

SISTEMA LIBS PORTABLE PARA LA DETERMINACIÓN DE ELEMENTOS QUÍMICOS PRESENTES EN EL DETERIORO DE CONSTRUCCIONES DE VALOR PATRIMONIAL

LIBS PORTABLE SYSTEM FOR THE DETERMINATION OF CHEMICAL ELEMENTS PRESENT IN THE DETERIORATION OF PATRIMONIAL BUILDINGS

L. MOREIRA^{A,B,†}, L. PONCE^B, C. VALDÉS^C, F. CORVO^D, M. ARRONTE^B, E. DE POSADA^B, Y. PÉREZ^A, T. FLORES^B, I. RAVELO^A, O. CRUZATA^A, B. LAMBERT^A, J. L. CABRERA^A, A. BORGES^A, A. PONCE^A, L. C. HERNÁNDEZ^{A,B}

a) IMRE-Universidad de La Habana, Vedado 10400, Habana, Cuba; moreira@imre.oc.uh.cu

b) CICATA-IPN, km 14,5 Carretera Tampico Puerto industrial, Altamira 89600, Tamps, México

c) Centro Nacional de Investigaciones Científicas (CNIC), Cuba

d) Centro de Investigación en Corrosión, Universidad Autónoma de Campeche, México.

†autor para la correspondencia

Los materiales pétreos, a pesar de la gran estabilidad que muestran como materiales de construcción, no están exonerados de la acción de la naturaleza en su deterioro, efecto que con el desarrollo urbano e industrial se han visto intensificados. La espectroscopía de plasma inducido por láser (LIBS) es considerada como una de las técnicas más dinámicas y prometedoras en el campo de la espectroscopia analítica. LIBS, aplicable de forma *in situ* y prácticamente no destructiva, ofrece una alternativa potencial en relación a otras técnicas usadas en arqueología, conservación, restauración, etc. En este trabajo, haciendo uso de la técnica LIBS, a través un prototipo desarrollado, se determinan los componentes fundamentales presentes en la superficie de las paredes del Convento y Basílica Menor de San Francisco de Asís, construcción histórica, localizada en la Habana Vieja, Cuba. Así mismo se exponen posibles causas que estos elementos pueden ocasionar a la estructura pétreo. Los resultados son comparados con análisis realizados previamente por fluorescencia de rayos X (FRX).

Stone materials, despite their great stability as construction materials, are not free from deterioration caused by nature, an effect that has been intensified by urban and industrial developments. Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) is considered one of the most dynamic and promising techniques in the field of analytical spectroscopy. LIBS, which is performed *in situ* and is virtually non-destructive, offers a potential alternative to other techniques used in fields such as archaeology, preservation and restoration. In this work, the LIBS technique identifies key components and contaminants on the surface of the walls of the Convento y Basílica Menor de San Francisco de Asís, a historical building located in Old Havana, Cuba. The results are compared to previously performed analyses by X-ray fluorescence (XRF).

Keywords. Laser ablation 79.20.Eb, laser spectroscopy 42.62.Fi, breakdown 51.50.+v, 52.80.-s, 77.22.Jp

INTRODUCCIÓN

La piedra siempre ha sido uno de los materiales de construcción preferidos por el hombre. En América podemos encontrar monumentos ancestrales hechos de piedra, que forman parte del patrimonio histórico.

En Cuba, durante la colonización española, fueron construidos muchos edificios utilizando la piedra calcárea abundante en el país. En particular, el Casco Histórico de La Habana Vieja se destaca en número y belleza por edificaciones construidas de piedra.

Un ejemplo interesante por sus valores y nivel de preservación, es el Convento y Basílica Menor de San Francisco de

Asís. Este edificio fue construido a finales del siglo XVI y reconstruido en el estilo barroco en la mitad del siglo XVIII. En su construcción se utilizó piedra caliza coralina, originaria de la isla, como material estructural. Se encuentra ubicado aproximadamente a 200 m de la línea costera, muy cerca de la Bahía de La Habana y zonas industriales, como se muestra en la Figura 1.

A pesar de la estabilidad que muestra la piedra como material de construcción, no está exonerada de la acción de la naturaleza. Más aún, con el desarrollo urbano e industrial los niveles de deterioro se han intensificado de manera creciente.

Es bien conocido, que el incremento de los contaminantes en la atmósfera y los cambios climáticos han contribuido a la aceleración de la velocidad de degradación de las estructuras pétreas [1]. Precisamente el Convento presenta problemas de deterioro en sus paredes de piedra.

