



Estudio no destructivo de material sólido extraído en el dragado del Río Paraguay por espectroscopia Raman

Celeste Aquino Ayala ^{1*}, Enrique Páez ¹, Sergio D. Ríos ^{1,2}, Ricardo Souberlich ¹, María Idoyaga ³, Edher Herrera ¹

Abstract

The Raman Spectroscopy is a non-destructive technique used to identify the chemical and structural composition of different materials. Through this technique, it was performed the characterization and identification of eighteen (18) solid fragments extracted during the dredging of the Paraguay River and donated to the Paleontology Laboratory of the Faculty of Exact and Natural Sciences of the National University Asunción (FACEN-UNA). With the discrimination of the spectrum of the extracted fragments, obtained by Raman Spectroscopy, it was achieved a quick and effective determination of their animal origin, mainly detecting the presence of organic groups, C-H bonds and PO_4^{3-} groups. This work was performed under the Project PINV15-120, cofounded by the National Council of Science and Technology (CONACYT) and FACEN-UNA.

Keywords: Raman spectroscopy, dredging, fossil.

Introducción

La espectroscopia Raman permite la identificación de la composición química y estructural de diferentes moléculas (Ferraro et al., 2003).

La técnica está basada en el efecto Raman (Otero *et al.*, 2014) que consiste en la dispersión inelástica de una fracción de luz incidente en la muestra, la que sufre entonces un cambio de frecuencia debido al intercambio de energía con la materia en dicha colisión. Microscópicamente, este efecto se puede describir como una excitación de la nube electrónica de la molécula debido a la interacción con el fotón incidente. Si la molécula interactúa con el campo electromagnético, la transferencia de energía del campo a la molécula puede ocurrir sólo cuando las

¹ Departamento de Geología, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Campus Universitario, San Lorenzo. Paraguay.

*E-mail: celes.aquino@gmail.com

² Departamento de Arqueología y Paleontología. Secretaría Nacional de Cultura.

³ Comisión Nacional de Energía Atómica. Universidad Nacional de Asunción

condiciones de la frecuencia de Bohr son satisfechas, así la frecuencia es directamente proporcional a la energía de transición (Ferraro et al., 2003), expresada en la ecuación 1

$$\Delta E = h\Delta\nu \quad \text{Ecuación (1)}$$

Donde h es la constante de Planck y ν la frecuencia de la luz incidente y ΔE la diferencia de energía entre dos estados cuantizados.

Por lo general, la muestra se ilumina con un rayo láser, la luz emitida por este punto se recoge con una lente y es enviada a través de un monocromador y la luz recogida se dispersa en un detector o CCD. De este modo, se obtiene información vibracional que es característica de cada enlace químico, y por consiguiente de cada compuesto (Skoog et al., 2008).

Con la utilización de un sistema portátil de espectroscopia Raman del laboratorio de Paleontología de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la Universidad Nacional de Asunción, fue realizada la identificación de la composición elemental de fragmentos fósiles extraídos de un dragado realizado en el Río Paraguay en la zona de Remanso, por una entidad que ha donado los restos fósiles hallados en dicha zona al laboratorio anteriormente mencionado. Mediante la técnica utilizada se pretende determinar la composición de los restos fósiles del dragado.

En este trabajo mostramos los resultados de estudio mediante espectroscopia Raman de restos fósiles encontrados en el dragado del Río Paraguay, con el objeto principal de identificar en estas muestras la presencia de grupos orgánicos, enlaces C-H, grupos PO_4^{3-} y CO_3^{2-} .

Metodología

Posterior a la recepción de los fragmentos, éstos fueron clasificados de acuerdo a la forma y color en tres grupos: A, B y C. Los fragmentos no fueron sometidos a ningún tipo de tratamiento térmico ni químico.

En cada fragmento se seleccionaron varios puntos, que fueron ubicados en superficies lo más planas posibles para mejorar y facilitar la calidad de la señal, teniendo en cuenta la mayor cantidad de puntos en diferentes posiciones de la misma muestra para la obtención de los espectros.

