

APLICAÇÃO DA ESPECTROSCOPIA RAMAN NA CARACTERIZAÇÃO DE MINERAIS PERTENCENTES A UMA GEOCOLEÇÃO

Adrielle R. Santos^{a,b}, Denise B. Menezes^c, Javier Ellena^{a,*} e Marcelo B. Andrade^a

^aInstituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, 13566-590 São Carlos – SP, Brasil

^bDepartamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, 13565-905 São Carlos – SP, Brasil

^cDepartamento de Engenharia Civil, Universidade Federal de São Carlos, 13565-905 São Carlos – SP, Brasil

Recebido em 31/01/2019; aceito em 26/03/2019; publicado na web em 18/04/2019

RAMAN SPECTROSCOPY APPLICATION IN THE CHARACTERIZATION OF PERTAINING MINERALS OF A GEOCOLLECTION. Lots of Educational Institutions hold their own geocollection due to its utility and versatility in the practical formation of new generations of skillful professionals in many areas of Science and Technology. The Geoscience laboratory of the Federal University of São Carlos has a collection of minerals used in engineering, mineralogy and other technological courses ministered to undergraduates of different programs. Three samples of this collection were identified using Raman spectroscopy. The analysis carried out in this work enabled the characterization of the major mineral components in the samples as well as the identification of other minor crystalline phases present in the sample. It is important to notice that this information could not be obtained using the regular analyses of mineral properties, such as density, streak, hardness, brightness, cleavage, among others. As a result, the samples A170801 and A170802 were characterized as being mainly calcite (CaCO_3) and spodumene ($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$), respectively. On the other hand, sample A170803 show the presence of three different minerals: graphite (C), quartz (SiO_2) and muscovite [$\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$].

Keywords: geocollection; Raman spectroscopy; mineralogy.

INTRODUÇÃO

Os minerais sempre desempenharam um papel importante no modo de vida da humanidade. Na pré-história, a hematita (Fe_2O_3), a goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$) e os óxidos de manganês eram empregados como pigmentos nas pinturas rupestres.¹⁻⁴ Minerais também foram utilizados na antiguidade pelas civilizações assíria, egípcia, babilônica, grega e romana, como insumos medicinais.⁵ Com o passar dos tempos, os minerais tornaram-se cada vez mais relevantes e recorrentes na vida do homem e, hodiernamente, possuem elevada importância devido à profusão de significados e empregabilidade que apresentam.

Eles são a principal fonte de metais, produtos químicos inorgânicos e matérias-primas essenciais ao desenvolvimento das indústrias farmacêutica, de fabricação, construção civil, petróleo e de alta tecnologia. No Brasil, por exemplo, o espodumênio, principal fonte de lítio do país, é beneficiado para a produção de hidróxidos e carbonatos desse elemento químico, que são empregados na confecção de baterias automotivas, vidros, cerâmicas e lubrificantes.⁶ Outro mineral importante é a calcita, principal constituinte de calcários de alta pureza, que é utilizada na construção civil e na otimização das propriedades físicas de cerâmicas, adesivos e tintas.⁷

Tendo em vista a importância desses recursos geológicos como fontes de matéria prima para o fomento de diversos setores industriais e para o entendimento da história e estrutura da Terra,⁸ há uma necessidade de formar técnicos e investigadores com conhecimento em geociências e mineralogia. Neste sentido, as geocoleções têm se mostrado como uma importante ferramenta na formação prática de novas gerações de profissionais qualificados em muitos campos da Ciência e Tecnologia.⁹

As coleções de minerais representam um recurso cultural relevante para a difusão do conhecimento científico e tecnológico,¹⁰ dado que elas possuem diversas finalidades, tais como pesquisa,

exposição permanente ou mesmo usos educacionais e didáticos.¹¹ Em virtude disso, várias instituições ligadas às ciências geológicas detêm um acervo mineralógico. O Departamento de Engenharia Civil da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) possui uma coleção mineralógica que é empregada em disciplinas ministradas aos alunos de graduação de diferentes cursos da universidade. Desse modo, a correta identificação de seus minerais se faz necessária, pois devido a sua importância, as coleções devem ser preservadas e periodicamente revistas e analisadas.¹¹

Considerando o panorama apresentado, este trabalho tem como objetivo caracterizar três amostras pertencentes à coleção mineralógica do Departamento de Engenharia Civil da UFSCar. Com base nesse objetivo será empregada a Espectroscopia Raman, uma vez que essa se configura como uma técnica rápida e eficiente para a identificação de minerais, além de fornecer informações que não podem ser obtidas por meio da análise das propriedades comuns de caracterização como densidade, traço, dureza, brilho, clivagem, dentre outras. Assim sendo, os resultados oriundos deste trabalho poderão ser empregados em atividades de pesquisa, disciplinas acadêmicas e exposições didáticas.

Espectroscopia Raman

As técnicas espectroscópicas são constantemente utilizadas na identificação, caracterização e elucidação de estruturas de moléculas e compostos, bem como no monitoramento e controle de reações químicas. Elas estão fundamentadas na propriedade que átomos e moléculas têm de absorver ou emitir energia em uma determinada região do espectro eletromagnético, o que oferece informações sobre a composição química e estrutura cristalina da amostra.¹²

Ao incidir radiação sobre um corpo, pode haver uma transição entre seus estados energéticos e, dependendo da região em que a energia da radiação incidente se encontra, ocorrem tipos distintos de transições como as eletrônicas, que estão comumente estabelecidas na região do ultravioleta ou visível, as rotacionais, definidas na região de

*e-mail: javiere@ifsc.usp.br

micro-ondas, as translacionais e as vibracionais, essas últimas situadas no visível, infravermelho ou infravermelho próximo.¹³

