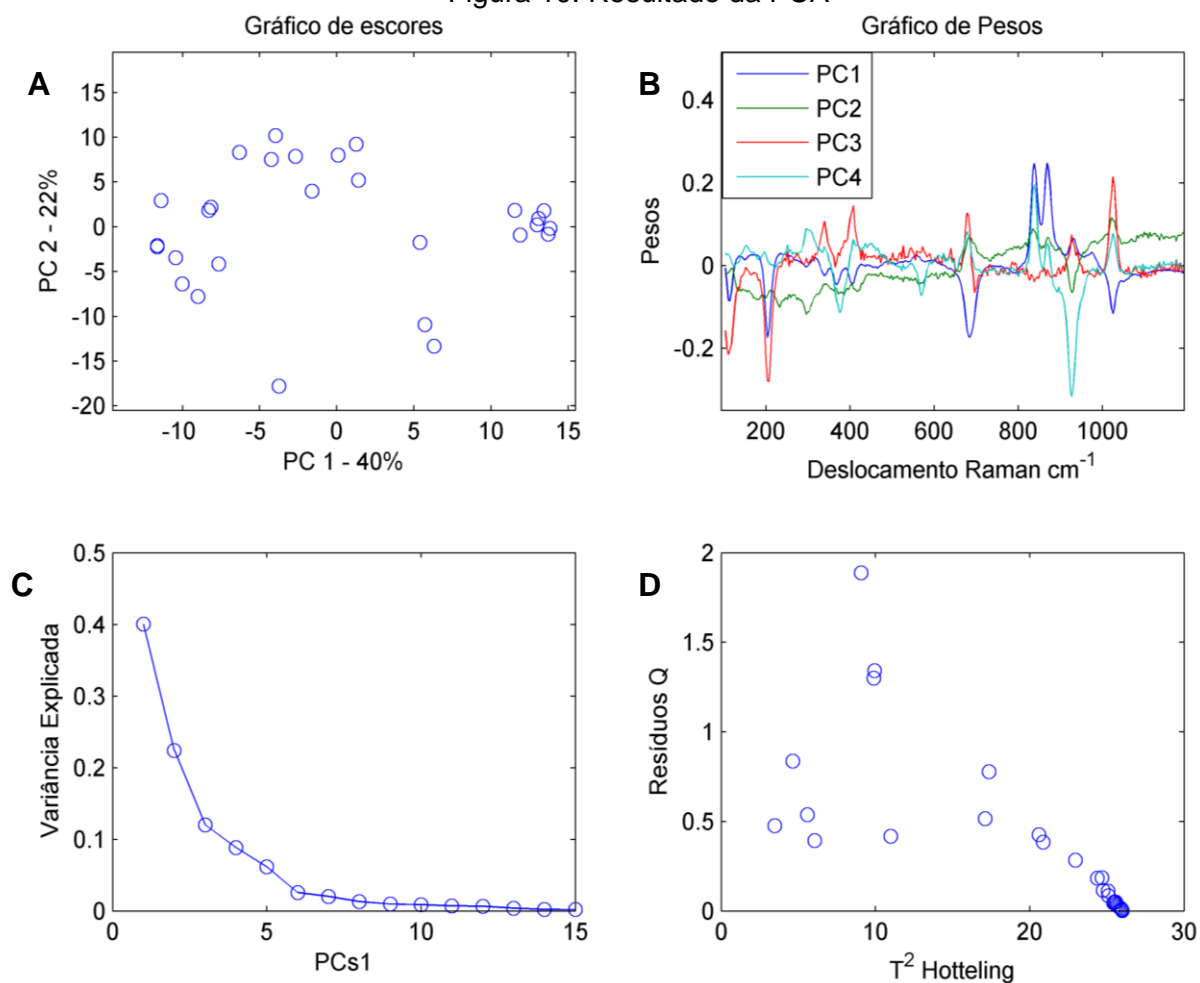
Foram realizadas modelagem PCA com os dados de todos os tratamentos descritos acima, porém os melhores resultados foram obtidos com os dados referente ao pré-processamento SNV. No gráfico de escores (Figura 10A) é apresentado a PC1 versus PC2 o que levou a separação de quatro grupos principais, indicativo de que a amostra é composta por quatro compostos diferentes. A proximidade ou distância entre os pontos reflete a similaridade entre os espectros e, conseqüentemente, a estrutura química em cada região.

Para entender o que são esses pontos, podemos olhar o gráfico de pesos de cada componente, conforme representado na figura 10.b. Contudo, esse gráfico apresentou muitos picos negativos, de forma que dificultou a comparação com padrões conhecidos pela literatura.