El análisis para la composición química de las muestras se ha realizado con un espectrómetro Raman portable fabricado por B&W Tek modelo iRaman (BWS415- 785S), que dispone de una fuente de excitación con un diodo láser de 785nm con potencia máxima y un detector CCD (charged couple device) de 2048 cantidad de pixeles. El software empleado para adquisición y tratamiento de los espectros fue el BWSpecTM 4.10 del mismo fabricante.

Los espectros Raman fueron adquiridos con un acumulo de 10 medidas por punto, las intensidades y tiempo de medidas fueron ajustados para optimizar la calidad de los espectros, trabajando con una potencia máxima de 300 mW, y tiempos de adquisición desde 0,6 s hasta los 5 s, dependiendo de cada punto analizado.

Los espectros obtenidos fueron comparados con las regiones espectrales de los tres grupos principales que pueden existir en materiales fósiles: el grupo orgánico y los grupos PO_4^{3-} y CO_3^{2-} , los cuales sirven para la clasificación de los materiales analizados presentados en la Tabla 1.

Tabla 1. Asignación de bandas de los espectros Raman de las muestras

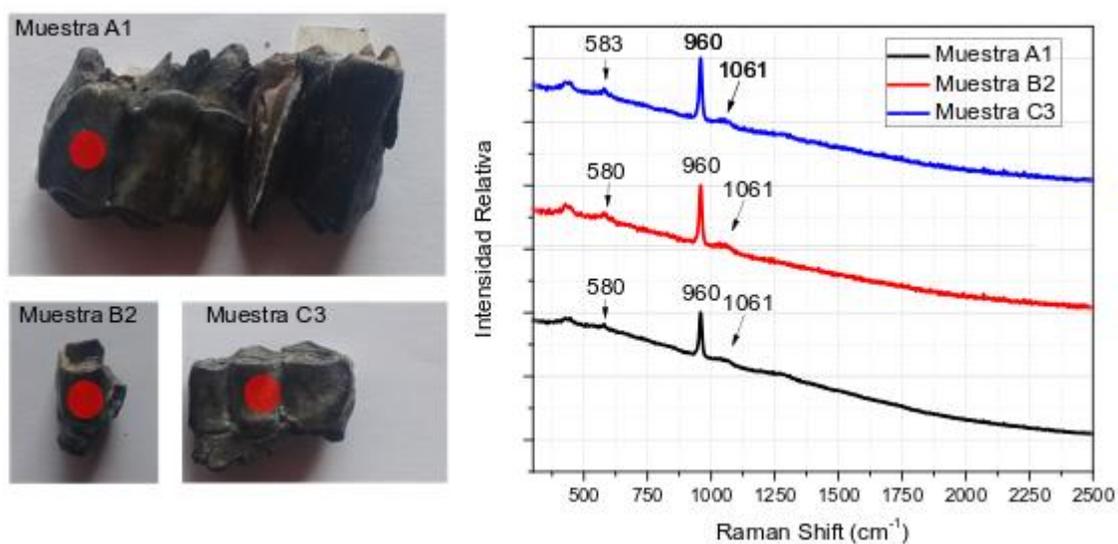
Región Espectral (cm ⁻¹)	Asignación	Referencias
~1200-1320	Amida I	Penel et al. (2005)
~1595-1700	Amida III	Kazanci et al. (2006)
~1400-1470	Orgánico	Grupos C-H
~2800-3100		
~960-961	PO_4^{3-}	Penel et al. (2005)
~430-450		
~1035-1048		
~1070-1075		
~587-604	CO_3^{2-}	Penel et al. (2005) Schauble et al. (2006)
~1063-1094		
~1415-1437		
~680-711		

Resultados Parciales

Los análisis de espectrometría Raman obtenidos presentan bandas e intensidades similares, con diferencias en algunos puntos de las muestras y se ha realizado la asignación de bandas por regiones espectrales, según la Tabla 1.

En la Figura N° 1, se observa los espectros normalizados de 3 muestras de cada grupo de clasificación en las que son indicadas las bandas con mayor intensidad correspondiente al rango espectral del grupo PO_4^{3-} , entorno de ~960 y 587 cm⁻¹ (Penel et al., 2005) propios del grupo PO_4^{3-} presente en los huesos. Además, son identificadas bandas próximas a las del CO_3^{2-} entorno de 1061 cm⁻¹ (Penel et al., 2005)

Los puntos rojos indicados en las imágenes de cada muestra indican el lugar de donde fueron colectados los espectros.

