

## **LIBS Y LIMPIEZA CON LÁSER APLICADA A LA CONSERVACIÓN DE OBJETOS RESCATADOS DE LA CORBETA HMS SWIFT**

**N. Perez Zoloza<sup>a</sup>, A. Orsetti<sup>b</sup> y G. M. Bilmes<sup>a</sup>**

- a) Centro de Investigaciones Ópticas (CONICET-CIC) y Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de La Plata, Casilla de Correo 124, (1900) La Plata, Argentina. TE-FAX: 54-221-4712771  
Email: gabrielb@ciop.unlp.edu.ar
- b) Museo Municipal Mario Brozoski, Puerto Deseado, Santa Cruz y Área de Conservación y Restauración-DGPeIH-SPC-MC-Gobierno de la Ciudad de Buenos Aires. Argentina.

### **RESUMEN**

El 13 de marzo de 1770, como consecuencia de una tormenta, la corbeta de guerra HMS SWIFT quedó encallada y se hundió en la costa patagónica de la Ría Deseado, en la Provincia de Santa Cruz, Argentina. Esta corbeta fue construida por el ejército británico en 1762.

El 4 de febrero de 1982 un grupo de jóvenes estudiantes descubrió el pecio de la corbeta. Desde entonces más de 500 objetos fueron rescatados por arqueólogos del Instituto Nacional de Antropología y Pensamiento Latinoamericano y pertenecen ahora al Museo Municipal Mario Brozoski ubicado en la ciudad de Puerto Deseado, Provincia de Santa Cruz, Argentina, quien es el encargado de la conservación de los objetos.

Utilizando la técnica LIBS (laser induced Breakdown spectroscopy), en este trabajo se ha identificado la composición de ocho piezas de metal rescatadas de la corbeta, a fin de poder aplicarles los tratamientos de conservación adecuados. Asimismo se ha realizado la limpieza láser de algunos de esos objetos, en particular hebillas y piezas de plata.

### **INTRODUCCIÓN**

La espectroscopía de plasmas inducida por láser, LIBS [1]-[2] (*Laser Induced Breakdown Spectroscopy*) es una técnica basada en la ablación de la muestra mediante un pulso láser de relativamente corta duración y suficiente fluencia para producir un plasma. Analizando espectroscópicamente la luz emitida en dicho plasma por las especies que componen el mismo, se puede identificar la composición elemental de la muestra.

En este trabajo se aplicó la técnica LIBS para la identificación de la composición elemental de objetos pertenecientes a la Corbeta de guerra británica HMS SWIFT. En algunos casos se realizó además la limpieza láser de los mismos.

El 13 de marzo de 1770, como consecuencia de una tormenta, la corbeta de guerra HMS SWIFT quedó encallada y se hundió en la costa patagónica de la Ría Deseado, en la Provincia de Santa Cruz, Argentina. Esta corbeta fue construida por el ejército británico en 1762. En 1982 un grupo de jóvenes estudiantes descubrió el pecio de la corbeta. Desde entonces más de 500 objetos fueron rescatados por arqueólogos del Instituto Nacional de Antropología y Pensamiento Latinoamericano y pertenecen ahora al Museo Municipal Mario

Brozoski ubicado en la ciudad de Puerto Deseado, Provincia de Santa Cruz, Argentina, quien es el encargado de la conservación de los objetos.

Para proceder adecuadamente a la conservación de algunos de los objetos rescatados se requiere previamente la identificación de los materiales que lo constituyen. Esto es difícil de realizar en forma directa cuando se trata, como en este caso, de objetos que tienen un alto grado de corrosión y concreciones que lo recubren.

La técnica LIBS es una técnica microdestructiva, adecuada para resolver este tipo de problemas ya que posee importantes ventajas sobre otras técnicas analíticas convencionales, especialmente en aplicaciones a piezas únicas de valor patrimonial, como por ejemplo objetos arqueológicos [3]. Entre estas ventajas se destaca que las muestras no requiere preparación previa (el análisis se puede realizar directamente sobre el propio objeto, que puede tener cualquier forma y dimensión). Además, permite un estudio en profundidad caracterizando la composición de capas. Es fácilmente aplicable y especialmente apta para trabajo de campo sobre todo cuando se requiere un análisis cualitativo o semicuantitativo rápido y sencillo.