Un aspecto crucial en la recuperación de la superficie deteriorada de una obra construida en piedra, es la recopilación de información sobre sus propiedades físicas y químicas [2]. Varias técnicas analíticas son utilizadas extensivamente en determinar propiedades físico-químicas de la materia: microscopía óptica, SEM, FRX, PIXE, XRD, ICP-OES o ICP-MS y microscopía Raman están entre las más usadas [3-6]. Sin embargo, la dificultad de análisis in situ, la extracción de material para muestra, su preparación y el traslado hacia laboratorios, el tiempo de análisis, entre otros, constituyen dificultades en el uso de estas técnicas en aplicaciones patrimoniales, arqueológicas, etc; más si se tiene en cuenta que el costo de cada uno de estos equipos comerciales suele ser caro, muchas veces lejos del alcance de muchos laboratorios y centros de investigación. En este contexto, la técnica LIBS es una alternativa muy ventajosa. Es prácticamente no destructiva y no requiere preparación de la muestra, además de brindar un análisis elemental rápido con la ventaja de poder ser aplicado in situ [7]. En nuestro trabajo, mediante el uso de un prototipo de equipo LIBS desarrollado [8-9], se determinó la composición del material superficial de las paredes del Convento y Basílica Menor de San Francisco de Asís y sus posibles efectos en el deterioro de la estructura pétrea de la edificación. Con el fin de corroborar estos resultados con una técnica convencional bien establecida, se llevó a cabo una comparación de los mismos con análisis realizados previamente por FRX.

2 DESARROLLO EXPERIMENTAL

La Figura 2 muestra el prototipo LIBS desarrollado y su diagrama experimental respectivamente. Está compuesto de un láser de Nd:YAG pulsado operando en su longitud de onda fundamental de 1064 nm. Un Q-switch pasivo basado en un cristal de Cr:YAG, de 14% de transmitancia para la longitud de onda de 1064 nm, es utilizado. Bajo esta configuración se obtiene una emisión láser en régimen multipulsos, siendo la duración total del pulso láser cercano a los 700 μ s y la duración de cada micropulso de 20 ns, separados entre sí 10 μ s aproximadamente, véase Figura 3.



Figura 1. Convento y Basílica Menor de San Francisco de Asís. Ubicación geográfica.

La energía total por pulso es de 60 mJ (medida a través del equipo PM300E de Thorlabs). El haz láser es enfocado sobre la muestra, ubicada a una distancia de 50 mm de la lente. El mismo está alineado ópticamente con el estereoscopio, permitiendo el análisis selectivo en la muestra. La emisión de la pluma (o plasma) es colectada por medio de una fibra óptica y analizada a través de un espectrómetro USB2000 de Ocean Optics con intervalo de medición entre 350 – 1000 nm y una resolución óptica de 0.35 nm. El tiempo de integración del plasma analizado es de 50 ms. Tanto el láser como el espectrómetro están sincronizados en el tiempo a fin de poder realizar la medición.

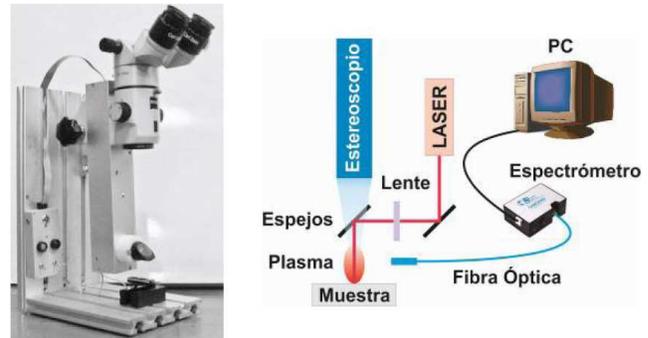


Figura 2. Instalación LIBS y su diagrama.

Los láseres que se utilizan en los sistemas LIBS comerciales, en su gran mayoría, cuentan con Q:Switch electro-ópticos para producir pulsos del orden de los nanosegundos. Tales dispositivos hacen más complicados los sistemas LIBS, al mismo tiempo que los encarecen. Gracias a la configuración de multipulsos conseguida en el prototipo LIBS desarrollado, es posible obtener mayor intensidad de emisión de las especies en el plasma durante el análisis[10]. Entre otros factores se debe a la excitación adicional que los pulsos laser subsiguientes producen en su interacción con el plasma producido inicialmente. De esta forma, el empleo de multipulsos mediante un Q-Switch pasivo, permite obtener intensidades de emisión más elevadas y una mejor relación señal ruido.

