

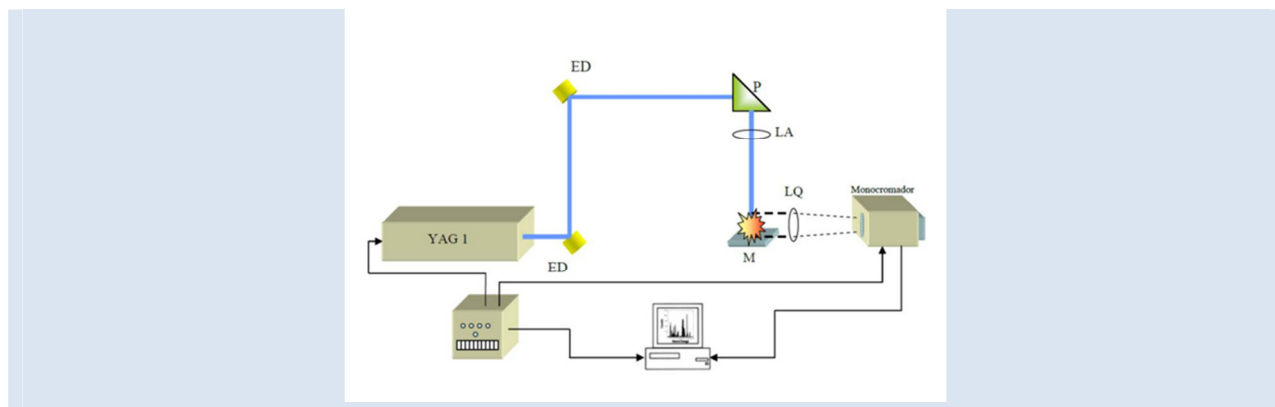
DETERMINACION DEL NARANJA DE MOLIBDENO POR MEDIO DE LA ESPECTROSCOPIA DE RUPTURA INDUCIDA POR LASER

Lorenzo Echevarria^{1*}, Briccyle Cova¹, Alberto Fernandez²

1: Dpto. de Química, Universidad Simón Bolívar. Caracas, Venezuela

2: Escuela de Química, Facultad de Ciencia, Universidad Central de Venezuela. Caracas, Venezuela

* e-mail: lorenzoer@usb.ve



RESUMEN

En el presente trabajo se realizó un estudio sobre los espectros de emisión generados por Ablación Láser de una muestra de naranja de molibdeno, el cual es empleado en la industria como colorante. Adicionalmente, se implementó una metodología que permitió evaluar los efectos tanto del soporte como del número de pulsos sobre la emisión del plasma generado.

Palabras Claves: LIBS, Naranja de molibdeno, Pigmentos.

DETERMINATION OF MOLYBDENUM ORANGE THROUGH LASER INDUCED BREAKDOWN SPECTROSCOPY

ABSTRACT

In this paper we conducted a study on the emission spectra generated by laser ablation of a sample of molybdenum orange, which is used in industry as a colorant. Additionally, we implemented a methodology that allowed us to evaluate the effects of both media type and the number of pulses on the plasma emission generated.

Keywords: LIBS, Molybdenum orange, Pigments.

1. INTRODUCCIÓN

Las técnicas espectroscópicas basadas en el fenómeno de ablación láser se han constituido en una importante herramienta de análisis químico en tiempo real, con poco o ningún tratamiento, para materiales sólidos, líquidos, gaseosos y en aerosol [1]. La mayoría de estas técnicas son de carácter micro destructivo, selectivas y de elevada sensibilidad de detección. Dentro de estas técnicas se encuentra la “Espectroscopia de Ruptura o Plasma inducido por Láser” (LIBS), cuyo uso se remonta a la década de los sesenta con la invención del Láser de ruby [2], teniendo un mayor desarrollo y aplicación a mediados de los noventa, debido a que empezó a ser utilizada como técnica analítica en Arte, Arqueología, Geoquímica y Análisis Ambiental [3].

Una de las grandes ventajas de la técnica LIBS es la posibilidad de ser aplicada in-situ sin requerir preparación previa de la muestra y con un consumo mínimo de material (inclusive por debajo de los ng [4]). Esta característica ha sido de vital importancia en su aplicación para el análisis de objetos de valor patrimonial tales como; una pintura, un manuscrito o una reliquia arqueológica [5]. En este sentido se han desarrollado múltiples trabajos de investigación enfocados al análisis de pigmentos, siendo estos los principales materiales que se encuentran en este tipo de objetos. La información sobre los pigmentos presentes en una determinada obra de arte puede orientar sobre las estrategias de conservación y/o restauración, así como sobre la datación y autenticidad de la misma.