A PCA também permite saber a porcentagem de variância que cada componente explica. As PCs 1, 2, 3 e 4 apresentaram 40%, 22%, 12% e 9%, respectivamente. Depois da PC5 esse valor se torna pouco relevante, sendo atribuído a ruídos da análise. Essa propriedade está retratada na figura 10.c. Por fim, foi ainda inspecionado o gráfico de  $T^2$  Hotelling versus resíduos Q (Figura 10D); é possível visualizar que nenhum dos pontos analisados na amostra sobre investigação neste estudo mostrou simultaneamente elevado valor de  $T^2$  e Q, o que potencialmente poderia distorcer os modelos PCA. Portanto todos os espectros foram mantidos para análises subseqüente via MCR.

O uso do PCA permitiu uma análise exploratória que resultou no agrupamento de espectros semelhantes, na estimativa do número de componentes presente e em um maior conhecimento da amostra. Entretanto, esse método apresentou limitações na avaliação dos pesos das variáveis, que impossibilitaram uma caracterização precisa dos minerais.

Figura 10. Resultado da PCA

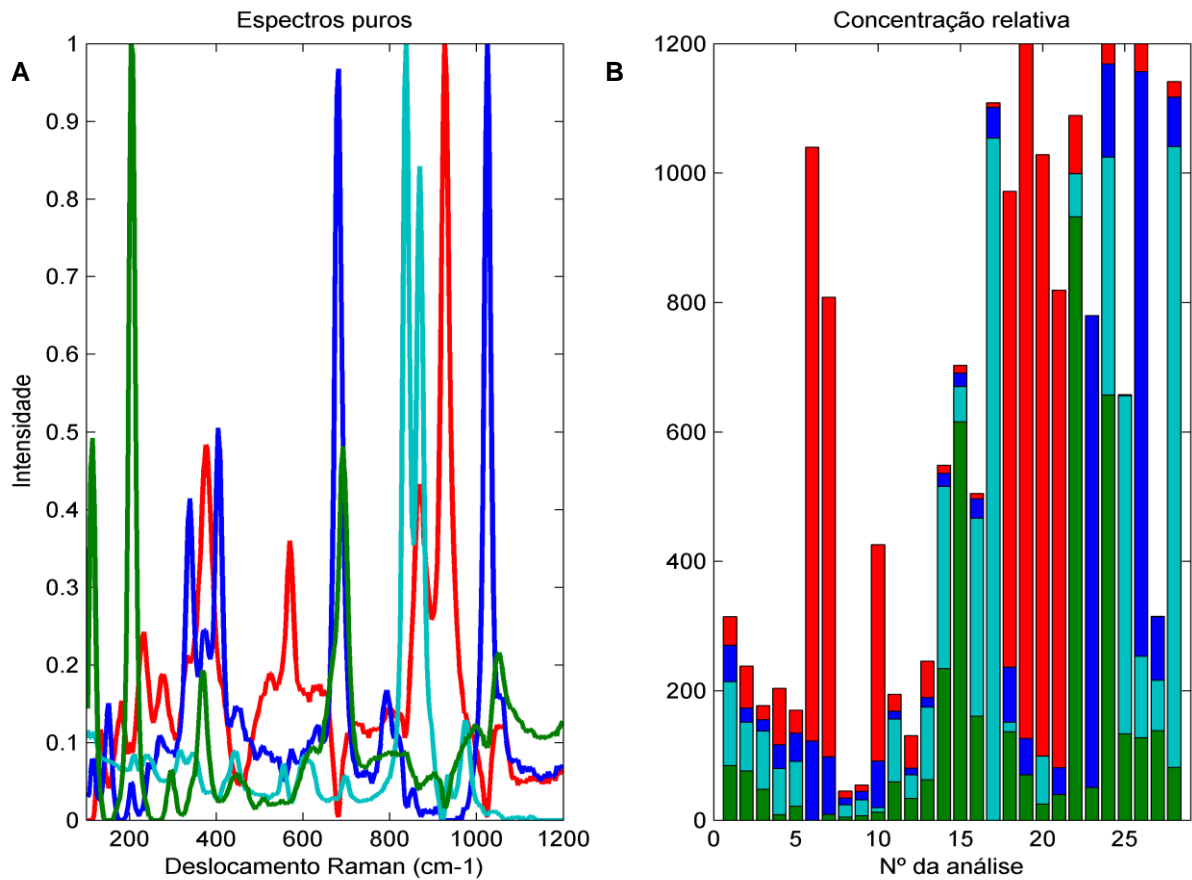


Fonte: Autora, 2024.