Las muestras de piedra caliza fueron tomadas considerando ubicación y representatividad de zonas afectadas en la edificación, ya sea desde el punto de vista visual o estructural. Un total de 6 muestras (R1, R2, R3, R4, R5, R6) fueron extraídas de las paredes exteriores del Convento en zonas distantes entre sí donde el viento, la humedad y el sol influyen de manera significativa. Cada una fue correctamente conservada en porta muestras a fin de evitar cualquier contaminación. Al mismo tiempo, fueron analizadas por FRX.

En la identificación de elementos mediante LIBS, se hizo uso de la base de datos de espectros atómicos del Instituto Nacional de Estándares y Tecnología (NIST). En cada medición se promediaron 10 espectros característicos.

ANÁLISIS POR LIBS EN MUESTRAS DE PIEDRA CALIZA

La Figura 4 ilustra el espectro de mediciones correspondientes a cada una de las muestras. El análisis reveló la presencia de metales como Fe y Ti, y elementos alcalinos como Ca, Sr, Mg, Na y K. También se encontraron líneas asociadas a C, O y N. En las 6 mediciones están presentes todos los elementos, lo cual evidencia una posible homogenización del entorno en lo que a elementos y compuestos químicos se refiere.

El Ca constituye el elemento al cual se asocia el mayor número de líneas y con la mayor intensidad relativa de éstas. Es un resultado esperable dado que la piedra caliza está compuesta casi totalmente de calcita, el más estable polimorfo de carbonato de calcio (CaCO_3).

Las piedras de carbonato tienden a ser altamente porosas, usualmente alrededor de 15 – 20 % (llegando a valores de hasta 45 %) [11]. Los poros constituyen las vías mediante las cuales el agua y otros compuestos del medio ambiente pueden penetrar al interior de la piedra facilitando con ello el proceso de deterioro de la edificación.

La determinación de O y N, independientemente de la composición de las muestras, también es el reflejo de la contribución de estos elementos presentes en la atmósfera. Estos elementos y otros como el S, pueden encontrarse en la atmósfera en forma de óxidos (SO_2 , CO_2 , NO_x) debido a los procesos de combustión en los que se producen este tipo de emisiones. El Convento, por su cercanía a zonas industrializadas es altamente probable su exposición a tales óxidos. El CaCO_3 precisamente es estable en aguas neutras y ligeramente alcalinas e inestable, disolviéndose rápidamente, en condiciones ácidas[12]. Es por ello que estos óxidos disueltos en agua absorbida por el material pétreo, confieren un carácter ácido, favoreciendo así la disolución del CaCO_3 [13].

En cuanto al sodio, su causa fundamental es la cercanía del Convento al mar. Precisamente el NaCl, existente en forma de aerosol en el ambiente, se deposita en los poros y fisuras de las paredes. Cuando la cristalización del NaCl ocurre en poros de diámetro pequeño, la presión de cristalización induce a la ruptura de la piedra y por tanto constituye una de las posibles causas que la hacen ser más frágil.

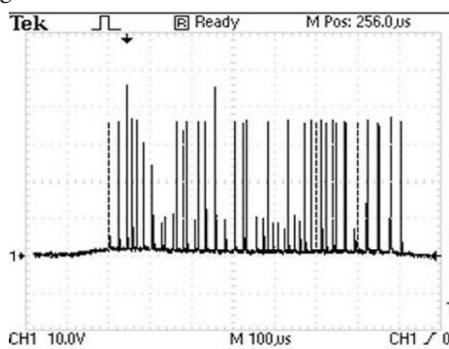


Figura 3. Oscilograma del pulso láser en régimen Q-switch.

La determinación de los elementos C, Fe y Mg, es también una contribución importante. al análisis de los muros. El C en gran medida está dado por los procesos de combustión provenientes de la refinería, zona industrial y tráfico de automóviles. Al mismo tiempo, en el aerosol marino, después del Na, el Mg es el elemento que se encuentra en mayores proporciones en el mar[14]. El Fe es uno de los componentes fundamentales en los polvos minerales que constituyen la corteza terrestre. Todos ellos, bajo la influencia del viento son proyectados hacia las paredes de la edificación. Es por ello que, en zonas donde la humedad es más alta, como por ejemplo, la entrada principal del Convento, donde además la velocidad del viento es mucho mayor, la coloración de las paredes es más oscura. La Figura 5a ilustra este fenómeno.