As transições vibracionais são estudadas através da espectroscopia vibracional que abrange três tipos de técnicas analíticas: a espectroscopia de absorção no infravermelho, espectroscopia Raman (espalhamento Raman) e a espectroscopia de espalhamento de nêutrons. Entretanto, as espectroscopias de infravermelho e a Raman são as mais utilizadas.¹⁴ Ambas as técnicas medem os níveis de energia vibratória associados às ligações químicas na amostra através da interação da radiação eletromagnética com o movimento vibracional dos núcleos, o que gera o espectro vibracional.¹³ Tais espectros exibem uma maior riqueza de detalhes sobre o material analisado em detrimento dos espectros eletrônicos, que são constituídos por bandas largas e deformadas, enquanto os vibracionais são espectros únicos de cada material e das moléculas que o constituem.¹⁵

A espectroscopia Raman é uma técnica de espalhamento baseada no Efeito Raman, descoberto e publicado em 1928 pelo físico indiano Chandrasekhara Venkata Raman. O efeito caracteriza-se por uma alteração na frequência de uma pequena fração da radiação incidente quando esta é espalhada por moléculas ou estruturas cristalinas.

Em uma descrição abreviada, o espalhamento ocorre através da interação das moléculas de uma amostra com uma luz monocromática eletromagnética. Nessa interação, os fótons incidentes excitam a molécula que está inicialmente em um nível vibracional do estado eletrônico fundamental para um estado virtual (intermediário), do qual ela se recupera imediatamente (cerca de 10 a 14 s),¹⁶ de três formas distintas.

Na primeira forma (Figura 1, esquema a), o espalhamento ocorre elasticamente (dispersão Rayleigh), uma vez que se emprega o princípio da conservação de energia, pois o fóton é espalhado sem sofrer alteração em seu valor de comprimento de onda, ou seja, a energia do fóton é a mesma antes e após sua interação com a matéria.¹⁷ Nas outras duas, há a ocorrência de espalhamento inelástico (efeito Raman), que acontece quando a molécula, ao retornar do estado virtual ao estado fundamental, adquire um nível energético mais alto ou mais baixo quando comparado com seu nível inicial. Se a molécula receber energia através da sua interação com o fóton incidente, $E = h\nu_0$, o fóton espalhado, $E = h(\nu_0 - \nu_1)$, perderá a mesma porção de energia que a molécula adquiriu. Nesse processo, o fóton espalhado possui energia menor que a do incidente. Esse espalhamento é do tipo Raman Stokes (Figura 1, esquema b).

Entretanto, devido à distribuição de Boltzman ($N/N_0 = e^{-(\Delta E/kT)}$), em que N é o número de moléculas inicialmente no estado excitado, N_0 corresponde ao número de moléculas inicialmente no estado fundamental de vibração e ΔE é a diferença de energia entre esses dois estados)¹⁵ é possível que, em condições ambientes, um número finito de moléculas já estejam vibracionalmente excitadas e, ao interagir com a radiação eletromagnética, elas acabem perdendo energia. Neste caso, o fóton espalhado adquire a energia dissipada pelas moléculas,

$E = h(\nu_0 + \nu_1)$,¹⁸ o que é caracterizado como espalhamento do tipo Raman anti-Stokes (Figura 1, esquema c).

Tendo em vista o potencial da espectroscopia Raman e os avanços no desenvolvimento de fontes *lasers* e detectores de maior sensibilidade, essa ferramenta tem sido frequentemente utilizada para fins mineralógicos, o que é amplamente destacado na literatura.^{2,18-25} Ela é comumente empregada na identificação de diversos minerais e pedras preciosas, pois fornece informações sobre a composição molecular, a estrutura e as interações intermoleculares da amostra.^{18-20,26-29} Trata-se de uma técnica não destrutiva e não invasiva e que requer um preparo mínimo da amostra,^{20,29,30} além de possibilitar o estudo de regiões micrométricas e das diferentes fases minerais presentes. Ademais, os espectros Raman apresentam alta resolução³¹ e são como uma “impressão digital” do material analisado,²⁹ concedendo detalhes estruturais que possibilitam a identificação de um determinado mineral e de outros materiais sólidos.^{18,20}

PARTE EXPERIMENTAL

Minerais

Três amostras pertencentes à coleção mineralógica do Departamento de Engenharia Civil da Universidade Federal de São Carlos foram selecionadas para este estudo. Elas foram caracterizadas por espectroscopia Raman sem qualquer tipo de preparo prévio ou manipulação especial.

Espectroscopia Raman

As medidas de espectroscopia Raman deste trabalho foram realizadas no Instituto de Física de São Carlos (IFSC-USP) no espectrômetro Raman modelo LabRAM HR Evolution da marca Horiba Scientific, equipado com um monocromador Czerny–Turner, um detector CCD e um microscópio confocal Olympus (objetiva de 50x), que é usado para focalizar o *laser* no ponto desejado da amostra e para detectar a radiação espalhada.

Foram empregadas duas linhas de excitação *laser*: 532 e 633 nm, cujo critério de seleção consistiu em minimizar efeitos indesejáveis de fluorescência que poderiam prejudicar a identificação das bandas características Raman. A potência do *laser* na superfície das amostras foi de, aproximadamente, 1 mW para evitar possíveis efeitos de degradação. Uma grade de difração com densidade de 600 linhas/mm e resolução de 2 cm^{-1} também foi utilizada (Tabela 1). O *software* LabSpec6 (Horiba Scientific) foi empregado na operação do equipamento e na aquisição dos espectros. Todos os espectros Raman experimentais foram comparados com a base de dados RRUFF (<http://rruff.info/>) e com a literatura, com o objetivo de identificar a composição dos minerais estudados. O ajuste da linha de base, a remoção