### 5.3 MCR

O MCR foi realizado com o conjunto de dados brutos, para 4 componentes e com restrição de não negatividade. Na Figura 11.A temos a decomposição de espectros brutos nos espectros dos componentes puros e na Figura 11.B a concentração relativa de cada componente em cada análise. Cada componente foi intitulado como M1, M2, M3 e M4.

Figura 11. Resultado da MCR.  
Em vermelho - M1; azul escuro - M2; azul claro - M3; e em verde - M4.

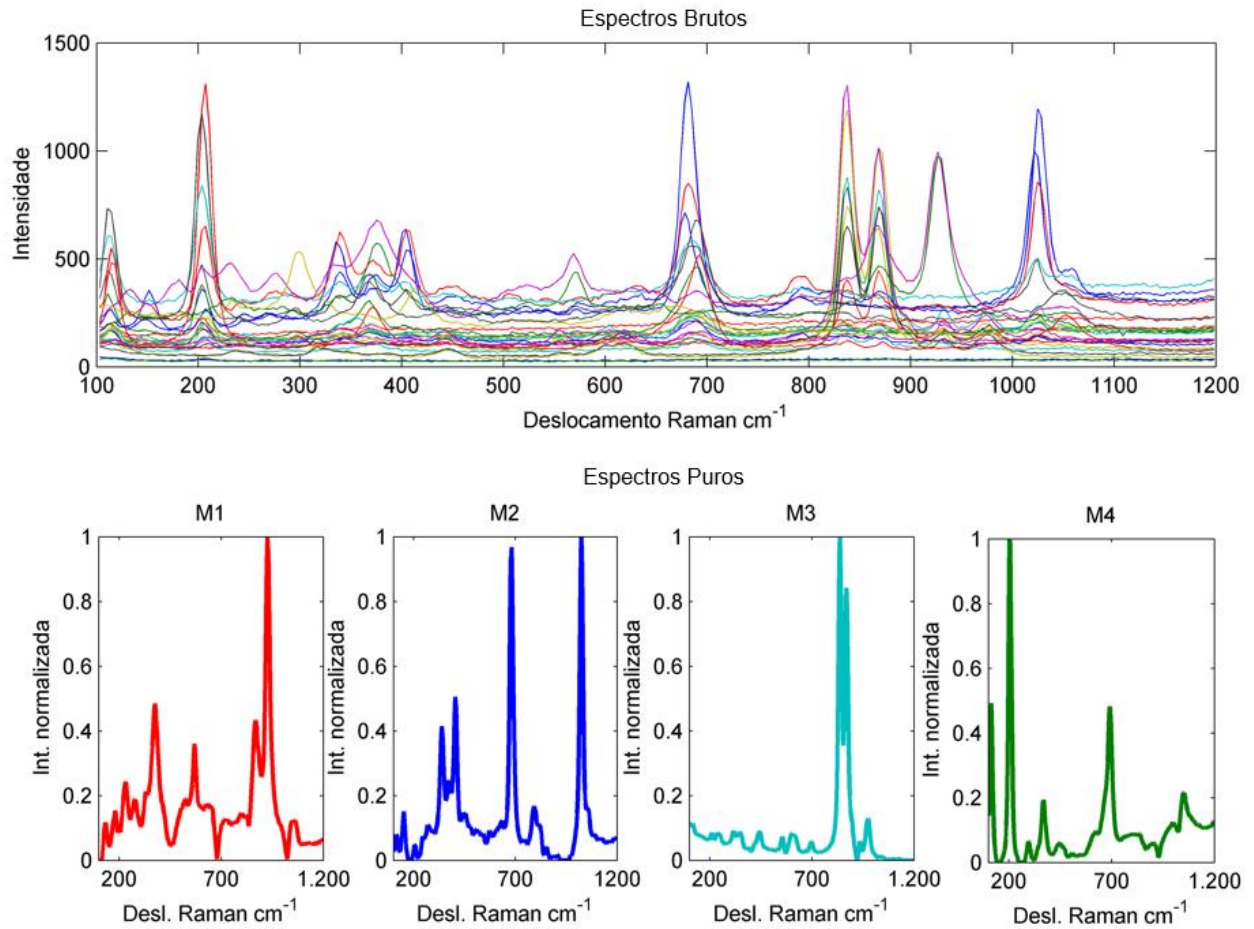


Fonte: Autora, 2024.

Nota-se que apesar da técnica de espectroscopia Raman realizar análises pontuais (cerca 1  $\mu\text{m}$  de diâmetro), os espectros gerados apresentam mistura de componentes em todas as análises, portanto mesmo uma investigação individual de cada ponto seria complexa, sem o MCR, pois os padrões disponíveis na literatura são de minerais puros, dificultando a comparação e possível classificação. Diferentemente do gráfico de pesos gerado pelo PCA, a separação de contribuições de cada componente do MCR apresentou apenas valores positivos e uma boa resolução de picos.