La información analítica en los experimentos de LIBS se deriva de la resolución espectral y temporal de la radiación emitida por átomos e iones excitados, producidos dentro de un micro-plasma transitorio (espectro), el cual es formado como resultado del enfoque de un intenso pulso láser del orden de los nanosegundos, sobre la superficie del material u objeto que es analizado [6]. El conocimiento de los espectros LIBS generados por pigmentos inorgánicos puros, los cuales tienen principalmente líneas de emisión de átomos metálicos, permite obtener patrones o “huellas digitales” que por comparación sirven para la posterior identificación de los mismos en una muestra real.

La mayoría de los pigmentos usados en

manifestaciones de arte pictóricas desde la antigüedad, son compuestos inorgánicos (contienen átomos metálicos, en su mayoría), aunque también se pueden encontrar algunos compuestos orgánicos [7]. En el presente trabajo se realizó un estudio sobre los espectros de emisión generados por Ablación Láser de una muestra de naranja de molibdeno, el cual es utilizado en la industria como colorante. Siendo un pigmento bastante moderno ha tenido poco uso en el arte, teniendo un mayor empleo en el ámbito industrial. Según la literatura el naranja de molibdeno se usa como colorante de plásticos y tinta de imprenta [8]. Su uso es frecuente en la industria de pinturas en general según la fuente industrial consultada. Dentro de las aplicaciones más recientes de la técnica LIBS en el área de diagnóstico de objetos con valor artístico, se encuentra la identificación de tintas en grabados modernos [9], con lo que se obtienen datos sobre la fecha y autenticidad de una determinada reproducción, y para lo cual podría tener utilidad la correcta identificación de este pigmento.

Se implementó una metodología que permitió evaluar los efectos tanto del tipo de soporte como del número de pulsos sobre la emisión del plasma generado. Para ello se colocaron las muestras sobre un soporte de vidrio, y se generaron espectros variando el número de pulsos del láser. Para establecer la factibilidad en la identificación del pigmento, se determinó la relación señal/ruido (S/R), para evaluar la metodología antes descrita. Adicionalmente se evaluó el daño generado por la remoción de material debido a la ablación, con la intención de confirmar el carácter micro-destructivo del análisis. Para esto se determinó un valor aproximado del diámetro del daño superficial o cráter, como parámetro indicativo del tamaño del mismo y para evaluar las variaciones respecto al número de pulsos en un mismo tipo de muestra (ver referencia 7). Esta investigación marca el inicio para la futura aplicación de la técnica en la caracterización de obras de arte reales, lo cual sería de gran ayuda para el conocimiento sistemático del patrimonio cultural y para mejorar las estrategias de conservación de los mismos.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Se trabajó con la técnica de “Espectroscopia de Ruptura o Plasma inducido por Láser” (LIBS). En términos generales, el sistema para aplicar la técnica consistió en un láser pulsado del orden de los

nanosegundos, un montaje óptico para enfocar la energía del láser sobre la muestra, y para recoger la emisión del plasma hacia el detector (óptica de cuarzo), un monocromador para la resolución del espectro, un detector de carga acoplada (CCD), y por último una computadora para el control, procesamiento y análisis de los datos. A continuación se describen los equipos empleados, así como las características y condiciones específicas del montaje experimental (ver figura 1):

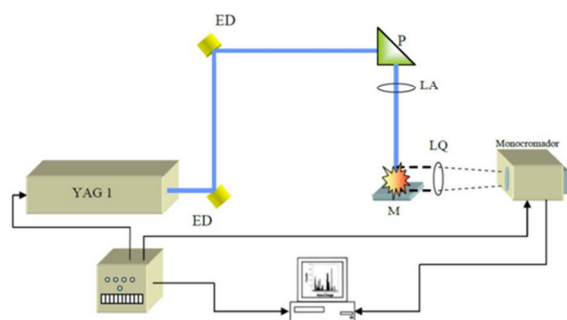


Figura 1. Montaje experimental.