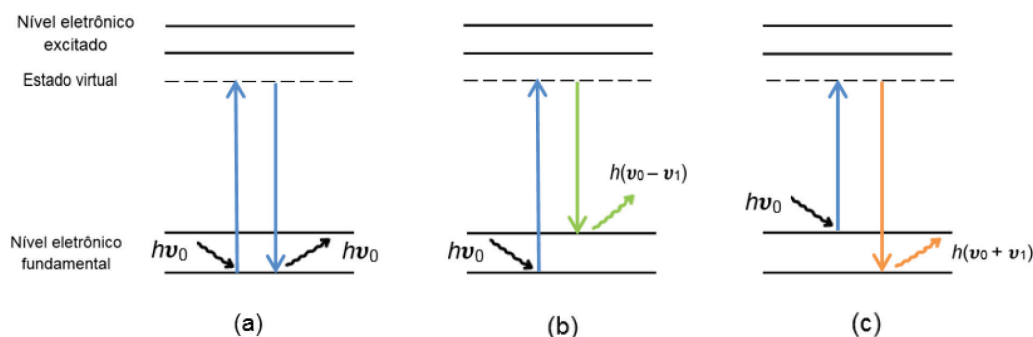


Figura 1. Espalhamento da radiação eletromagnética: (a) espalhamento elástico (Rayleigh), (b) espalhamento inelástico (região Stokes) e (c) espalhamento inelástico (região anti Stokes)

Tabela 1. Parâmetros utilizados para a coleta dos espectros Raman das amostras

Amostra	Número de Acumulação	Tempo de aquisição (s)	Linha de excitação (nm)	Densidade da grade (linhas/ mm)	Faixa analisada (cm ⁻¹)	Potência do <i>laser</i> (mW)
A170801	3	10	532	600	100 - 1400	1
A170802	3	10	633	600	100 - 1400	1
A170803a	3	10	532	600	100 - 1650	1
A170803b	3	20	633	600	100 - 1800	1
A170803c	3	20	633	600	100 - 1650	1

do *background* e a normalização dos espectros ocorreu por meio do *software* CrystalSleuth, disponível gratuitamente pelo projeto RRUFF.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As amostras A170801, A170802 e A170803 (Figuras 3, 5 e 7) foram analisadas por espectroscopia Raman, buscando não apenas a caracterização do mineral majoritário que as constituía, mas também a identificação da presença de outras espécies de minerais que compunham tais amostras. Os espectros apresentados a seguir são representativos das amostras supracitadas e as frequências de vibração neles encontrados foram discutidas de acordo com a literatura.

Espectroscopia Raman

Amostra A170801

O espectro Raman obtido para a amostra A170801 (Figura 2) é característico do mineral calcita (Figura 3). Ela é uma das formas polimórficas do carbonato de cálcio (CaCO₃) na natureza, sendo o mineral carbonático mais importante e abundante.^{32,33}

Os espectros Raman da calcita são comumente divididos em três seções,³² sendo elas a região de 1700-1200 cm⁻¹ relacionada com os modos de estiramento assimétrico das ligações C-O do grupo CO₃²⁻, a região de 1200-600 cm⁻¹, que é característica ao estiramento simétrico C-O do CO₃²⁻ e a região 500-100 cm⁻¹, atribuída às vibrações externas do CO₃²⁻. Analisando-se a Figura 3, é possível observar a presença de quatro bandas bem definidas que foram comparadas com dados presentes na literatura (Tabela 2).

Examinando atentamente a faixa de 1200-600 cm⁻¹ no espectro medido, é notória a presença de uma banda intensa em 1085 cm⁻¹ referente à vibração de estiramento simétrico do grupo carbonato.³⁵ De acordo com Frost e colaboradores,³⁵ a posição desta banda deriva da estrutura cristalina do mineral carbonático. Corroborando com isso, Faria⁴ esclarece que o carbonato de cálcio é encontrado na natureza em três formas cristalinas: calcita, aragonita e vaterita, as quais podem ser diferenciadas por espectroscopia Raman porque, apesar de terem a mesma composição, possuem arranjos cristalinos

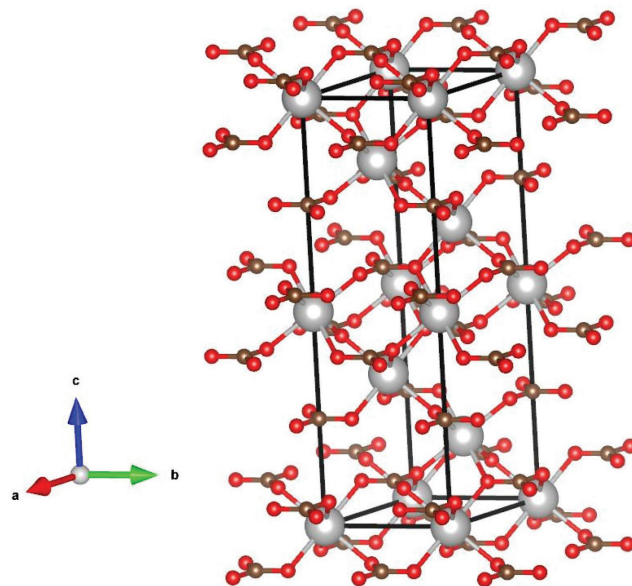


Figura 2. Estrutura cristalina da calcita, CaCO₃: Ca em cinza, C em marrom e O em vermelho.³⁴

Tabela 2. Frequências Raman do mineral calcita (cm⁻¹)

Amostra A170801	Ref. ³⁸	Ref. ³⁹	Ref. ³²
152	154	155	158
279	283	281	287
709	714	711	715
1085	1087	1085	1088

distintos. Ainda, a deformação angular no plano do íon CO₃²⁻ origina uma banda Raman de baixa intensidade em 709 cm⁻¹, sendo esta considerada uma banda característica da calcita.^{32,36} Na região do espectro Raman de 500-100 cm⁻¹, são observadas duas bandas nos comprimentos de onda, 152 e 279 cm⁻¹, sendo a última mais

