

Principales aportaciones de la técnica LIBS al estudio de biomateriales

Estrella Martín Castellano

Resumen—La técnica LIBS está siendo muy empleada en el análisis del patrimonio histórico por las importantes ventajas que ofrece. A pesar de que su aplicación sobre biomateriales no es tan frecuente ni conocida, diversos estudios demuestran la utilidad del método láser en este campo gracias a la valiosa información que puede aportar.

Palabras Claves— LIBS, Biomateriales, Hueso, Fósil, Láser.

1. INTRODUCCIÓN

La aparición del láser en 1960 supuso una gran revolución para el desarrollo de diferentes técnicas analíticas que comenzaron a utilizar este elemento en su metodología [1]. Su aplicación al campo del Patrimonio Cultural se produjo hace unos 20 años y desde entonces han sido cada vez más utilizadas, obteniéndose muy buenos resultados [2], [3]. Dentro de las técnicas basadas en láser una de las más empleadas actualmente es LIBS (Laser-induced breakdown spectroscopy) al ser un método prometedor para análisis elementales. Se valora su capacidad analítica en una gran variedad de materiales en diferentes condiciones ambientales y con una mínima pérdida de material [3]. Si bien el uso de LIBS está bastante consolidado en ciertas áreas del patrimonio como puede ser el material pétreo, cerámico o metalúrgico, en otros materiales ha sido menos empleado y, sin embargo, posibilita el desarrollo de estudios muy interesantes. Un ejemplo de ello son los análisis LIBS realizados sobre biomateriales (huesos, dientes y fósiles). En el siguiente artículo se pretende destacar las numerosas ventajas que presenta esta técnica y relacionarlas con las posibilidades de información que puede aportar en el campo de la paleobiología.

2. LIBS EN EL ESTUDIO DE BIENES CULTURALES

2.1. Fundamento LIBS

Uno de los motivos de la popularidad de esta técnica es la sencillez de su metodología. Realiza un análisis elemental basado en la detección de las radiaciones emitidas por las especies atómicas presentes en un plasma producido como resultado de la ablación láser sobre una superficie [4]. Se parte del uso de un haz láser de alta potencia que se enfoca, mediante un sistema de lentes, sobre un punto de la superficie del material a analizar (figura 1). El láser aumenta la temperatura de esta zona rápidamente hasta alcanzar el punto de evaporación. Si la potencia del láser consigue sobrepasar un umbral de temperatura crítico, que dependerá de la naturaleza de cada material, se inicia

en la superficie un proceso de ionización dando lugar a una serie de especies (iones, fotoelectrones, moléculas neutras, etc.) que se separan de la superficie del material conformando una estructura conocida como plasma o pluma [3]. El plasma se caracteriza por una elevada temperatura y densidad electrónica, lo que genera una banda ancha de emisión en la región UV-visible correspondiente a las diferentes especies presentes en él. El equipo cuenta con un detector espectrográfico que permite analizar la señal emitida. En los primeros instantes la emisión es continua y conjunta, de forma que no se diferencian las emisiones correspondientes a cada especie, pero tras la relajación del plasma los picos de emisión producidos por cada especie comienzan a ser visibles [3].

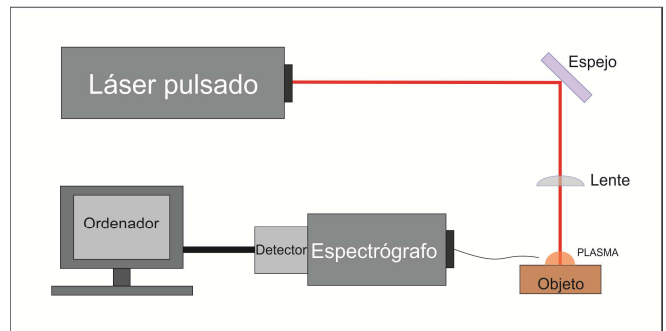


Figura 1. Esquema simplificado de un dispositivo LIBS. El dibujo ha sido realizado por la autora basándose en la referencia [2]

Como resultado, se obtiene un análisis cualitativo que nos informa de la presencia de los diferentes elementos químicos presentes en la superficie del material. Además también pueden llevarse a cabo análisis cuantitativos basados en relacionar la intensidad de la emisión de una especie con la densidad de la misma en el plasma, de forma que ofrecen la concentración de los elementos. Para ello, es necesaria la utilización de métodos complementarios como la calibración de curvas [4].

Una de las características que hacen a esta técnica única es la posibilidad de realizar análisis estratigráficos en profundidad sin necesidad de toma y preparación de muestras. Aumentando el número de pulsos láser en un mismo punto de la superficie se pueden realizar análisis a

diferentes niveles de profundidad. Esta propiedad será determinante para muchas de las aplicaciones de la técnica en estudios del patrimonio histórico.

2.2. Aplicaciones más frecuentes en patrimonio

Los análisis LIBS pueden aplicarse a una gran variedad de materiales con propiedades diferentes. Dentro de las funciones de esta técnica de análisis en el campo del Patrimonio Cultural destacan tres vertientes: la caracterización e identificación de materiales, la datación indirecta [3] y el control de limpiezas láser [4], [9].