Se empleó un láser Nd-YAG Surelite I Continuum (YAG I) de 520 mJ a 1064 nm con cristales duplicadores de la frecuencia para generar 532 nm, pulsos de 8 ns y frecuencia de 10 Hz. La energía del pulso láser estuvo dentro del intervalo de 20,9 a 23,4 mJ. La óptica de cuarzo consistente en: dos espejos dicróicos (ED) de 45° (con 99 % de reflexión a 532 nm), un prisma (P) de 90° y una lente acromática (LA) para el enfoque perpendicular de la radiación láser sobre la muestra (distancia focal de 200 mm). El punto focal se colocó a 1 mm por debajo de la superficie de la muestra para evitar la ablación sobre el aire. Se colocó una combinación de lentes: cilíndrica y esférica (LQ) para enfocar la mayor cantidad de radiación del plasma sobre la rendija de entrada del monocromador. La configuración óptica se realizó de forma que las muestras pudiesen ser colocadas de forma horizontal a la mesa de trabajo óptico, para facilitar el intercambio y alineación del sistema de monocromación y detección. También se utilizó un porta muestra soportado en un trasladador XYZ, que permite la movilidad en los tres ejes con precisión micrométrica. El monocromador es un Czerny-Turner (Spex 500 M) equipado con una red holográfica de 3600 líneas/mm. El detector de carga acoplada CCD (Charge Coupled Device) es un Hamamatsu C7041 de 512x122 pixels. Todo el

sistema de detección (conjunto del monocromador y la cámara CCD) tiene un poder de resolución de 0,2 nm. La configuración permite la observación simultánea de una ventana máxima de 50 nm.

El pigmento estudiado fue el Naranja de Molibdeno (Red Pigment 104), el cual es un cristal mixto del sistema sulfocromato molibdato de plomo ($7 \text{PbCrO}_4 \cdot 2 \text{PbSO}_4 \cdot \text{PbMoO}_4$). Este fue obtenido en PROSEQUIM, C.A. El pigmento fue mezclado con Resina epóxica como aglomerante, y fue dispuesto de forma homogénea sobre un soporte de vidrio teniendo un secado rápido. El evaluar el uso del pigmento sobre un soporte permitió comprobar sus efectos sobre la emisión del plasma, así como también simular las condiciones esperadas en una obra de arte real.

Los espectros fueron registrados al bombardear las muestras en diferentes puntos con un número de pulsos de 1, 3, 5 y 10, y los valores de intensidad fueron promediados. Se empleó la información obtenida de Lámparas de cátodo hueco para el molibdeno como referencia para la calibración. La asignación de los valores de longitudes de onda para las diferentes señales obtenidas se tomó de los datos reportados en la literatura (*National Institute of Standard and Technology-NIST* [10]). Se determinó la relación señal/ruido (S/R) para todos los espectros presentados. También fue empleado un patrón de óxido de molibdeno MoO_3 , para verificar la información obtenida. La intención al generar espectros variando el número de pulsos del láser fue optimizar este parámetro y comprobar si era posible obtener información con un solo pulso. El promedio de las intensidades permitió mejorar la relación S/R , cuyos valores se emplearon como indicativo de los efectos del número de pulsos y del soporte sobre la emisión generada por el plasma (Intensidad).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 2 se presentan los espectros comparados del pigmento Naranja de molibdeno y de un patrón de MoO_3 en el intervalo de 355 a 405 nm, obtenidos del promedio de 10 pulsos consecutivos. Se tiene que ambas muestras exhiben un espectro sencillo con pocas líneas. La señal de mayor intensidad observada se corresponde a la línea atómica del Mo ($\lambda = 379,83$ nm). La otra línea reconocible en el espectro del pigmento se identifica como una impureza de Fe (presenta una línea atómica de elevada intensidad en $\lambda = 385,64$ nm).

No se observan líneas del elemento plomo dentro del intervalo. Según la revisión bibliográfica llevada a cabo, no se tienen antecedentes del análisis de este pigmento empleando la técnica de LIBS.

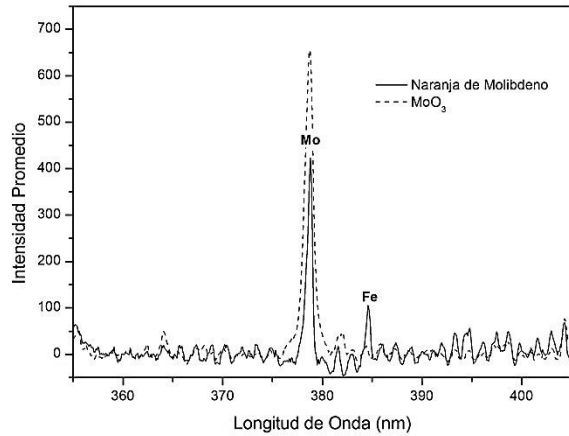


Figura 2. Espectros de emisión comparados para el Naranja de Molibdeno y el patrón de MoO₃ (10 pulsos).