A Figura 12 demonstra o sucesso em simplificar e transformar os dados obtidos em informações relevantes, de mais fácil compreensão para o analista realizar uma identificação precisa.

Figura 12. Espectros Brutos e Puros.



Fonte: Autora, 2024.

#### 5.4 CARACTERIZAÇÃO DOS MINERAIS

Para comparação dos espectros obtidos com o MCR foi utilizada a biblioteca RRUFF™, que é um site de coleta de dados de espectros Raman, difração de raios X e dados químicos de minerais.

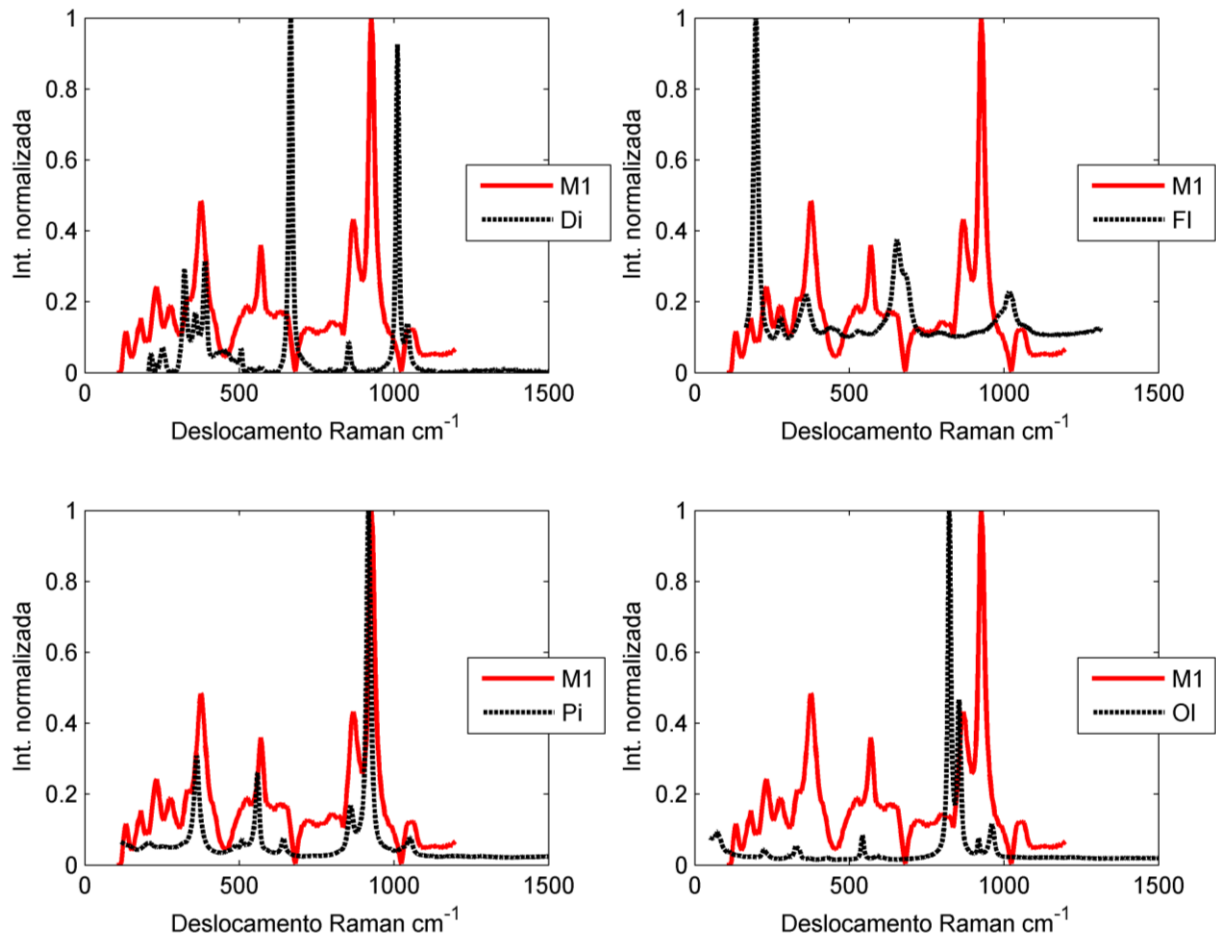
Todos foram comparados com os seguintes minerais: Diopsídio (Di), Flogopita (Fl), Piropo (Pi) e Olivina (Ol). Cada mineral possui mais de uma referência no banco de dados, que podem apresentar pequenas diferenças entre si devido às condições do meio nos quais eles cristalizaram, ou a pequenas variações químicas composicionais.