## Experimental

La configuración experimental empleada en este trabajo puede verse en la figura 1. Se utilizó un láser pulsado Nd: YAG marca Surelite modelo Continuum, ancho de pulso 7 ns, emisión en la longitud de onda fundamental (1064 nm) y una energía de 100 mJ. El mismo láser se utilizó para la limpieza de los objetos.

Para la detección y análisis del plasma generado por el pulso láser se empleó un espectrómetro Ocean Optics HR2000 + ES de alta resolución que integra un convertidor analógico digital (A/D) y un detector 2048-CCD de 2048 píxeles. Esta combinación hace que el espectrómetro sea rápido y proporcione una resolución de aproximadamente 1 nm, en un rango de detección de 200-1100 nm. Todo el sistema es manejado desde una PC portátil.

Las muestras estudiadas fueron rescatadas de la corbeta Swift. Se trata de diez objetos metálicos: tres cucharas, un trozo de metal, una bisagra, tres hebillas de zapatos, una perilla y un botón, los cuales presentan corrosión y capas de concreción propias de las condiciones a las que estuvieron sujetas.

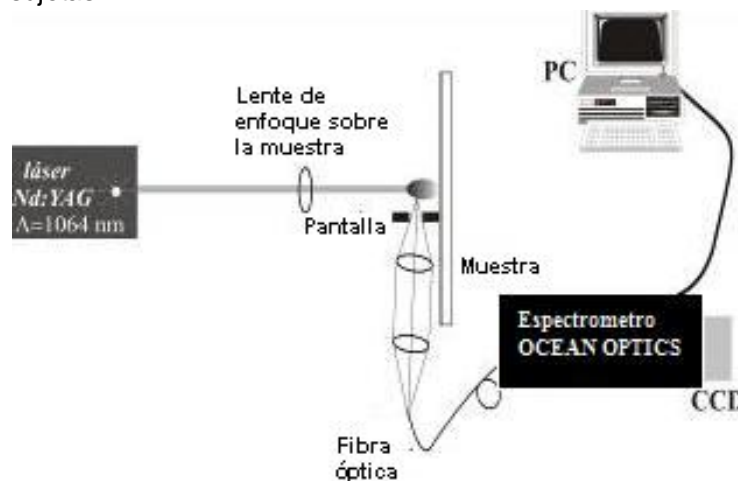


Figura 1. Esquema experimental utilizado

## Resultados y Discusión

Dado que los objetos presentaban una capa de concreción, se realizó un análisis de esa capa pulso a pulso hasta llegar al sustrato. Cabe mencionar que cada vez que incide un pulso del láser sobre la superficie, se extrae una porción del material que compone la misma. De este modo si el láser incide siempre en un mismo punto de la superficie, se puede realizar un análisis por capas, ya que el plasma generado por cada pulso estará compuesto por el material de cada nueva superficie ablacionada. El análisis composicional de la capa de concreción mostró que esta compuesta principalmente por Ca, con presencia de Na, Mg, K., no observándose variaciones significativas de estos elementos en el espesor de la capa. La composición de esta capa de concreción confirma, como era de esperar, que su naturaleza es esencialmente marina, originada por las condiciones a las que el material estuvo sometido en los últimos 200 años.

En cuanto a los sustratos, los elementos más representativos que se encontraron en los distintos objetos fueron: Ag, Cu, Sn, Pb Zn, solos o combinados entre si.

En las figuras 2-10 se muestran los objetos estudiados y su correspondiente espectro LIBS con las principales líneas características de cada elemento constitutivo.

Es importante mencionar que los elementos tales como Sn, Cu, Pb y Zn aleados conforman un metal denominado Peltre, de color blanco grisáceo. El elemento mayoritario del Peltre es el Estaño (Sn) y el agregado de mayor o menor proporción de Cobre (Cu), Plomo (Pb) y otros elementos esta relacionado con la dureza requerida por el tipo de pieza. Dependiendo de las proporciones de estos elementos y del tipo de aplicación se reconocen varios tipos de Peltre. En el caso de cubiertos y vajilla se identifican dos tipos:

