Recebido em 13/09/2020 e aprovado em 25/04/2021

APLICAÇÃO DA ESPECTROSCOPIA FT-IR E RAMAN PARA CARACTERIZAÇÃO DE SOLO OBTIDO EM ESCAVAÇÃO NO SÍTIO ARQUEOLÓGICO TEMPLO DOS PILARES, MATO GROSSO DO SUL

APPLICATION OF FT-IR AND RAMAN SPECTROSCOPY FOR CHARACTERIZATION OF SOIL OBTAINED IN EXCAVATION AT THE PILLARS-MS TEMPLE ARCHAEOLOGICAL SITE, MATO GROSSO DO SUL

Cássia Patrícia Seccatto¹

cassiapseccatto@hotmail.com

<https://orcid.org/0000-0003-1673-575x>

Jaldair Araujo e Nobrega²

jaldair@gmail.com

<https://orcid.org/0000-0002-1079-2780>

Rozanna Marques Muzzi²

rozannamuzzi@ufgd.edu.br

<https://orcid.org/0000-0002-8491-5122>

Rodrigo Luiz Simas de Aguiar³

rodrigoaguiar@ufgd.edu.br

<https://orcid.org/0000-0001-8973-8332>

128

RESUMO

O presente estudo buscou determinar através da técnica FT-IR e Raman, características do solo coletado no sítio arqueológico 'Templo dos Pilares' localizado no município de Alcinópolis. Através da análise de FT-IR, pode-se observar que os átomos de compostos orgânicos podem ter sua vibração com amplitude aumentada ao redor das ligações covalentes que os ligam, nesse processo cada mudança de nível de energia vibracional corresponde uma série de mudanças de níveis de energia rotacional e assim originando as bandas com diferentes comprimentos de ondas observadas no espectro.

Palavras-chave: FT-IR; Caracterização; Arqueológico.

¹ Discente, Programa de Pós graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, UFGD.

² Programa de Pós graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, UFGD.

³ Laboratório de Arqueologia, UFGD.

ABSTRACT

The present study sought to determine, using the FT-IR and Raman technique, characteristics of the soil collected at the archaeological site 'Temple of the Pillars' located in the municipality of Alcinópolis. Through the analysis of FT-IR, it can be observed that the atoms of compounds can have their vibration with increased amplitude around the connections of the bonds that connect them, in this process each change of level of vibrational energy corresponding to a series of level changes of rotational energy and thus originating the bands with different wavelengths observed in the spectrum.

Keywords: FT-IR; Characterization; Archaeological.

CONTEXTO DA PESQUISA⁴

O estudo da arqueologia tem se mostrado cada vez mais importante para atualidade, pois através das escavações pode se investigar artefatos deixados na terra que podem servir de subsídios para entendermos melhor os costumes de vidas dos antepassados. O sítio arqueológico 'Templo dos Pilares' está localizado no município de Alcinópolis, norte do Estado de Mato Grosso do Sul, Brasil. No decorrer das escavações arqueológicas, foram encontrados fragmentos com datação de três a dez mil anos atrás, onde a vegetação e o clima eram diferentes, assim o estudo desses fragmentos tem grande importância para compreensão de vidas pretéritas, e de como eram feitas as ocupações contextuais e ambientais na região, sendo assim o estudo e análises de solo e de outros artefatos, se tornam significativos, pois evidenciam e restauram aspectos de como era a ocupação dos ancestrais na região.

⁴ Esta pesquisa teve o apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, (CAPES), Universidade Federal da Grande Dourados e Laboratório de Raman do Departamento de Física da Universidade Federal de São Carlos UFSCar.

Neste presente estudo foi realizada uma análise de FT-IR e Raman, para melhor caracterização deste solo, que com o passar do tempo pode ter sofrido algumas modificações morfológicas, mineralógicas, físicas e químicas.

Com a análise de FT-IR, realizada no solo pode-se observar que os átomos de compostos orgânicos têm sua vibração com uma ampla amplitude ao redor das ligações covalentes, nesse processo cada mudança de nível de energia vibracional corresponde uma série de mudanças de níveis de energia rotacional, assim as linhas se sobrepõem originando as bandas que podem ser observadas no espectro.

O estudo da espectroscopia Raman é uma técnica analítica muito utilizada na caracterização de materiais de carbono amorfo, pois é uma técnica não destrutiva, nesse contexto sua aplicação permite a caracterização de materiais arqueológicos para poder compreender costumes e ocorrências pretéritas, (PADILHA, et. al 2017).

A análise espectroscópica baseada na interação da radiação eletromagnética com a matéria se torna um instrumento significativo para caracterização de materiais em todos os âmbitos e dependendo da radiação podem-se obter informações de diferentes características e propriedades das matérias analisadas.

ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO

Segundo Ferraresi, (2012), a espectroscopia na região do infravermelho é uma resultante de diferentes vibrações moleculares, no qual essa região fica abaixo do espectro visível de 4000 a 400 cm^{-1} e apresentam sinais referentes às vibrações fundamentais das moléculas de cada amostra.