En la Figura 3, 4 y 5 se presentan los espectros obtenidos para este pigmento al variar el número de pulsos. Todos los espectros son similares exhibiendo las mismas señales de emisión y difiriendo solamente en la magnitud del ruido. Los valores determinados para la relación Señal/Ruido (*S/R*) son los siguientes: 82 (para 10 pulsos), 72 (para 5 pulsos), 50 (para 3 pulsos) y 39 (para 1 pulso), con lo que se logra una adecuada identificación de la línea atómica del Mo, inclusive para el caso de tener un solo pulso.

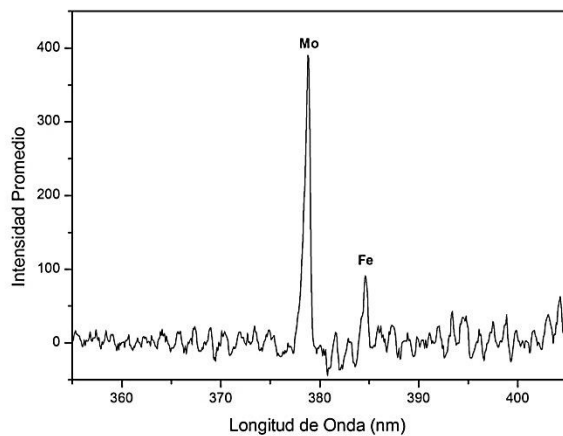


Figura 3. Espectros de emisión para el Naranja de Molibdeno (Resina/Vidrio) (5 pulsos)

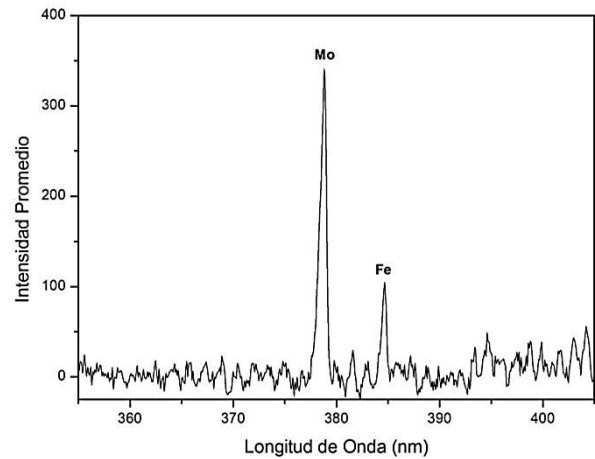


Figura 4. Espectros de emisión para el Naranja de Molibdeno (Resina/Vidrio) (3 pulsos).

En todo caso como es esperando, se observa que la relación *S/R* mejora al aumentar el número de pulsos y obtener valores de intensidad promediados de un mayor número de señales.

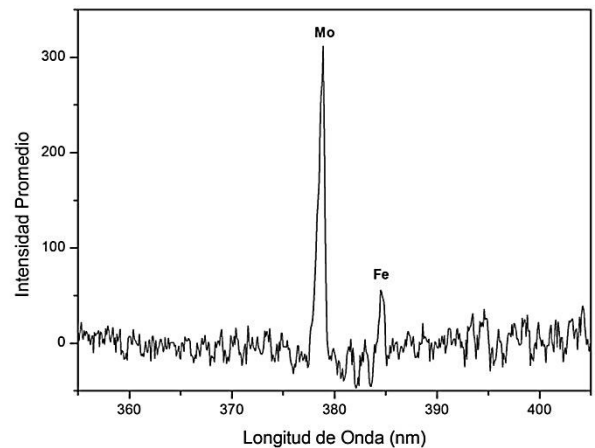


Figura 5. Espectros de emisión para el Naranja de Molibdeno (Resina/Vidrio) (1 pulso)

La figura 6 contiene la imagen microscópica del daño superficial con un aumento de 40x (40 veces el tamaño original) para la mayoría de los casos. Para ello se empleó un Microscopio de óptico marca MEIJI, acoplado con una cámara CCD. Se determinaron los diámetros asociados al daño de forma indirecta, para lo que se empleó como referencia la imagen microscópica de una escala de 2mm con un error de $\pm 10 \mu\text{m}$. Estas medidas dan sólo información aproximada del cambio generado en la superficie, carecen de información para estudiar la profundidad de los cráteres debido a las limitaciones experimentales, sin embargo ilustran