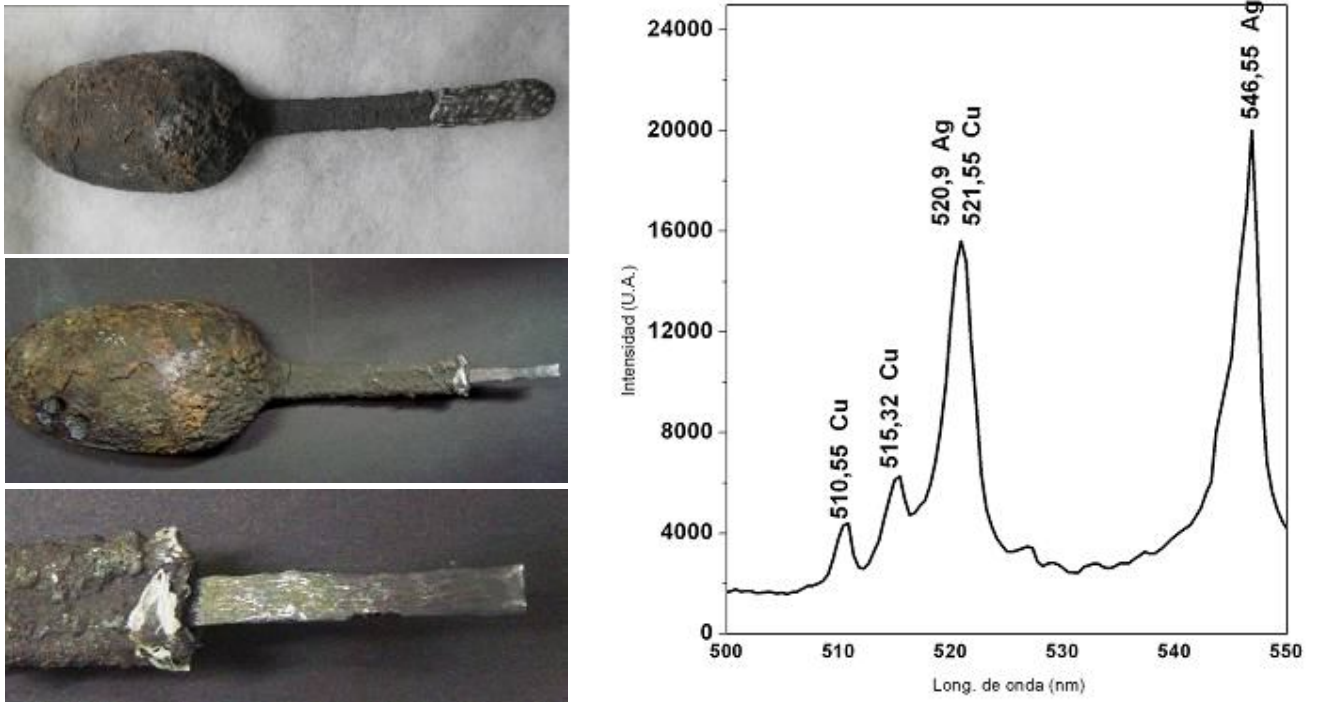
- Peltre Fino: Compuesto de 96-99% de estaño y 1-4% de cobre. Utilizado en vajilla fina
- Peltre Trifle: Compuesto de 92% de estaño, 1-4% de cobre y más del 4% de plomo. Utilizado en cubiertos y vajilla rustica.

**Tabla 1: se detallan todos los objetos analizados y su composición**

<b>Tabla I</b>	
<b>Composición de los Objetos analizados</b>	
<b>Objeto</b>	<b>Composición</b>
Cuchara N° 59 concavidad	Ag, Cu
Cuchara N° 59 eje mango	Ag, Cu
Cuchara N° 60	Ag
Bisagra	Ag, Cu
Cuchara N° 194	Peltre Trifle (Sn, Pb, Cu)
Botón	Peltre Trifle (Sn, Pb, Cu)
Hebilla 1	Pb, Cu
Hebilla 2	Pb, Cu
Hebilla 3	Pb, Cu
Trozo de metal	Ag
Perilla	Pb, Cu

Con la información obtenida se procedió a realizar las tareas de conservación y restauración de los objetos. En algunos casos como en el de las hebillas, el trozo de plata y el eje del mango de la cuchara N° 59 se realizó la limpieza con láser [4]-[5]. La figura 12 muestra una hebillas antes y después de la limpieza con láser.