O espectro do infravermelho compreende uma radiação com números de ondas conhecidos como infravermelho próximo, (12.800 a 4.000 cm^{-1}), médio, (4.000 a 200 cm^{-1}), e distante, (200 a 10 cm^{-1}), e a região mais utilizada para o estudo analítico é o infravermelho médio, (4.000 a 400 cm^{-1}), (THIAGO, 2016).

O espectro de absorção no infravermelho tem a princípio a radiação eletromagnética incidente e tem uma componente com frequência correspondente a uma transição entre dois níveis vibracionais, onde a absorção da radiação no infravermelho interfere nas ligações covalentes das moléculas. Os movimentos dos átomos apresentam modos vibracionais, podendo ser rotacionais, de deformação ou estiramento das ligações e essas vibrações moleculares podem ser classificadas em vibrações de deformação axial, (*stretching*), que ocorre ao longo da ligação ou pode ocorrer de forma angular, (*bending*), que ocorre no ângulo da ligação, no qual as mesmas podem ser simétricas ou assimétricas, como mostra a figura 1, (THIAGO, 2016).

Deformações Axiais

Deformações Angulares

Figura 1. Modos de vibração molecular, fonte: LEITE, 2012.

132

ESPECTROSCOPIA RAMAN

A espectroscopia Raman tem sido muito utilizada nos últimos anos no uso de métodos físico-químicos para caracterização de bens arqueológicos.

O espectro Raman consiste no espalhamento da radiação, diferentemente do infravermelho que está relacionado com a energia de absorção, portanto o Raman depende da intensidade da radiação espalhada sobre a amostra em função da energia dessa radiação e a diferença entre a energia da radiação incidente e a espalhada é dada por: $(E_i - E_e = \Delta E_v)$, muitas vezes chamada de deslocamento Raman, (Raman shift). 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, (FARIA et. al 2002).

As vibrações moleculares são estudadas através das análises da espectroscopia vibracional, que pode ser de absorção no infravermelho, de espalhamento Raman ou espectroscopia de espalhamento de nêutrons, entretanto as mais utilizadas, nas áreas analíticas são Raman e Infravermelho.

A espectroscopia Raman consiste na radiação monocromática incidida na amostra a ser estudada, através do espalhamento da frequência. Essa técnica é muito importante para caracterização de diferentes materiais, pois nos fornece informações químicas e estruturais do material.

De acordo com FARIA et. al 2002. A espectroscopia Raman nos permite analisar regiões abaixo de 400 cm^{-1} , onde aparecem vibrações moleculares de espécies inorgânicas, como óxidos, e analisar as regiões de frequências maiores, (região de impressão digital das moléculas), no caso de compostos orgânicos. A radiação espalhada pode ter energia igual ou diferente da radiação incidente, se for igual à diferença de energia entre elas é zero, e no Raman o espectro é apresentado uma linha intensa em 0 cm^{-1} , (linha Rayleigh), como apresentado na figura 2. Porém se for diferente, tanto pode ser maior quanto menor, dando origem às regiões Stokes e

anti-Stokes do espectro. As intensidades das bandas na região anti-Stokes dependem do número de moléculas no estado de vibração excitado, ($v = 1$).

Figura 2: Espectro Raman apresentado em uma linha intensa em 0 cm^{-1} , (linha Rayleigh), (FARIA et. al 2002).

A espectroscopia Raman, é constantemente utilizada na identificação, caracterização e esclarecimento 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, (SANTOS, et. al 2019).

METODOLOGIA

A amostra de solo cru foi coletada através do método de quadriculamentos realizados no sítio arqueológico “Templo do Pilares” e foi separada de acordo com os níveis de escavação, no qual a amostra utilizada no presente estudo foi coletada da quadricula N8 do nível 3, que corresponde a 30 cm de profundidade, e para as análises de FT-IR e Raman, foi seca em estufa por 12 horas a 200°C.

Os dados espectrais de FT-IR foram registrados no instrumento *JASCO* FT/IR-4100, (Fourier Transform Spectrometer), usando aproximadamente 10 mg de amostra de solo com aproximadamente 100 mg de KBr, (brometo de potássio). A amostra foi misturada com KBr até que uma mistura homogênea fosse obtida, assim foram prensados para formação de um disco, que posteriormente foi encaixado no porta amostra para obtenção dos espectros, no qual foram registrados na faixa de 400 a 4000 cm^{-1} , e a resolução espectral utilizada foi de 4 cm^{-1} .

A análise de Raman foi realizada através do equipamento Tip Enhanced Raman Scattering, onde a região observada no espectro foi de 40 a 2000 cm^{-1} , com o objetivo de promover uma identificação e caracterização dos componentes presentes no solo.

ANÁLISE DOS DADOS

Análise de FT-IR é uma técnica bastante utilizada para identificar os grupos funcionais presentes nas amostras, podendo identificar o surgimento e desaparecimentos dos mesmos.

A partir do espectro obtido na análise de espectroscopia de infravermelho, (FT-IR), apresentado na figura 3, foi possível observar que o espectro da amostra de solo é caracterizado por várias bandas, sendo os principais encontrados em 3416, 3157, 2347, 1885, 1575, 1386, 1086, 775, 689 e 454.