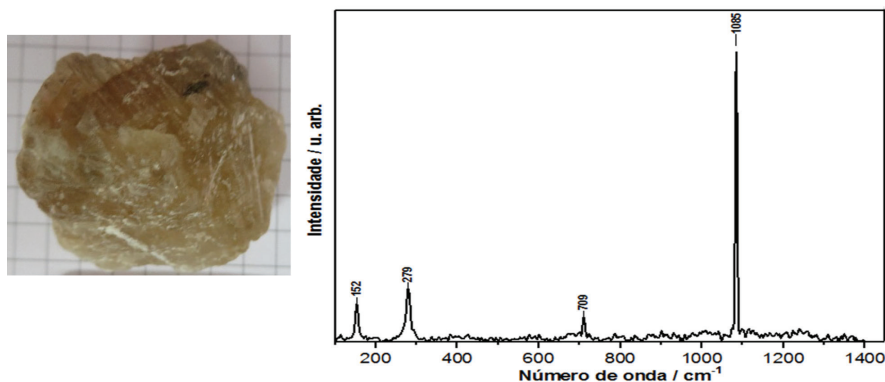


Figura 3. Amostra A170801 (calcita) e seu espectro Raman

intensa que a primeira. Essas bandas estão relacionadas às vibrações externas do grupo CO_3^{2-} , que envolvem oscilações translacionais e rotatórias desse grupo.³⁷

Amostra A170802

A análise por espectroscopia Raman da amostra A170802 permitiu caracterizá-la como sendo constituída pelo mineral espodumênio (Figura 4). O espodumênio possui a fórmula química $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ e pertence ao grupo dos piroxênios, fórmula geral $\text{M}_2\text{M}_1\text{Si}_2\text{O}_6$, apresentando simetria monoclinica e grupo espacial $C2/c$ à baixa pressão.⁴⁰ Na estrutura desse mineral, o sítio M1 forma cadeias de AlO_6 que separam as cadeias tetraédricas de SiO_4 e o sítio M2 apresenta coordenação 6, sendo este ocupado por Li.⁴¹ O espodumênio também apresenta três oxigênios em posições simetricamente não equivalentes: O1, O2 e O3. Os oxigênios O1 localizam-se no ápice do tetraedro de SiO_4 , os oxigênios O2 estão na base do tetraedro juntamente com os oxigênios O3, que são considerados oxigênios em ponte (O_p) por estarem ligados a dois átomos de silício, enquanto que os oxigênios O1 e O2 não estão em ponte (O_{np}), pois cada um está ligado a apenas um átomo de silício.^{42,43}

O espectro Raman dos silicatos de cadeias simples, como o espodumênio, são caracterizados por quatro tipos de vibrações: as de estiramento dos oxigênios que não estão em ponte (Si-O_{np}), as de estiramento de oxigênios em ponte (Si-O_p), as vibrações de deformação da ligação O-Si-O e os modos de vibração cátion-oxigênio (M-O), que incluem os cátions M1 e M2.^{44,45}

O espectro Raman obtido para a amostra A170802 é mostrado na Figura 5. As bandas correspondentes às vibrações Si-O_{np} são observadas em 1016 cm^{-1} , 1069 cm^{-1} e 1101 cm^{-1} . Os modos de estiramento das ligações Si-O_p estão localizados em 703 cm^{-1} e 783 cm^{-1} .

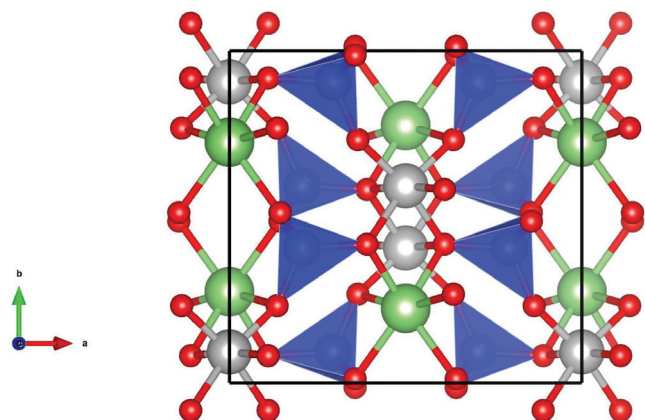


Figura 4. Estrutura cristalina do espodumênio, $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$: tetraedros Si em azul, Al em cinza, Li em verde e O em vermelho⁴⁵

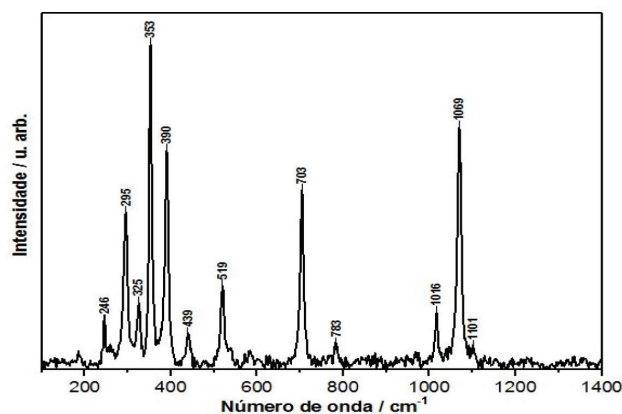


Figura 5. Amostra A170802 (espodumênio) e seu espectro Raman

A banda atribuída ao dobramento da ligação O-Si-O é observada em 519 cm^{-1} e a situada em 439 cm^{-1} corresponde ao estiramento da ligação Al-O pertencente ao grupo AlO_6 . As demais bandas presentes na região de baixa frequência do espectro são atribuídas às interações cátion-oxigênio. Esses dados foram comparados com a literatura e se encontram sumarizados na Tabela 3.