### Cuchara 59



**Figura 2. Detalle de la Cuchara N° 59 y espectros correspondientes a la Concavidad y al eje del mango donde se detallan las líneas características de los elementos constitutivos. Material: Plata y cobre**

### Cuchara 60

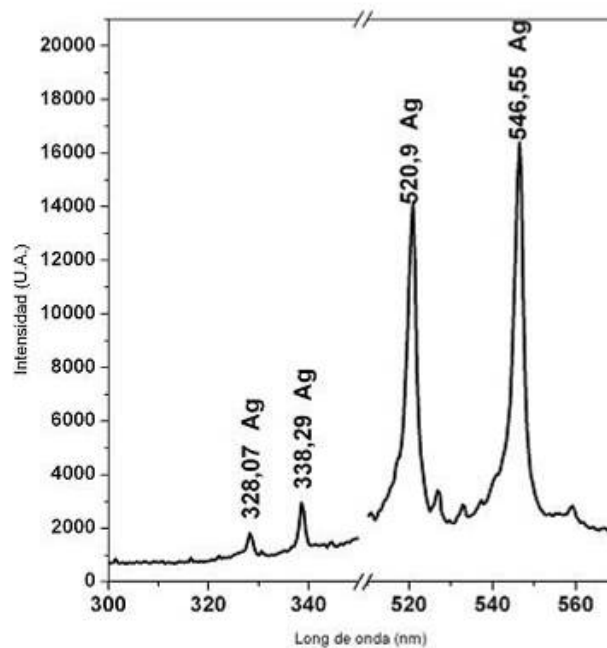


Figura 3. Cuchara Nº 60 y espectro con líneas características del elemento constitutivo. Material: Plata

### Bisagra

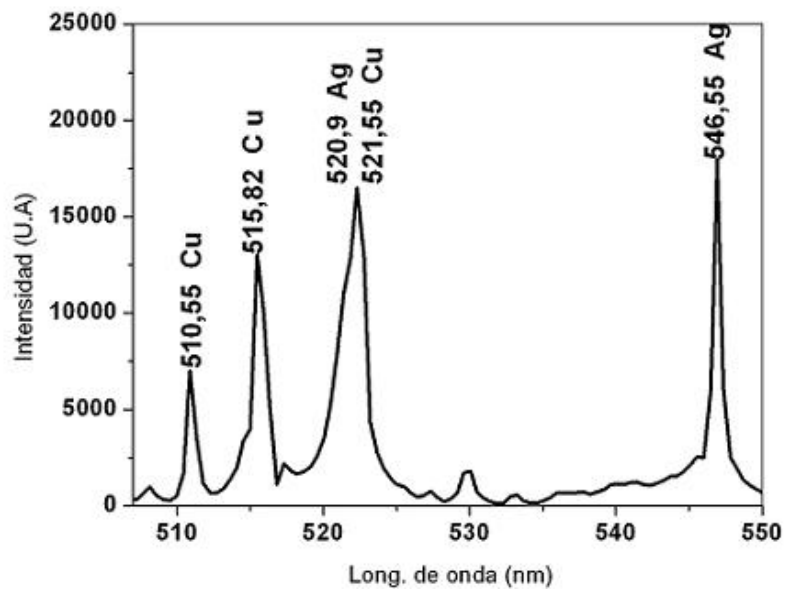


Figura 4. Bisagra y Espectro LIBS correspondiente. Material: cobre y plata

### Cuchara 194

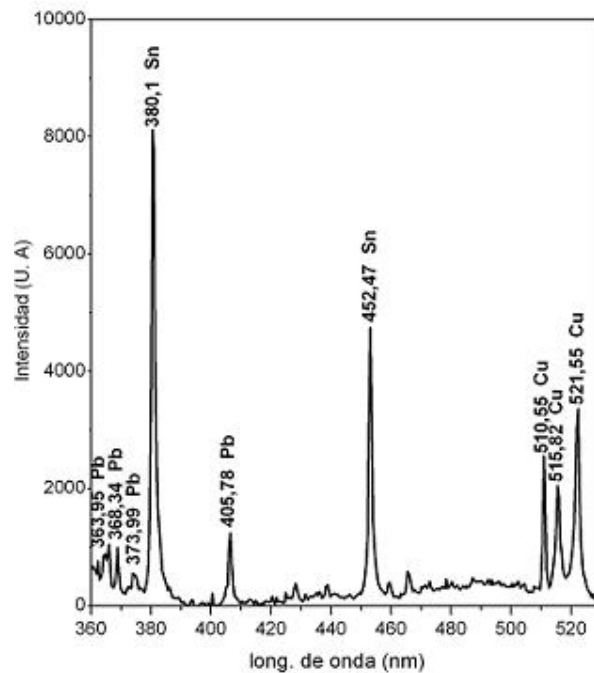


Figura 5. Cuchara Nº 194 y espectro LIBS con líneas características de los elementos constitutivos. Material: Peltre trifle