Como observado na Figura 13, o mineral 1 apresentou grande semelhança com o mineral piropo (cuja referência RRUFF é R040159). Os pontos do espectro

também foram comparados com o estudo de espectros Raman feito por Kolesov e Geiger (1998) em minerais naturais para maior embasamento na caracterização e se encontram na Tabela 1. Mesmo com algumas diferenças, ambas as referências permitem classificar o espectro M1 como o mineral piropo.

Figura 13. M1 comparado com diferentes minerais.

Di- Diopídio; Fl- Flogopita; Pi- Piropo; Ol- Olivina



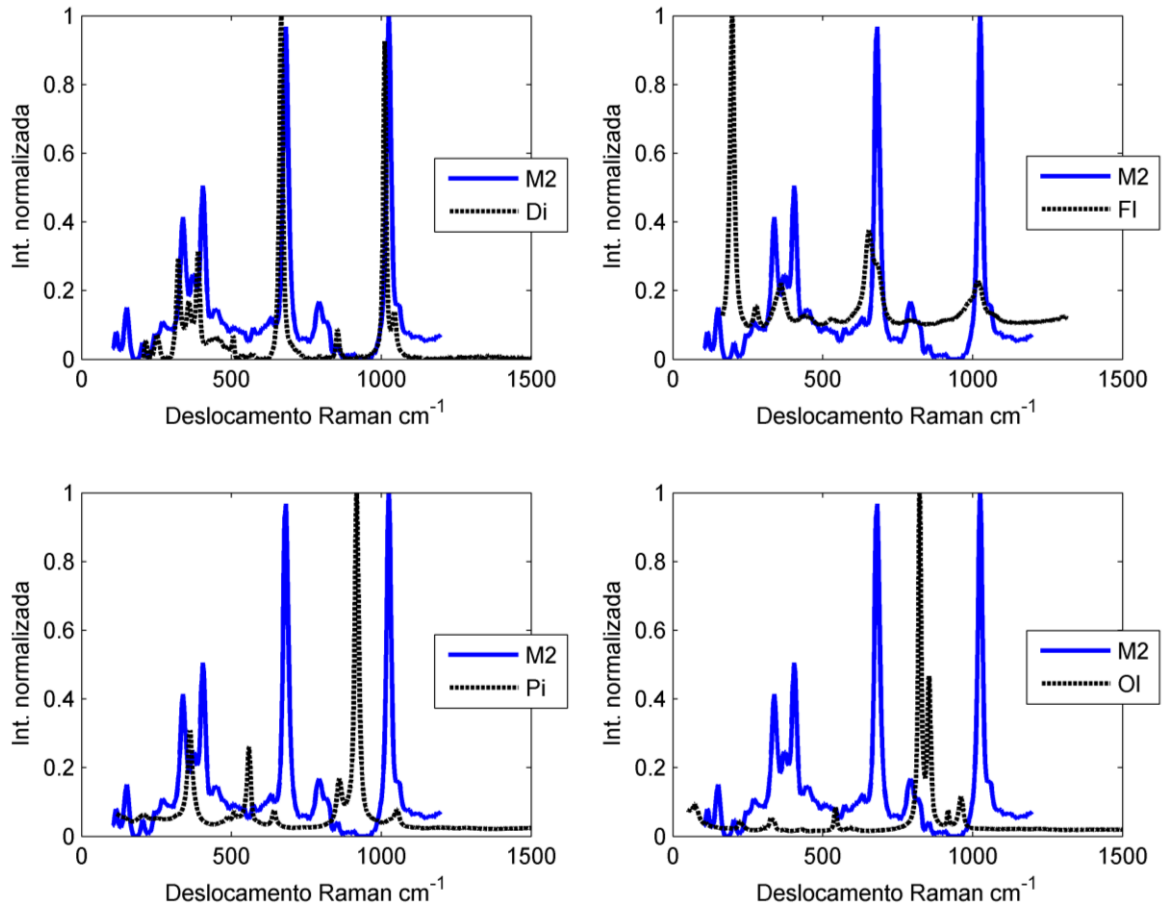
Fonte: Autora, 2024.

Tabela 1. Picos Raman (em  $\text{cm}^{-1}$ ) registrados para o mineral Piropo.