Tabela 3. Frequências Raman do mineral espodumênio (cm^{-1})

Amostra A170802	Ref. ⁴²	Ref. ⁴³
---	---	134
---	---	190
248	249	254
295	296	300
335	---	---
353	355	360
390	393	397
439	438	446
519	522	523
---	582	590
703	705	---
783	783	712
1016	1017	---
1069	1070	1076
1101	1098	---

Amostra A170803

As análises de espectroscopia Raman da amostra A170803 possibilitaram a identificação de três minerais nesse espécime: a muscovita, o quartzo e a grafita.

A muscovita (Figura 6) é um mineral pertencente ao grupo das micas, cuja fórmula química é $\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$.^{46,47} Sua estrutura é constituída por camadas tetraédricas-octaédricas-tetraédricas (TOT) unidas pelos cátions de K^+ , que ocupam os sítos octaédricos. O potássio é coordenado por dois íons OH^- e por quatro oxigênios apicais que não estão em ponte (O_{np}) e que pertencem às camadas tetraédricas superiores e inferiores. As camadas estruturais de muscovita possuem dois sítos tetraédricos, T_1 e T_2 , que estão majoritariamente ocupados por Si^{4+} . Tais camadas apresentam tetraedros individuais que estão unidos através do compartilhamento de oxigênios basais que se encontram em ponte (O_p). Os cátions Al^{3+} formam uma camada de octaedros coordenados por quatro O_{np} e dois OH^- .^{48,49}

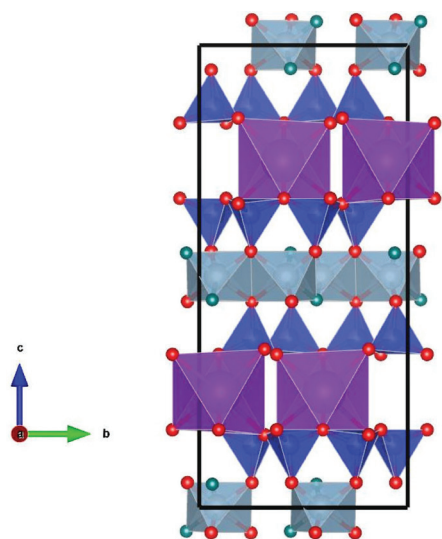


Figura 6. Estrutura cristalina da muscovita, $KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH,F)_2$: octaedros K em roxo, tetraedros Si em azul, octaedros Al em cinza, O em vermelho e (OH,F) em verde ⁵¹

O espectro Raman obtido para a muscovita (Figura 7a) está de acordo com os dados da literatura e estes se encontram registrados na Tabela 4. As bandas localizadas nas frequências de 1092 cm^{-1} e em 906 cm^{-1} são referentes às vibrações de estiramento de Si-O-Si e Si-O-Al, respectivamente. Já as bandas presentes em 747 e 701 cm^{-1} , surgem em decorrência das vibrações de O-Al-O.⁴⁸ As bandas localizadas em torno de 420 e 260 cm^{-1} envolvem vibração de tipos variados, sendo elas associadas principalmente às translações O-Al-O e O-Si-O. O pico Raman em 189 cm^{-1} pode ser atribuído ao estiramento das ligações Al-OH.⁵⁰

O mineral quartzo (Figura 8) foi encontrado em uma pequena região da amostra A170803 após comparação do espectro obtido com a base de dados RRUFF.⁵² O quartzo, SiO_2 , possui sistema hexagonal e grupo espacial $P3_121$ ou $P3_221$. Ele é um dos minerais mais abundantes da crosta terrestre, representando cerca de 12% de seu peso e podendo ser encontrado em rochas ígneas e sedimentares.⁵³ O espectro Raman obtido para esse mineral (Figura 7b) apresentou dez bandas relacionadas a três tipos de vibrações, sendo elas o estiramento das ligações Si-O, a deformação angular de O-Si-O e a deformação angular de Si-O-Si.⁵⁴ As informações obtidas foram comparadas e estão de acordo com dados presentes na literatura (Tabela 5).