**Figura 1.** Espectros de espectroscopia Raman de muestras representativas de los grupos de clasificación A, B y C.

Como se aprecia en la figura 1, los tres espectros son relativamente similares. Con el fin de mejorar la calidad de la información de estos materiales están siendo realizados otros análisis como Difracción de rayos X y Fluorescencia de rayos X.

Existen espectros de espectroscopia Raman que aportan información adicional además de las presentadas en la Figura 1.

En la Figura N° 2, se observa en el espectro obtenido de la muestra C1 una variante espectral entre las muestras presentadas en la figura N° 1, las cuales corresponden a un grupo de muestras que han arrojado espectros diferenciados de los demás del mismo grupo. Se observa que las bandas de mayor intensidad son las correspondientes al rango espectral de la Amida I en la región de bandas ~1200-1320 cm^{-1} , también se observa picos en la región espectral correspondiente a la Amida III cuyas bandas van de ~1595-1700 cm^{-1} debido a la presencia de material orgánico y por último se observa el pico característico del grupo PO_4^{3-} en las bandas de ~960-961 cm^{-1} .

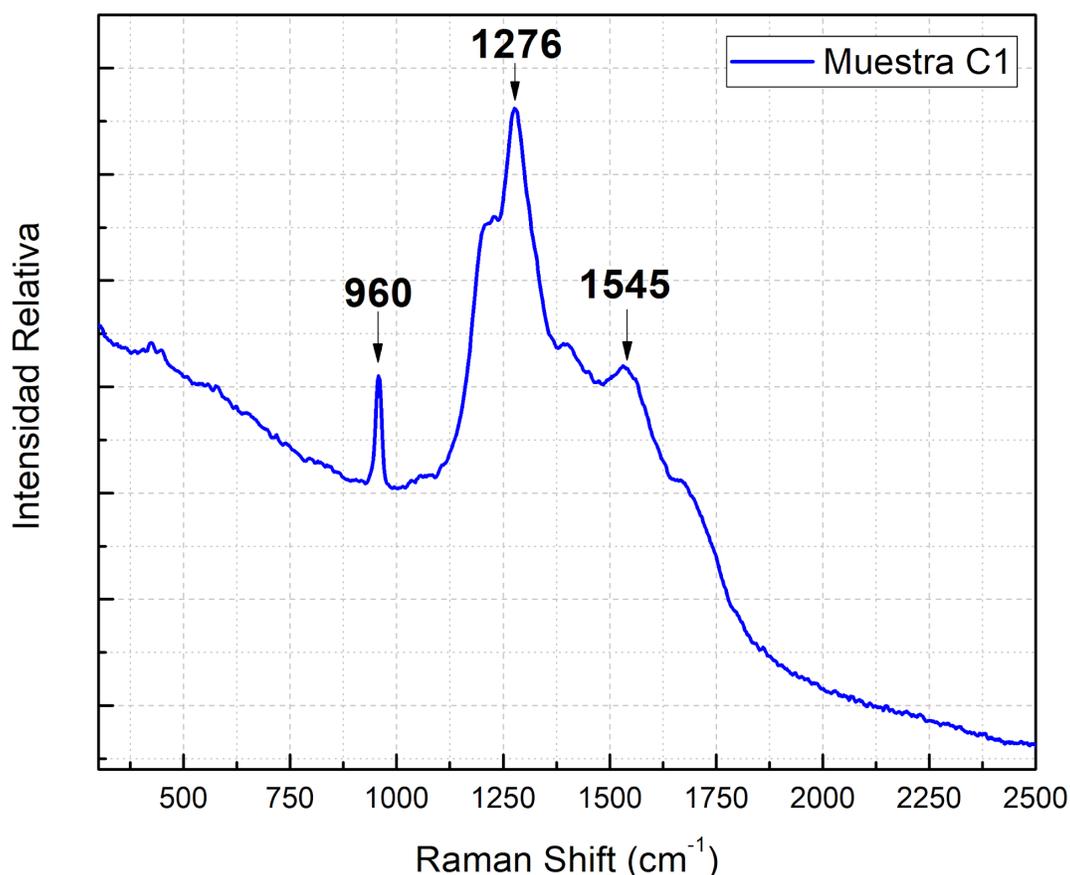


Figura 2. Espectro del grupo de clasificación C de la muestra C1.