La identificación y caracterización de materiales tiene muchas aplicaciones, desde determinar la composición original de las muestras, diferenciar entre materiales originales y añadidos o caracterizar las distintas capas de deterioro presentes en la superficie. Por ejemplo, es muy útil en la detección de los metales que forman una aleación, en la identificación de costras de corrosión o debidas a la contaminación, o para el estudio estratigráfico de obras con varias capas gracias a la posibilidad de realizar análisis en profundidad. Los materiales en los que más se utilizan estos análisis son las piedras y sus productos de degradación (costras), metales y aleaciones, cerámicas o pigmentos.

También pueden emplearse análisis LIBS para realizar dataciones indirectas de ciertas obras basadas en la presencia y detección de algún elemento característico de una época o localización [3]. Por otra parte, esta técnica está empezando a utilizarse como medio de control de las limpiezas mediante láser, con el objetivo de detectar cuando la superficie está limpia de material [4], [9].

En muchos casos, se asocia el uso de técnicas láser al ámbito del material pétreo de gran formato y en exteriores debido a la posibilidad de realizar este análisis in situ, pero esta característica también puede ser provechosa para el uso de LIBS en los materiales procedentes de excavaciones de carácter paleontológico como huesos o fósiles, tal y como demuestran numerosos estudios [5], [6], [7], [8], [9].

3. APLICACIÓN DE LIBS EN ANÁLISIS DE BIOMATERIALES

La aplicación de la técnica LIBS al estudio de biomateriales (huesos, dientes, fósiles, etc.) ofrece la posibilidad de obtener información relevante a cerca de la vida y el comportamiento de los seres vivos en el pasado empleando una metodología sencilla y versátil que, además, minimiza el daño efectuado sobre piezas únicas.

3.1. Análisis de restos óseos y dientes

Los huesos y dientes, al ser tejidos mineralizados, son los principales testigos conservados de vidas anteriores en la tierra de los cuales podemos recuperar datos [5], por lo que pueden aportar información muy importante.

La principal fuente de información que aporta la técnica LIBS es la identificación de oligoelementos, es decir, elementos presentes en pequeñas cantidades (<0,05%) en los seres vivos. Algunos de estos elementos, como el Mg, Cr, Ba, Cu, Sn o Va son indicativos de diferentes hábitos alimenticios y de las condiciones de vida y del entorno [5]. Además, con un análisis elemental y cuantitativo también pueden conocerse las condiciones de enterramiento de los huesos, los procesos de alteración (químicos, físicos o mineralógicos) sufridos durante la diagénesis de los restos e incluso el tiempo de fosilización [6].

La técnica LIBS puede ser de gran ayuda en estos casos al ser mínimamente invasiva y proporcionar análisis en profundidad de los restos encontrados. La posibilidad que ofrece esta técnica para realizar análisis en diferentes puntos de una pieza sin necesidad de dañarla significativamente es una gran ventaja, pues de esta forma se pueden realizar mapas y gráficos que permitan visualizar la localización y distribución de los diferentes elementos detectados [2], [5]. A esto hay que unir el carácter estratigráfico de los análisis realizados mediante varios pulsos [5]; con ellos es posible diferenciar entre los elementos que fueron ingeridos por el ser vivo y que forman parte de su composición (localizados en capas más profundas) y aquellas sustancias que han sido transmitidas por difusión a través del suelo de enterramiento (presentes sólo en capas más superficiales) [7].

3.2. Aplicación en material fósil

Son varias las posibles aplicaciones de esta técnica al estudio y preparación de fósiles. Por un lado, el análisis de la composición elemental de las piezas proporciona información útil para distinguir los diferentes procesos que tienen lugar durante la fosilización.

Por otro lado, D.E. Roberts et al. [9] han desarrollado en su estudio el empleo de esta técnica como método de control en limpiezas láser. Se han basado en la búsqueda de un elemento que funcione como identificador del fósil y que permita distinguirlo fácilmente de la roca matriz. De esta forma, tras cada pulso empleado para la limpieza se realizaría además un análisis elemental que nos indique la naturaleza del material sobre el que está trabajando el láser y así poder controlar de forma más precisa cuando se acaba la matriz terrosa que engloba al fósil y cuando comienza la superficie del mismo. Por otro lado, la técnica LIBS también puede aplicarse a la búsqueda e identificación de fósiles in situ; sin necesidad de hacer excavaciones que dejen totalmente al descubierto el fósil, podría detectarse la presencia de los mismos gracias a los análisis en profundidad que nos aporta este método. Esto supone una gran ayuda en la excavación, pues al saber la posible ubicación de un fósil se trabajará con mayor cuidado en esa zona, minimizando los posibles daños que se le pudieran causar durante la excavación.