los efectos de la ablación en cada caso. El diámetro es un parámetro indicativo del tamaño del daño y permitió evaluar si existían variaciones respecto al número de pulsos en un mismo tipo de muestra. En la micro-fotografía se observa además de la formación del cráter un efecto de decoloración del pigmento alrededor del mismo. El diámetro observado tiene valores cercanos a los 800 μm . Se observa un aumento del tamaño del cráter a medida que se aumenta el número de pulsos: 790 μm (1 pulso), 810 μm (3 y 5 pulsos) y 850 μm (10 pulsos). El aumento del diámetro del cráter no es significativo en los tres primeros espectros,

considerando el error asociado a esta medida ($\pm 10 \mu\text{m}$). Para el caso de 10 pulsos consecutivos la remoción de material se hace más notoria y se observa cualitativamente un cráter de mayor tamaño. El efecto de la decoloración como consecuencia del uso de radiación láser ha sido reportado para algunos tipos de pigmentos [11]. Se ha evaluado como efecto negativo cuando se emplea un láser para la limpieza de objetos de valor patrimonial. Este efecto ha sido muy poco estudiado y se ha definido como una alteración físico-química compleja de la superficie.

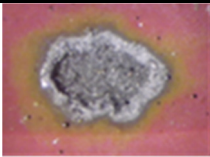
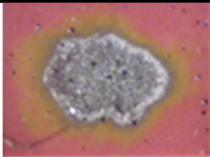
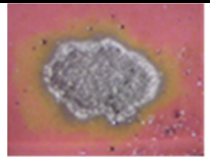
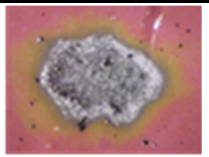
Área de impacto				
Diámetro aproximado en μm	850	805	805	785
Nro. de Pulsos	10	5	3	1

Figura 6. Cráter producto de la ablación laser (diámetro aproximado de 850 nm).

4. CONCLUSIONES

Se determinaron los valores de la relación S/R , como medida cuantitativa de los efectos tanto del número de pulsos como de los diferentes soportes, sobre la emisión generada por el plasma. En general se observó que esta relación aumenta a medida que se promedia la información de un mayor número de pulsos. Aun cuando los resultados obtenidos con un solo pulso presentan la menor relación S/R , es posible efectuar el reconocimiento del pigmento con un solo pulso, ya que la señal se encuentra bien diferenciada del ruido. Para el pigmento Naranja de Molibdeno no se encontraron referencias en la literatura que indicaran la obtención previa del espectro LIBS. En este sentido, los resultados presentados en este trabajo sobre este pigmento no han sido reportados previamente. La aplicación futura de la técnica para el análisis de muestras de valor patrimonial implicaría lograr la identificación confiable de los elementos presentes, con un mínimo daño sobre la superficie. Ambas condiciones fueron alcanzadas en el análisis espectroscópico reportado en este trabajo de investigación.

5. AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue financiado por el Fondo Nacional para la Ciencia y la Tecnología (FONACYT G97000593) y el proyecto de grupo DID-G13 de la Universidad Simón Bolívar.

6. REFERENCIAS

- [1]. Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. Cremers, D.; Radziemski, L. Ed.; John Wiley & Sons, Ltd. 2006, pp 1-22.
- [2]. Radziemski, L.J.. Spectrochim. Acta Part B. 2002 **57**: 1109-1114
- [3]. Amoruso, S; Bruzzese, R.; Spinelli, N.; Velotta, R. J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 1999 **32**: R131-R172
- [4]. Russo, R. Appl. Spect.. 1995 **49** (9): 14A-28A.
- [5]. Surface and Thin Film analysis: Principles, Instrumentation, Applications. Bubert, H.; Jenett, H. (eds.) Wiley-VCH Verlag GmbH, 2002
- [6]. Ciucci, A. ; Corsi, M.; Palleschi, V.; Salvetti, A.; Tognoni, E. Appl. Spect. 1999 **53**: 960-964
- [7]. Anglos, D. Appl. Spect. 2001 **55** (6): 186A-205A
- [8]. La química en la Restauración: Los materiales del Arte Pictórico. Matteini, M.; Moles, A. Ed. NEREA. 2001, pp 25-91

- [9]. Oujja, M.; Vila, A.; Rebollar, E.; García, J. F.; Castillejo, M. *Spectrochimica Acta Part B*. 2005 **60**: 1140-1148
- [10]. <http://www.nist.gov>
- [11]. V. Zafirooulos; C. Balas; A. Manousaki; Y. Marakis; P. Maravelaki-Kalaitzaki; K. Melesanaki; P. Pouli; T. Stratoudaki; S. Klein; J. Hildenhagen; K. Dickmann; B. Luk'Yanchuk; C. Mujat; A. Dogariu; *J. of Cultural Heritage*. 2003: **4**, 249-256