Figura 3. Espectro de FT-IR do solo arqueológico, (Q.N8 nível 3).

Os picos que aparecem nas bandas entre as faixas de 689 a 775 cm^{-1} , são característicos de compostos aromáticos e de grupos de minerais, (C-H deformados; O-H deformados), (PADILHA, et. al 2017).

Esses compósitos podem estar relacionados a acúmulos de substâncias pretéricas enterradas no solo, podendo ter um acréscimo de acordo com a profundidade da coleta. As bandas entre as faixas de 775 a 1086 cm^{-1} podem ser referente aos grupos de Carboidratos; Silicatos de Alumínio dos Minerais, (C-OH); (-COH), e estiramento, (C-O-C). Esses grupos podem ser evidenciados através da presença de grandes quantidades de fragmentos pirogênicos encontrados na amostra e em virtude também de grandes quantidades de matéria orgânica, o que explica também o aumento do pH nesse nível.

Além de que a presença da banda em 1086 cm^{-1} referente às vibrações O-Al-OH, pode estar relacionada com a presença de caulinita, que segundo Dick et al, (2002), é confirmada pela vibração de O-Al-OH. Os picos observados no espectro na banda de 3416 cm^{-1} são característicos da vibração O-Al-OH, e a região de 1575 refere-se à deformação axial de C=C que são típicos dos grupos aromáticos, relacionados à presença de carbono no solo, que característico de uma composição de matéria orgânica humificada.

Através da análise da espectroscopia Raman, foi possível observar que o gráfico é caracterizado por dois principais picos encontrados em $1348,52\text{ cm}^{-1}$ e $1565,62\text{ cm}^{-1}$, apresentados na figura 4.

Figura 4: Espectro Raman do solo arqueológico, (Q.N8 nível 3).

O gráfico apresentou picos que são característicos de carbono amorfo, o pico na faixa próxima de $1348,52\text{ cm}^{-1}$, mostra um conjunto de variáveis que podem indicar o grau de cristalinidade ou amorfização dos materiais.

A banda próxima de $1565,62\text{ cm}^{-1}$ apresentou estruturas que é característico de carbono amorfo, minerais e partículas de material orgânico pirolisado depositados no solo por civilizações pretéritas, e essas quantidades podem aumentar de acordo com a profundidade.

Segundo PADILHA, et. al, (2017), a presença de carbono no solo, é evidenciado através da presença de grandes quantidades de fragmentos pirogênicos encontrados na amostra e em virtude também de grandes quantidades de matéria orgânica, característico de uma composição de matéria orgânica húmica que podem estar relacionados a acúmulos de substâncias pretéritas enterradas no solo e que podem estar adsorvidos em sua estrutura.

CONCLUSÕES

Os resultados das análises por espectroscopias de FT-IR e Raman, apresentaram a presença de grupos funcionais semelhantes à latossolo com caráter álico, mostrando a presença de grupos carbonatos de cálcio e hidróxidos de cálcio que podem estar associados à presença de cinzas presentes no solo, que é característico de uma composição de matéria orgânica húmica.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

D.P. DICK et al. Chemical characterization and infrared spectroscopy of soil organic matter from two southern Brazilian soils. *Ciência Rural*, Santa Maria, v.38, n.4, p.1167-1171, jul, 2008.

FARIA, Dalva Lucia A; AFONSO Marisa C; EDWARDS, Howell G.M. Espectroscopia Raman: Uma nova luz no estudo de bens culturais. *Rev. do Museu de Arqueologia e Etnologia*, São Paulo, 12: 249-267, 2002.

FERRARESI, Tatiana Maris, SILVA, Wilson Tadeu Lopes, Martin-Neto, Ladislau, SILVEIRA, Pedro Marques, MADARI, Beáta Emöke. Espectroscopia de infravermelho na determinação da textura do solo. *Rev. Bras. Ciênc. Solo* vol.36 n.6 Viçosa Nov./Dec. 2012.

LEITE, Diego de Oliveira, Prado, Rogério Junqueira. Espectroscopia no infravermelho: uma apresentação para o Ensino Médio. Instituto de Física, Universidade Federal do Mato Grosso, Cuiabá, MT, Brasil/2012.

PADILHA, F. J.; Silva, M. S; Guimarães, R. S; Cedano, J. C. C; Oliveira, D. M; Damaceno, J. B. D; Achete, C. A.; Falcão, N. P. S. Uso da Espectroscopia Raman e FT-IR na Caracterização do Biocarvão em Latossolo Amarelo da Amazônia Central,2017. Rev. Virtual Quim. |Vol 9|No. 5.

SANTOS, Adriele R; MENEZES, Denise B; ELLENA, Javier. Aplicação da espectroscopia Raman na caracterização de minerais pertencentes a uma geocoleção. Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, 13566-590 São Carlos – SP, Brasil,2019.

THIAGO, Nayrê Ohana de Souza. A utilização de métodos espectroscópicos para a avaliação de ácidos húmicos extraídos de solos de diferentes sistemas produtivos de pastagens. 2016.109f. Dissertação de Mestrado- Universidade de São Paulo, São Carlos, 2016.