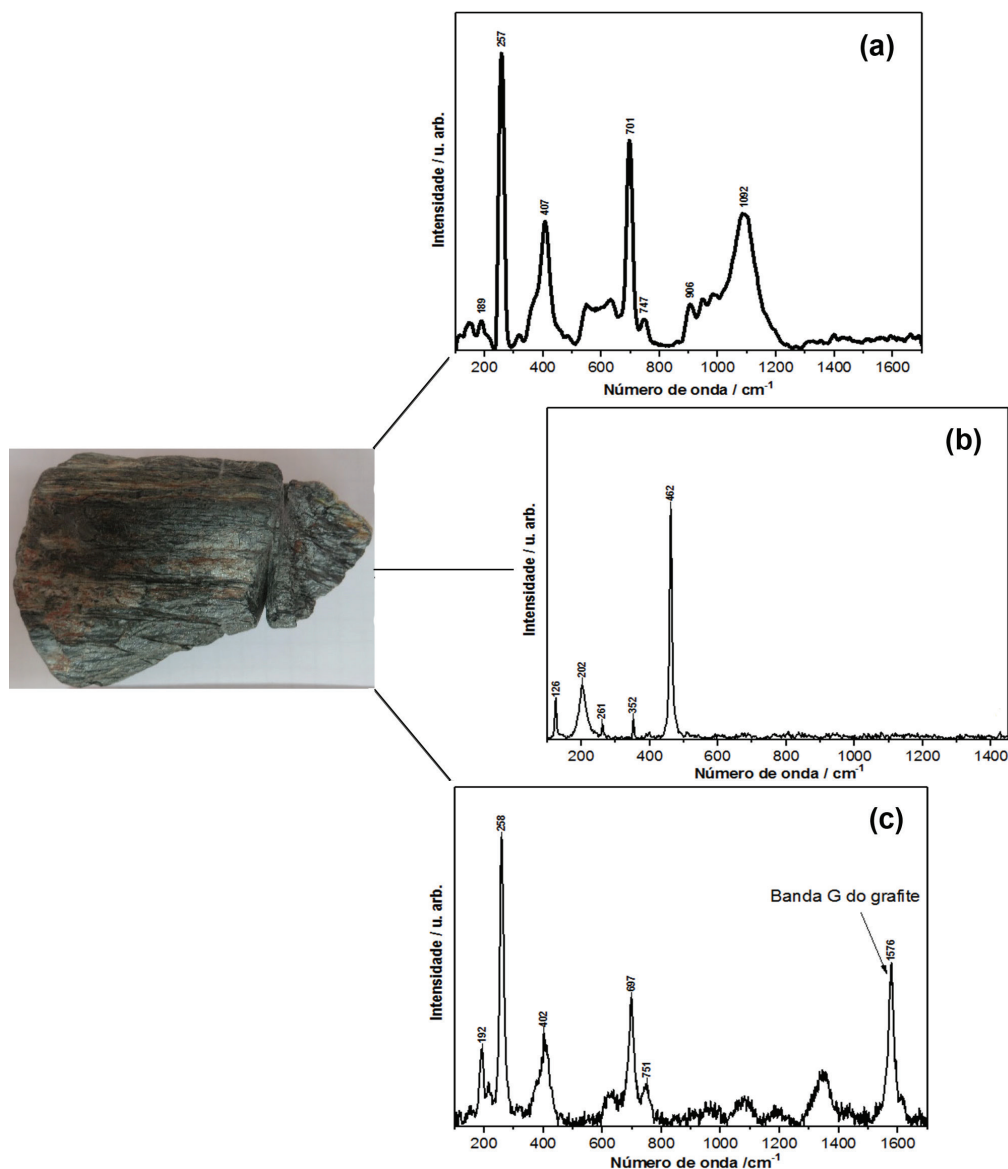


Figura 7. Amostra A170803 e os espectros Raman dos minerais que a constitui: espectro (a) muscovita, (b) quartzo e (c) mistura de grafita e muscovita

Outro mineral encontrado na amostra A170803 foi a grafita (Figura 9). A grafita pertence ao sistema hexagonal, grupo espacial $P6_3/mmc$ ou $R\bar{3}m$ e é estruturalmente construída a partir do

Tabela 4. Frequências Raman do mineral muscovita (cm^{-1})

Amostra A170803	Ref. ⁵⁰	Ref. ⁴⁸	Ref. ⁴⁸
195	197	191	188
264	263	262	262
407	407	419	420
---	579	---	---
701	703	703	701
750	755	752	753
909	914	900	899
1091	1127	1097	1102

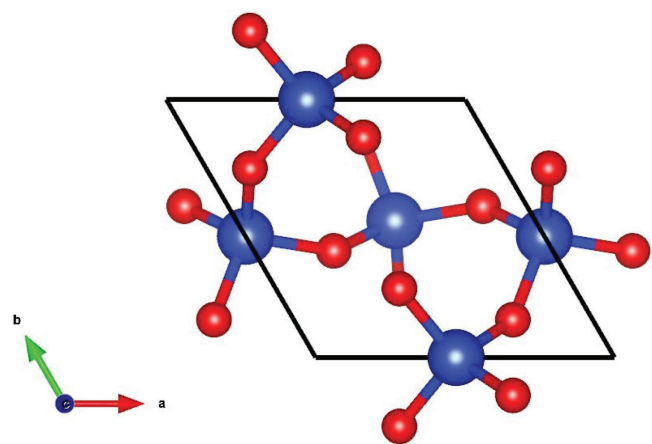


Figura 8. Estrutura cristalina do quartzo, SiO_2 ; Si em azul e O em vermelho⁵⁵

empilhamento de planos hexagonais formados por átomos de carbono sp^2 . Os átomos de C presentes em um plano estão unidos por ligações covalentes, e esses planos se mantêm sobrepostos por meio de uma interação fraca de Van der Waals.^{59,60} O espectro Raman da grafita é composto por uma única banda, conhecida como banda G, que pode ser observada nas proximidades de 1580 cm^{-1} ,^{61,62} sendo ela atribuída às vibrações longitudinais e transversais das ligações C-C no plano.⁶³ No espectro obtido para a amostra A170803 (Figura 7c), a banda G foi localizada em 1579 cm^{-1} , o que condiz com os dados presentes na literatura.⁵⁹⁻⁶³ Entretanto, não foi possível obter o espectro da grafita isoladamente, pois este mineral estava presente em grande quantidade na amostra juntamente com a muscovita. Deste modo, o espectro obtido possui bandas características da muscovita e a banda

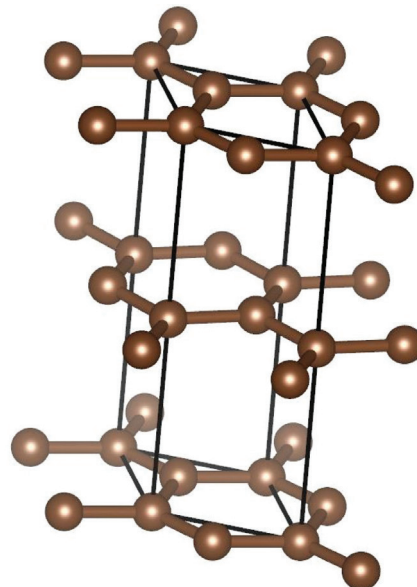


Figura 9. Estrutura cristalina da grafita, C.⁶⁴

Tabela 5. Frequências Raman e tipos de vibrações do mineral quartzo (cm^{-1})

Amostra A170803	Ref. ⁵⁶	Ref. ⁵⁷	Ref. ⁵⁸	Tipos de vibrações ⁵⁴
126	128	128	127	Deformação angular O-Si-O, deformação angular Si-O-Si e torção SI-O.
202	207.3	207.3	207	Estiramento Si-O, Deformação angular O-Si-O e torção SI-O.
261	267	265.9	263	Deformação angular O-Si-O e deformação angular Si-O-Si
352	358	356.5	354	Deformação angular O-Si-O
---	391	394.4	397	Deformação angular O-Si-O
---	403	403.9	---	---
---	452	---	453	Deformação angular O-Si-O
462	466	466.4	465	Estiramento Si-O e Deformação angular O-Si-O
---	479	---	---	Deformação angular O-Si-O
---	505	---	501	---
---	695	696.8	694	Estiramento Si-O
795	795	796.9	794	Estiramento Si-O
807	806	809.3	805	---
---	1063	1063.1	1064	Estiramento Si-O
1082	1082	1085.2	1082	Estiramento Si-O
---	1160	1160.2	1158	Estiramento Si-O
---	1228	1127	1228	---

G da grafita, que foi identificada após comparação com a base de dados e com a literatura.