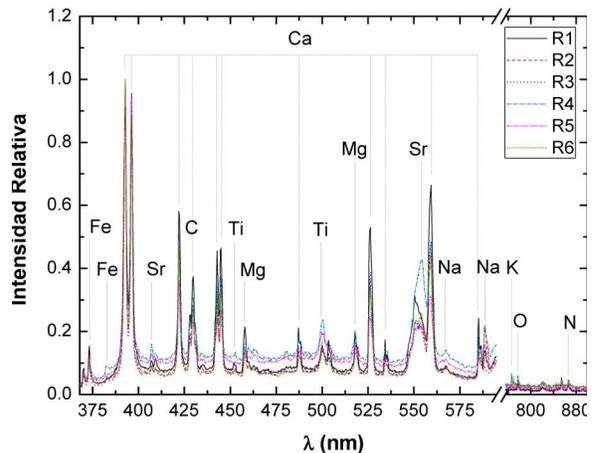


Figura 4. Espectro LIBS de las muestras de piedra caliza co-rrespondiente a las paredes del Convento de San Francisco de Asís.

Junto con la humedad, los nutrientes como Ca, Mg, K, N, y Fe, determinados mediante LIBS, favorecen el crecimiento de organismos biológicos[15] como algas, hongos y líquenes. Precisamente estos organismos dan lugar a lo que se conoce como pátina, siendo otra de las causas de la coloración oscura en las paredes de la edificación. La formación de organismos biológicos mayores, como son las plantas superiores, sus raíces al penetrar en los poros, fisuras y micro-fisuras de las paredes provocan tensiones, roturas y desprendimientos, constituyendo otra de las causas graves del deterioro pétreo del Convento. Así mismo, las plantas generan secreciones ácidas que afectan a la piedra. La Figura 5b ilustra tales escenarios.

ANÁLISIS POR FRX DE LAS MUESTRAS DE PIEDRA CALIZA

Las muestras de piedra caliza tipo roca también fueron analizadas cualitativamente por FRX. El equipo utilizado está constituido por un espectrómetro de fluorescencia de rayos X basado en un tubo de rayos catódicos (40 kV, 0.5 mA) y detector de Si-PIN con colimador de plata. La Figura 6 muestra el resultado obtenido para el caso de la muestra R6, al mismo tiempo que se exponen los elementos determinados para cada una de las muestras (R1..R6) en la Tabla I.

Elementos como Ca, Fe y Sr coinciden con los determinados por LIBS. Como puede observarse, el Ca sigue siendo el elemento mayoritario, lo cual está en concordancia con lo obtenido por LIBS. En cambio, elementos que no fueron encontrados mediante LIBS como son Zn, Cu, As y Ni, sí fueron obtenidos a través de FRX. Una de las razones puede estar en las bajas concentraciones en que se manifiestan; pero más importante es el hecho de que, para estos elementos, las líneas espectrales de emisión óptica más intensas detectables por LIBS, están por debajo de los 350 nm y, por tanto, del rango espectral del espectrómetro utilizado. Sin embargo, elementos como Na, K, Mg, Ti, C, O y N sí pudieron ser determinados por LIBS, no siendo así por FRX, de manera que LIBS resultó ser más apropiado para estos elementos.

CONCLUSIONES

Mediante la técnica y prototipo LIBS desarrollado, se determinaron elementos químicos presentes en la estructura pétreo del Convento y Basílica Menor de San Francisco de Asís. A pesar de la relativa baja sensibilidad que se asocia a la técnica LIBS, fue posible determinar un grupo de elementos que por FRX suelen ser difíciles de obtener. Sin embargo, FRX puede constituir un buen complemento en la determinación de elementos químicos presentes en la superficie.

La velocidad en el análisis y determinación de los elementos, así como el nivel de integración y portabilidad del equipo LIBS desarrollado, posibilitan la inspección rápida de un número grande de muestras en el campo.

Mediante los resultados obtenidos se pudo determinar el nivel de homogeneidad de los elementos químicos existentes en la edificación.

Por otra parte, mediante la identificación de los elementos, es posible establecer causas del deterioro de las paredes del Convento entre las que pueden citarse:

- Las sales higroscópicas como el cloruro de sodio, entre otras, mediante la acción del agua, penetran en el interior de la piedra y cristalizan al evaporarse el agua, generando presiones internas que pueden producir degradación en el material pétreo.

- La presencia de nutrientes y micronutrientes exacerbaban la actividad biológica de organismos vivos y estos también provocan la degradación de la piedra.

Finalmente, se demuestra que la técnica LIBS y particularmente el prototipo desarrollado, único de su tipo en Cuba, gracias a su portabilidad y simplicidad en el análisis, puede servir como instrumento eficaz para el monitoreo del daño ambiental producido en edificios patrimoniales construidos de piedra, fundamentalmente en el Casco Histórico de La Habana.