Este estudo	Kolesov e Geiger (1998)	Este estudo	Kolesov e Geiger (1998)
1063	1066	-	364
928	928	-	353
868	878	-	344
-	650	-	322
569	562	277	284
-	525	233	-
-	512	-	212
-	492	-	210
375	383	-	136

O espectro do mineral 2 (M2) foi comparado com os minerais na Figura 14 e mostrou uma grande correspondência com o espectro do mineral diopsídio (de referencia R040009), da mesma forma que o primeiro mineral, ele foi comparado com outros estudos, no caso, Huang et al. (2000), que confirmou a classificação realizada.

Figura 14. M2 comparado com diferentes minerais.  
Di- Diopídio; FI- Flogopita; Pi- Piropo; OI- Olivina



Fonte: Autora, 2024.

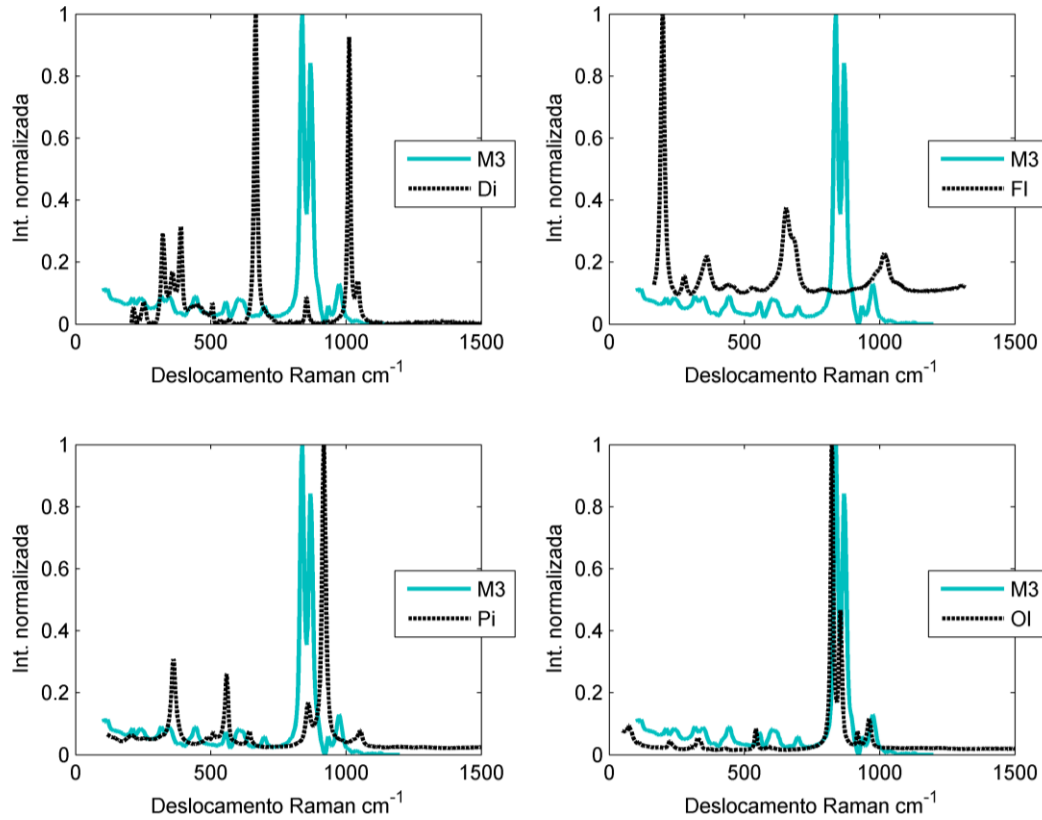
Tabela 2. Picos Raman (em cm<sup>-1</sup>) registrados para o mineral Diopsídio.

Este estudo	Huang et al. (2000)	Este estudo	Huang et al. (2000)
1026	1047	404	393
-	1010	372	360
-	853	338	327
681	665	-	255
-	559	204	230
-	530	151	-
-	510		



A Figura 15 evidenciou a correspondência do M3 com o mineral olivina (referência R050117), confirmado também com a compatibilidade dos pontos com o estudo feito por Chopelas (1989).