CONCLUSÃO

Os dados espectroscópicos coletados para as três amostras mineralógicas pertencentes à coleção de minerais do Departamento de Engenharia Civil da UFSCar permitiram obter informações necessárias para a correta caracterização dos seus constituintes, sendo este o objetivo deste trabalho. A comparação dos espectros Raman das amostras com os dados presentes na literatura possibilitou identificar que a amostra A170801 é formada pelo mineral calcita (CaCO_3), que é um dos polimorfos do carbonato de cálcio encontrados na natureza. Também foi possível inferir que a amostra A170802 é constituída por espodumênio, $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$, e que a amostra A170803 apresenta uma composição heterogênea, sendo formada pelos minerais grafita (C), quartzo (SiO_2) e muscovita [$\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$]. É válido ressaltar que tais informações sobre A170803 não poderiam ter sido obtidas por meio da análise das propriedades comuns de caracterização de minerais como densidade, traço, dureza, brilho e clivagem; o que demonstra o potencial da espectroscopia Raman para a caracterização de minerais. Ademais, as descobertas desse trabalho possibilitam o uso das três amostras corretamente identificadas em disciplinas e atividades acadêmicas, auxiliando a formação prática de novas gerações de profissionais qualificados em muitos campos da Ciência e Tecnologia.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Dr^a Marcilene Dantas Ferreira do Departamento de Engenharia Civil da Universidade Federal de São Carlos por ter cedido as amostras analisadas neste trabalho. Agradecem ainda à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP - processos 2017/15761-8 e 2013/03487-8) e ao CNPq (113844/2018-2) pelo suporte financeiro.