Se han identificado las bandas pertenecientes a los modos de vibración ν_1 , ν_2 y ν_4 del grupo PO_4^{3-} .

Conclusiones

De los 18 fragmentos, 14 de ellos presentaron características similares, en las cuales las bandas pertenecientes a los modos de vibración ν_1 , ν_2 , ν_3 y ν_4 del grupo PO_4^{3-} fueron identificados. La técnica de espectroscopia Raman demuestra una gran versatilidad y rapidez para la identificación de material fósil a través de la identificación de bandas del PO_4^{3-} .

En los 4 fragmentos restantes fueron identificados bandas Raman pertenecientes a material orgánico, además de identificar el modo de vibración ν_1 del grupo PO_4^{3-} .

En vista de la naturaleza de algunas muestras (baja cristalinidad, presencia de material orgánico etc.), ocurre un proceso de absorción de la luz incidente (Alonso et al., 2016), que puede ocultar o interferir las bandas Raman de interés conforme se observa en la Figura N° 2.

Debido a las limitaciones de la espectroscopia Raman, no es posible determinar los cambios en las estructuras de las bio-apatitas de los fósiles. Por esta razón están siendo realizadas medidas complementares de Difracción de rayos X, para identificación de los minerales presentes en los fósiles y medidas de fluorescencia de rayos X para la identificación y cuantificación de elementos químicos presentes en los materiales. Este trabajo se encuentra en etapa de desarrollo y son presentados datos y análisis parciales.

La espectroscopia Raman permite de manera eficaz y rápida identificar la composición elemental de fragmentos fósiles mediante las bandas PO_4^{3-} , además de poder identificar la presencia de material orgánico en las muestras.

Agradecimientos

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología - CONACYT y la Facultad de Ciencias Exactas Naturales-UNA por los recursos brindados, al Laboratorio de Física Nuclear Aplicada de la Universidad Estadual de Londrina por las capacitaciones y soporte técnico.

Referencias bibliográficas

- Alonso, I., Fesharaki, O., Sánchez, N., Casado, A., Astilleros, J.M., Lobato, A., Taravillo, M., Fernández, L. (2016). Análisis mediante Espectroscopía Raman de Huesos Fósiles de Micromamíferos del Yacimiento Paleontológico de Húmera (Madrid), España. *Revista de la Sociedad española de mineralogía*. Macla N° 21., pp. 56-58.
- Antonakos, A., Liarokapis, E., Leventouri, T. (2007). Micro-Raman and FTIR studies of synthetic and natural apatites. *Biomaterials*, 28, pp. 3043-3054.
- Ferraro, J. R.; Nakamoto, K; Brown, C. W. (2003). *Introductory Raman Spectroscopy*. 2. Ed. Elsevier.
- Kazanci, M., Roschger, P., Paschalis, E.P., Klaushofer, K., Fratzl, P. (2006). Bone osteonal tissues by Raman spectral mapping: Orientation-composition. *Journal of Structural Biology*, 156, pp. 789-496.
- Otero, J., Gutierrez, V. (2014). *Espectroscopía Raman: Fundamento y aplicaciones*. Trabajo (Master en nuevos materiales) Universidad de Edinburgh.
- Penel, G., Delfosse, C., Descamps, M., Leroy, G. (2005). Composition of bone and apatitic biomaterials as revealed by intravital Raman microspectroscopy. *Bone*, pp. 893-901.
- Schauble, E.A., Ghosh, P., Eiler, J.M. (2006). Preferential formation of ^{13}C - ^{18}O bonds in carbonate minerals, estimated using first-principles lattice dynamics. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 70, pp. 2510-2529.
- Skoog, D. A., Holler, F. J., Crouch, S. R. (2008). *Espectrometría Raman. Principios de análisis Instrumental*. Cengage Learning, México D.F., pp. 481-495.