4. VENTAJAS E INCONVENIENTES FRENTE A OTRAS TÉCNICAS

La técnica LIBS ofrece la posibilidad de realizar análisis elementales de forma ventajosa con respecto a otros métodos de análisis elemental. De sus numerosas ventajas, destaca su carácter mínimamente invasivo, sin necesidad de preparación de muestra. Esto la coloca por encima de otros métodos elementales que, aportando la misma información, requieren largos procesos de preparación de muestra, que en muchos casos suponen su destrucción total o parcial [5]. El tamaño de las huellas o cráteres que deja esta técnica sobre la superficie del material depende de factores como la calidad y energía del láser o de la respuesta térmica de la superficie. Suele estar entre 50 y 200 μm , pero con unas buenas condiciones se puede llegar a reducir hasta los 10 μm [2]. En cualquier caso, el tamaño no es significativo y las huellas apenas pueden apreciarse a simple vista.

Otra importante ventaja es su capacidad para realizar análisis en profundidad que permiten obtener la misma información que se conseguiría con una muestra estratigráfica pero sin necesidad de dañar significativamente el objeto y sin el gasto económico y temporal que supone la preparación de estratigrafías.

Además, se están desarrollando nuevos equipos que cuentan con la posibilidad de realizar mediciones in situ e incluso a distancia [2].

Como desventajas de esta técnica pueden señalarse la dificultad que conlleva la interpretación de sus resultados y su carácter puntual, si bien esto último se contrarresta con la posibilidad de realizar análisis en numerosos puntos sin dañar el material. Por otra parte, no es aconsejable su uso para analizar materiales orgánicos, pues se producen interferencias con materiales similares presentes en la atmósfera que llevan a interpretaciones erróneas. Estas interferencias pueden reducirse realizando el análisis bajo un ambiente de presión reducida [2], [4].

6. CONCLUSIONES

La técnica de análisis elemental LIBS cuenta con numerosas ventajas que la han convertido en una de las técnicas analíticas más estudiadas y utilizadas en relación con el patrimonio histórico.

Dentro del campo de los biomateriales su uso está menos difundido, pero su aplicación puede aportarnos información sobre los hábitos de vida y los entornos naturales del pasado, así como servir de apoyo a otros tratamientos como la excavación y la limpieza. A pesar de que presenta algunas limitaciones, su carácter mínimamente invasivo, sus análisis en profundidad así como los nuevos prototipos que permiten un análisis in situ o a distancia, hacen que sea una técnica muy prometedora y con gran potencial en el estudio y diagnóstico de bienes culturales.

REFERENCIAS

- [1] J. El Haddad, L. Canioni, B. Bousquet, "Good practices in LIBS analysis: Review and advices", *Spectrochimica Acta Part B*, no. 101, pp. 171-182, 2014, doi:10.1016/j.sab.2014.08.039.
- [2] A. Giakoumaki, K. Melessanaki, D. Anglos, "Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) in archaeological science -- applications and prospects", *Anal Bioanal Chem.*, no. 387, pp. 749-760, 2007, doi:10.1007/s00216-006-0908-1.
- [3] V. Spizzichino, R. Fantoni, "Laser Induced Breakdown Spectroscopy in archaeometry: A review of its application and future perspectives", *Spectrochimica Acta Part B*, no. 99, pp. 201-209, 2014, doi:10.1016/j.sab.2014.07.003.
- [4] A. Nevin, G. Spoto, D. Anglos, "Laser spectroscopies for elemental and molecular analysis in art and archaeology", *Applied Physics A*, vol. 106, Issue 2, pp. 339-361, 2012, doi:10.1007/s00339-011-6699-z.
- [5] F.C. Alvira, F. Ramirez Rozzi, G.M. Bilmes, "LIBS microanalysis of trace elements in Homo sapiens teeth", *Applied Spectroscopy*, vol. 64, no. 3, pp. 313-319, 2010, doi:10.1366/000370210790918328.
- [6] T. Tütken, T.W. Vennemann, "Fossil bones and teeth: Preservation or alteration of biogenic compositions?", *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, no. 310, pp. 1-8, 2011, doi:10.1016/j.palaeo.2011.06.020.
- [7] M.A. Kasem et al., "Effect of the wavelength on laser induced breakdown spectrometric analysis of archaeological bone", *Spectrochimica Acta Part B*, no. 101, pp. 26-31, 2014, doi:10.1016/j.sab.2014.07.010.
- [8] M.A. Kasem, R.E. Russo, M. Abdel Harith, "Influence of biological degradation and environmental effects on the interpretation of archaeological bone samples with laser-induced breakdown spectroscopy", *J. Anal. At. Spectrom.*, no. 26, pp. 1733-1739, 2011, doi:10.1039/C1JA10057B.
- [9] D.E. Roberts et al., "An investigation of Laser Induced Breakdown Spectroscopy for use as control in the laser removal of rock from fossils found at the Malapa hominin site, South Africa", *Spectrochimica Acta Part B*, no. 73, pp. 48-54, 2012, doi:10.1016/j.sab.2012.07.019.



Estrella Martín Castellano recibió el título de Graduada en Conservación y Restauración de Bienes culturales por la Universidad de Sevilla en 2014. Actualmente se encuentra cursando el Máster de Diagnóstico del Estado de Conservación del Patrimonio Histórico en la Universidad Pablo de Olavide.