Figura 15. M3 comparado com diferentes minerais.  
Di- Diopídio; Fl- Flogopita; Pi- Piropo; Ol- Olivina



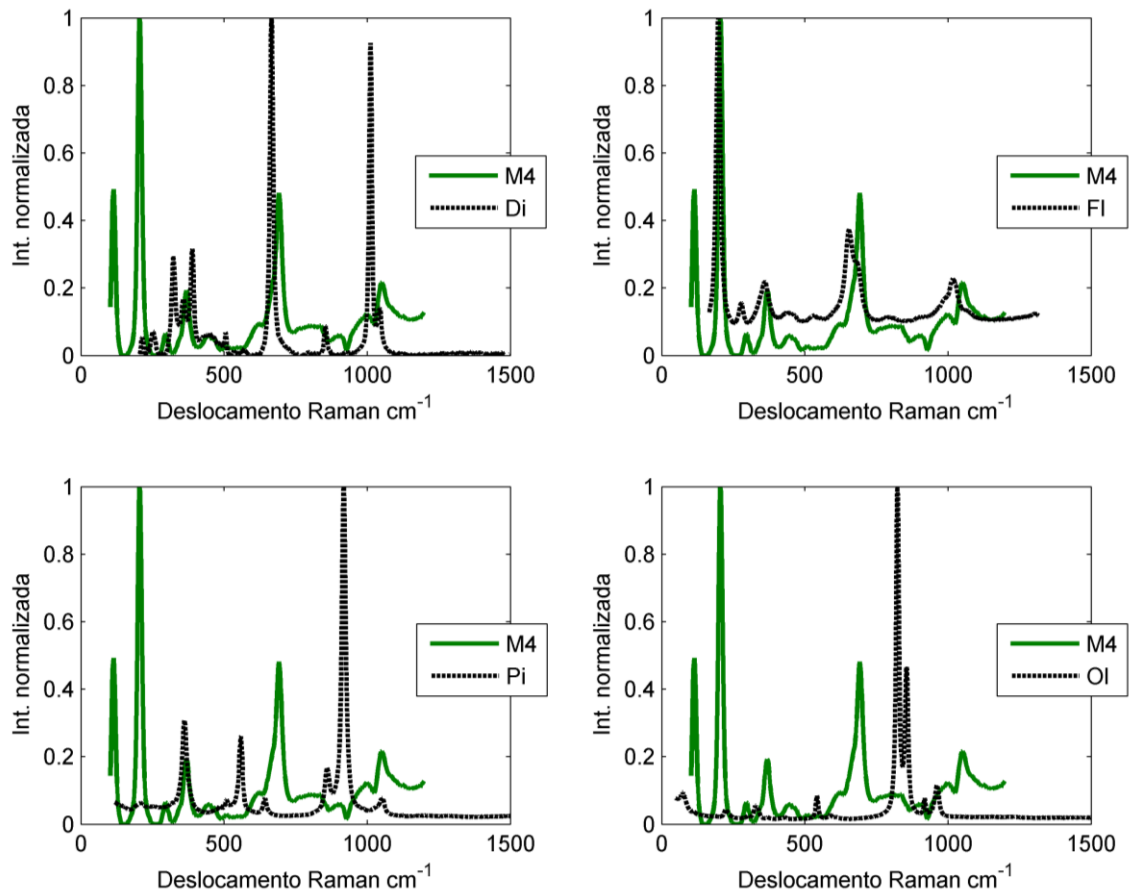
Fonte: Autora, 2024.

Tabela 3. Picos Raman (em  $\text{cm}^{-1}$ ) registrados para o mineral Olivina.

Este estudo	Chopelas (1989)	Este estudo	Chopelas (1989)
975	966	-	434
914	922	-	424
868	884	-	411
837	856	347	376
-	826	-	341
699	-	-	331
-	609	315	306
600	585	-	244
554	545	210	227
444	441	-	183

Por fim, o último espectro, M4, apresentou similaridade com o mineral flogopita (referência R040144) e com o estudo realizado por Tili et al. (1989), o que levou a identificação desse componente como flogopita.

Figura 16. M4 comparado com diferentes minerais.  
Di- Diopídio; FI- Flogopita; Pi- Piropo; OI- Olivina



Fonte: Autora, 2024.

Tabela 4. Picos Raman (em  $\text{cm}^{-1}$ ) registrados para o mineral Flogopita

Este estudo	Tlili et al. (1989)	Este estudo	Tlili et al. (1989)
1052	1030	-	327
-	995	296	276
692	679	205	195
-	654	-	101
368	369	-	-

## 5 CONCLUSÃO

A realização desse estudo demonstrou a necessidade de melhores ferramentas de tratamento e interpretação de informações em técnicas como a espectroscopia Raman, que geram grande volume de dados complexos.

O método PCA trouxe um maior entendimento da amostra, porém apresentou limitações na caracterização dos componentes presentes. MCR se mostrou capaz de superar essas limitações, de maneira que foi realizado a separação dos espectros puros dos minerais presentes na amostra e tornou evidente a mistura dos espectros, fornecendo a concentração relativa por ponto de análise.