REFERÊNCIAS

- Chalmin, E.; Menu, M.; Vignaud, C.; *Meas. Sci. Technol.* **2003**, *14*, 1590.
- De Faria, D. L. A.; Lopes, F.; *Vib. Spectrosc.* **2007**, *45*, 117.
- Edwards, H.; Drummond, L.; Russ, J.; *Spectrochim. Acta, A* **1998**, *54*, 1849.
- De Faria, D. L. A.; Lopes, F. N.; Souza, L. A. C.; Branco, H. D. O. C.; *Quim. Nova* **2011**, *34*, 1358.
- Duffin, C. J.; Moody, R. T. J.; Gardner-Thorpe, C.; *A History of Geology and Medicine*, Geological Society: London, 2013.
- Braga, P. F. A.; França, S. C. A. Em *Valorização de Pegmatitos Litíferos*; Martins, L. M. P., Oliveira, D. P. S., Silva, R., Viegas, H. M. C., Bôas, R. C. V., eds; Fátima Engel: Lisboa, 2011, cap. 13.
- Taoré, K.; Ouedraogo, G. V.; Blanchart, P.; Jernot, J.-P.; Gomina, M.; *J. Eur. Ceram. Soc.* **2007**, *27*, 1677.
- Hazen, R. M.; *J. Geol. Educ.* **1984**, *32*, 288.
- Callapez, P.; Brandão, J. M.; *Livro de Actas do Congresso Luso-Brasileiro de Historia das Ciências*, Coimbra, Portugal, 2011.
- Mazzoleni, P.; Barone, G.; Raneri, S.; Aquilia, E.; Bersani, D.; Cirrincione, R.; *Plinius* **2016**, *42*, 112.
- Barbosa, L. M.; *Sitientibus* **2000**, *23*, 9.
- De Faria, D. L. A.; Afonso, M. C.; Edwards, H. G. M.; *Revista do Museu de Arqueologia e Etnologia* **2002**, *12*, 249.
- Sala, O.; *Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho*, 2nd ed., Editora Unesp: São Paulo, 2008.
- Ando, R. A.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade de São Paulo, Brasil, 2005.
- De Faria, D. L. A.; Santos, L. G. C.; Gonçalves, N. S.; *Quim. Nova* **1997**, *20*, 319.
- Sala, O.; *Tese de Livre Docência*, Universidade de São Paulo, Brasil, 1986.
- Oliveira, L. D.; *Cad. Tematicos Quim. Nova Esc.* **2001**, *4*, 24.
- Nasdala, L.; Smith, D.; Kaindl, R.; Ziemann, M. A.; Em *Spectroscopic methods in mineralogy*, Beran, A., Libowitzky, E., eds.; Eötvös University Press: Budapest, 2004, cap. 7.
- Hope, G.; Woods, R.; Munce, C.; *Miner. Eng.* **2001**, *14*, 1565.
- Das, S.; Hendry, M. J.; *Chem. Geol.* **2011**, *290*, 101.
- Haskin, L. A.; Wang, A.; Rockow, K. M.; Jolliff, B. L.; Korotev, R. L.; Viskupic, K. M.; *J. Geophys. Res.: Planets* **1997**, *102*, 19293.
- Andò, S.; Garzanti, E.; *Geological Society, London, Special Publications* **2014**, *386*, 395.
- Bartholomew, P.; Dyar, M.; Brady, J.; *J. Raman Spectrosc.* **2015**, *46*, 889.
- White, S. N.; *Chem. Geol.* **2009**, *259*, 240.
- Vitek, P.; Ali, E. M.; Edwards, H. G.; Jehlička, J.; Cox, R.; Page, K.; *Spectrochim. Acta, A* **2012**, *86*, 320.
- Griffith, W.; *Nature* **1969**, *224*, 264.
- Rull, F.; Martinez-Frias, J.; Sansano, A.; Medina, J.; Edwards, H.; *J. Raman Spectrosc.* **2004**, *35*, 497.
- Courreges-Lacoste, G. B.; Ahlers, B.; Pérez, F. R.; *Spectrochim. Acta, A* **2007**, *68*, 1023.
- De Faria, D. L. A.; Santos, L.; Gonçalves, N.; *Quim. Nova* **1997**, *20*, 319.
- Fredericci, C.; Ferreira, D. C.; Oliveira, M. C. B.; da Silveira, P. N.; *Revista IPT: Tecnologia e Inovação* **2016**, *1*, 13.
- Roach, N.; Reddy, K.; *Trends Soil Sci.* **2004**, *3*, 1.
- Sun, J.; Wu, Z.; Cheng, H.; Zhang, Z.; Frost, R. L.; *Spectrochim. Acta, A* **2014**, *117*, 158.
- Lippmann F.; *Sedimentary Carbonate Minerals*, 1st ed., Springer-Verlag Berlin Heidelberg: Berlin, 1973.
- Graf, D. L.; *American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials* **1990**, *46*, 1283.
- Frost, R. L.; Hales, M. C.; Wain, D. L.; *J. Raman Spectrosc.* **2008**, *39*, 108.
- Kontoyannis, C. G.; Vagenas, N. V.; *Analyst (Cambridge, U. K.)* **2000**, *125*, 251.
- Krishnamurti, D.; *Proc. - Indian Acad. Sci., Math. Sci.* **1957**, *46*, 183
- Herman, R. G.; Bogdan, C. E.; Sommer, A. J.; Simpson, D. R.; *Appl. Spectrosc.* **1987**, *41*, 437.
- Rutt, H.; Nicola, J.; *J. Phys. C: Solid State Phys.* **1974**, *7*, 4522.
- Pommier, C.; Denton, M. B.; Downs, R. T.; *J. Raman Spectrosc.* **2003**, *34*, 769.
- Weselucha-Birczyńska A.; Słowakiewicz, M.; Natkaniec-Nowak, L.; Proniewicz, L.; *Spectrochim. Acta, A* **2011**, *79*, 789.
- Cameron M.; Sueno, S.; Prewitt, C. T.; Papike, J. J.; *Am. Mineral.* **1973**, *58*, 594.
- Clarck, J.; Appleman, D. E.; Papike, J. J.; *Mineral. Soc. Am., Spec. Pap.* **1969**, *2*, 31.
- Buzatu, A.; Buzgar, N.; *An. Stiint. Univ. "Al. I. Cuza" Iasi, Sect. 2b: Geol.* **2010**, *56*, 107; Adams, D. M.; Hills, D. J.; *Dalton Trans.* **1977**, *16*, 1562.
- Cameron, M.; Sueno, S.; Prewitt, C. T.; Papike, J. J.; *American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials* **1973**, *58*, 594.
- Tlili, A.; Smith, D.; Beny, J.; Boyer, H.; *Mineral. Mag.* **1989**, *53*, 165.
- Li, H.; Zhang, L.; Christy, A. G. Em *Ultra-high-Pressure Metamorphism: 25 years after the discovery of coesite and diamond*; Dobrzhinetskaya, L., Faryad, S.W., Wallis, S., Cuthbert, S., eds.; Elsevier, 2011, cap. 7.
- Šontevska, V.; Jovanovski, G.; Makreski, P.; Raškowska, A.; Šoptrejanova, B.; *Acta Chim. Slov.* **2008**, *55*, 757.

49. Bárcena, J. L.; Urbina, M.; Rowlands, A. P.; Beneitez, P.; Millán, A.; Calderón, T.; *Radiat. Prot. Dosim.* **1999**, *84*, 289.
50. Singha, M.; Singh, L.; *Indian J. Pure Appl. Phys.* **2016**, *54*, 116.
51. Richardson, S. M.; Richardson, J. W.; *Am. Mineral.* **1982**, *67*, 69.
52. <http://truff.info/>, acessada em abril 2019.
53. Saikia, B. J.; Parthasarathy, G.; Sarmah, N.; *Bull. Mater. Sci.* **2008**, *31*, 775.
54. Etchepare, J.; Merian, M.; Smetankine, L.; *J. Chem. Phys.* **1974**, *60*, 1873.
55. Levien, L.; Prewitt, C. T.; Weidner, D. J.; *Am. Mineral.* **1980**, *65*, 920.
56. Saksena, B. D.; *Proc. - Indian Acad. Sci., Math. Sci., A* **1940**, *12*, 93.
57. Rasetti, F.; *Il Nuovo Cimento* **1932**, *9*, 72.
58. Nedungadi, T. M. K.; *Indian Acad. Sci., Math. Sci.* **1940**, *11*, 96.
59. Tuinstra, F.; Koenig, J. L.; *J. Chem. Phys.* **1970**, *53*, 1126.
60. Reich, S.; Thomsen, C.; *Philos. Trans. R. Soc., A* **2004**, *362*, 2271.
61. Ferrari, A. C.; *Solid State Commun.* **2007**, *143*, 47.
62. Hodkiewicz, J.; *Characterizing carbon materials with Raman spectroscopy*, Thermo Scientific Application Note. 2010, 51946.
63. Pimenta, M.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M. S.; Cancado, L.; Jorio, A.; Saito, R.; *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 1276.
64. Fayos, J.; *J. Solid State Chem.* **1999**, *148*, 278.