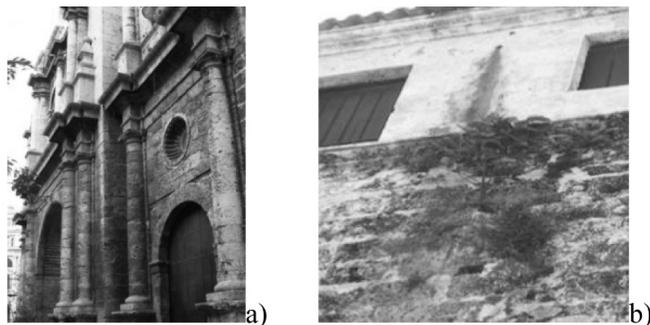


Figura 5. Convento de San Francisco de Asís: a) formación de costra de color oscuro sobre la superficie pétreo en la pared exterior de la entrada, b) crecimiento de organismos biológicos

[1] G. Allen, *Materials World*, vol. 15, pp. 27-28, (2007).
 [2] J. Méndez Vivar, *Educación Química* **8**, 225-230 (1997).
 [3] C. Zarkadas and A. G. Karydas, *Spectrochim Acta B* **59**, 1611-1618 (2004).
 [4] T. J. Wess, M. Drakopoulos, A. Snigirev, J. Wouters, O. Paris, P. Fratzl, M. Collins, J. Hiller, and K. Nielsen, *Archaeometry* **43**, 117-129 (2001).
 [5] B. Gratuze, M. Blet-Lemarquand, and J. N. Barrandon, *J Radioanal Nucl CH* **247**, 645-656 (2001).
 [6] J. C. Dran, J. Salomon, T. Calligaro, and P. Walter, *Nucl Instrum Meth B* **219-220**, 7-15 (2004).
 [7] D. A. Cremers and L. J. Radziemski, *Handbook of Laser-induced Breakdown Spectroscopy* (New York, Wiley, 2006).
 [8] L. Ponce, L. Moreira, E. de Posada, M. Arronte, T. Flores, and E. Rodríguez, "Burst Mode Q-switched Laser Pulses for Plasma Excitation in LIBS Analysis," in *Laser Pulse Phenomena and Applications*, edited by F. J. Duarte (InTech, 2010).
 [9] L. Moreira Osorio, L. V. Ponce Cabrera, M. A. Arronte García, T. Flores Reyes, and I. Ravelo, *Journal of Physics: Conference Series* **274**, 012093 (2011).
 [10] L. Ponce, T. Flores, M. Arronte, L. C. Hernández, G. M. Bilmes, and F. C. Alvira, *Rev. Cub. Fis.* **25**, 85-87 (2008).
 [12] C. Leygraf and I. T. Gradae, *Atmospheric corrosion* (2000).
 [13] N. Lan and T. Thi, *Corrosion Science* **47**, 1023-1038 (2005).
 [14] A. Pope and et. al., *Geomorphology* **47**, 211-225 (2002).
 [15] J. Wright, *Environmental Chemistry*, (Routledge, 2003).
 [16] L. Cristina Trevizan *et. al.*, *Spectrochimica Acta Part B* **64**, 369-377 (2009).
 [17] K. Malaga-Starzec and *et. al.*, *Journal of Cultural Heritage* **4**, 313-318 (2003).

Tabla I Elementos determinados por FRX correspondientes a cada una de las muestras analizadas (R1..R6)
R1: Ca, Fe, Sr, Ni(tr)
R2: Ca, Fe, Sr, Zn
R3: Ca, Fe, Sr
R3: Ca, Fe, Sr
R6: Ca, Fe, Sr, Zn, Cu(tr), As(tr)

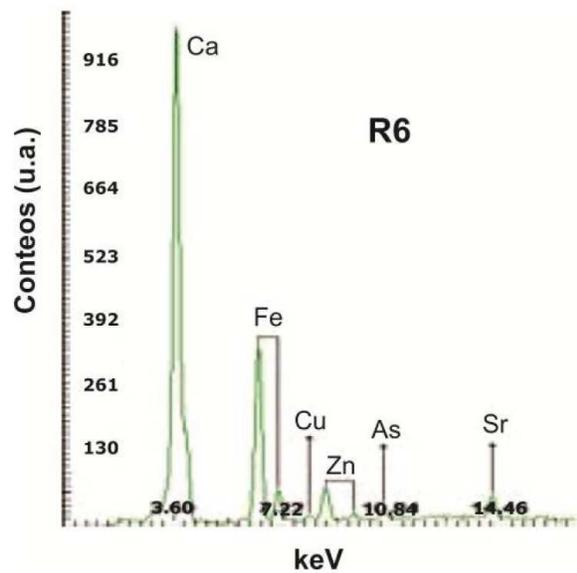


Figura 6. Espectro de FRX de la muestra R6.