A caracterização dos componentes da amostra foi possível, uma vez obtido as contribuições de cada um, através de comparações com padrões de minerais amplamente estabelecidos na literatura.

As técnicas quimiométricas utilizadas nessa investigação facilitaram e melhoraram a interpretação dos dados gerados pela espectroscopia Raman aplicados a dados geológicos, em especial o MCR que possibilitou a caracterização dos minerais e suas concentrações relativas.

## REFERÊNCIAS

- ANDERSON, R. B. *et al.* The influence of multivariate analysis methods and target grain size on the accuracy of remote quantitative chemical analysis of rocks using laser induced breakdown spectroscopy. **Icarus**, Amesterdã, v 215, n. 2, p. 608-627, 2011.
- BEEBE, K. R.; PELL, R. J.; SEASHOLTZ, M. B. **Chemometrics: A Practical Guide**. 1. ed. Nova Iorque: Wiley, 1998. 360 p.
- BRO, R.; SMILDE, A. K. Principal component analysis. **Analytical Methods**. Londres, v. 6, n. 9, p. 2812-2831, 2014.
- CHOPELAS, A. Thermal properties of forsterite at mantle pressures derived from vibrational spectroscopy. **Phys Chem Minerals**. Berlim, v. 17, p. 149–156, 1990.
- GREENACRE, M.; GROENEN, P.; HASTIE, T.; IODICE D'ENZA, A.; MARKOS, A.; TUZHILINA, E. Principal component analysis. **Nature Reviews Methods Primers**, Londres, v. 2, n. 100, p. 1-24, 2022.
- GREEN, D. H.; HIBBERSON, W. O.; JACQUES, A. L. Petrogenesis of mid-ocean ridge basalts. In: MCELHINNY M. W. (ed.): **The Earth: its origin, structure and evolution.**, Londres, Academic Press, 1979, 265-299.
- HUANG, E.; CHEN, C.H.; HUANG, T.; LIN, E.H.; XU, Ji-na. Raman spectroscopic characteristics of Mg-Fe-Ca pyroxenes. **American Mineralogist**, Chantilly, v. 85, n. 3-4, p. 473–479, 2000.
- KALUKIN, A. R.; GEET, M. V.; SWENNEN, R. Principal Components Analysis of Multienergy X-Ray Computed Tomography of Mineral Samples. **IEEE transactions on nuclear science**. Piscataway, v. 47, n. 5, p. 1729-1736, 2000.
- KOLESOV, B.; GEIGER, C. Raman spectra of silicate garnets. **Phys Chem Min.** Berlim, v. 25, n. 2, p. 142–151, 1998.
- MARÇO, P.H.; VALDERRAMA, P.; ALEXANDRINO, G. L.; POPPI, R. J.; TAULER, R. Resolução multivariada de curvas com mínimos quadrados alternantes: descrição, funcionamento e aplicações. **Química nova**, São Paulo, v. 37, n. 9, p. 1525-1532, 2014.
- RINNAN, Å.; NØRGAARD, L.; VAN DEN BERG, F.; THYGESEN, J., BRO, R.; ENGELSEN, S. B. Data pre-processing. In: SUN, D. W. **Infrared spectroscopy for**

**food quality analysis and control**. Amesterdã, 1 edição, Elsevier, 2009, Cap. 2, p. 29-50.

RINNEN, S.; STROTH, C.; RIË. A.; OSTERTAG-HENNING, C.; ARLINGHAUS, H. F. Characterization and identification of minerals in rocks by ToF-SIMS and principal component analysis, **Applied Surface Science**. Amesterdã, v. 349, n. 1, p. 622-628, 2015.

SMITH, J. P.; SMITH, F. C.; BOOKSH, K. S. Multivariate Curve Resolution–Alternating Least Squares (MCR-ALS) with Raman Imaging Applied to Lunar Meteorites. **SAGE Publications**. Thousand Oaks, v. 72, n.3, p. 404-419, 2018.

SMITH, M. O., JOHNSON, P. E., & ADAMS, J. B. Quantitative determination of mineral types and abundances from reflectance spectra using principal components analysis. **Journal of Geophysical Research**. Washington, v. 90, n.2, p. C797-C804, 1985.

TLILI, A.; SMITH, D. C.; BENY, J. M.; BOYER, H. A Raman microprobe study of natural micas. **Mineralogical Magazine**. Cambridge, v. 53, p. 165-179, 1989.

YAXLEY G.M.; GREEN D.H. Experimental demonstration of refractory carbonate-bearing eclogite and siliceous melt in the subduction regime. **Earth Planet Sci Lett**. Amesterdã, v. 128, n. 3-4, p. 313 – 325,1994.