### Botón

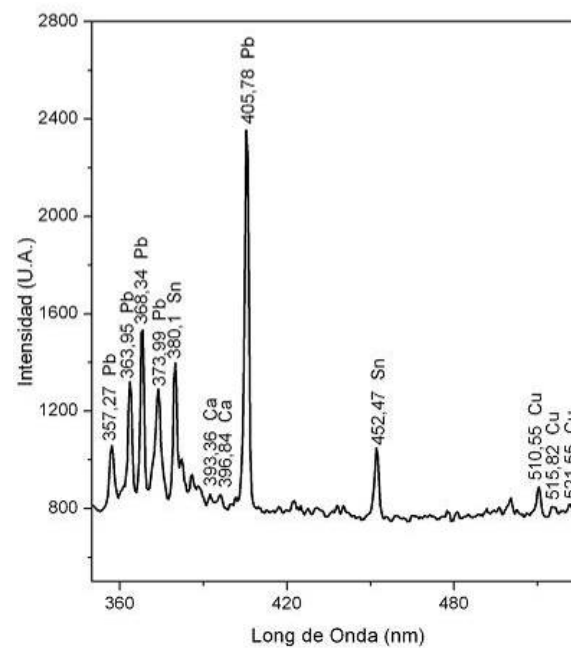


Figura 6. Botón: espectro sustrato

## Hebillas

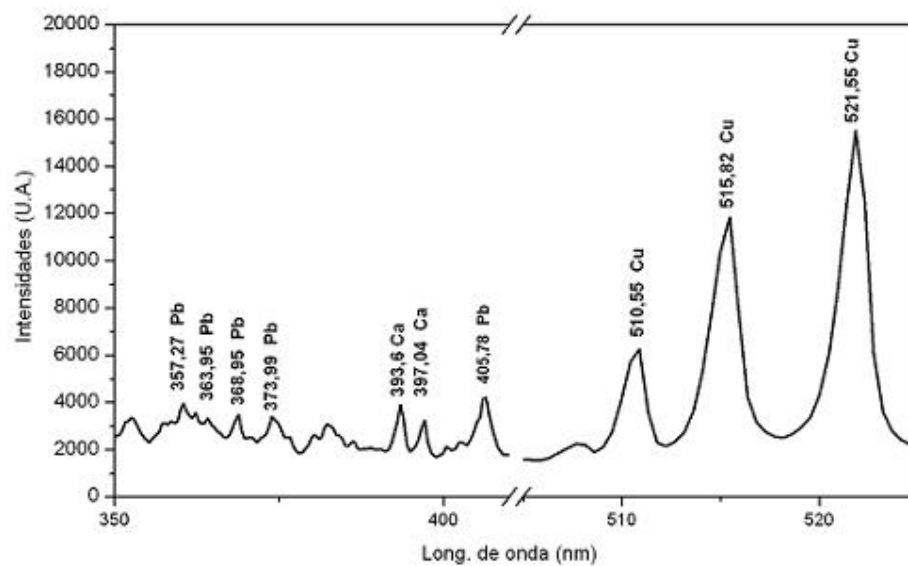
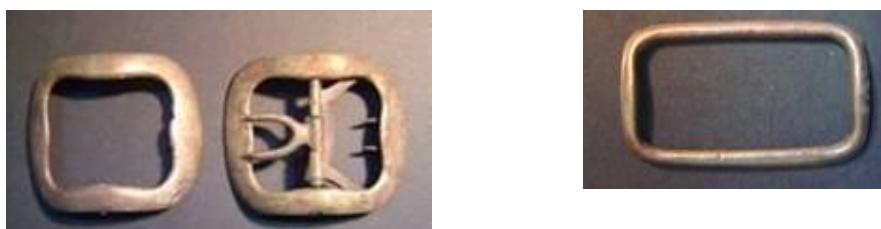


Figura 7. a) Hebillas 1, 2, 3. b) Espectro característico de las hebillas con líneas de los elementos constitutivos.

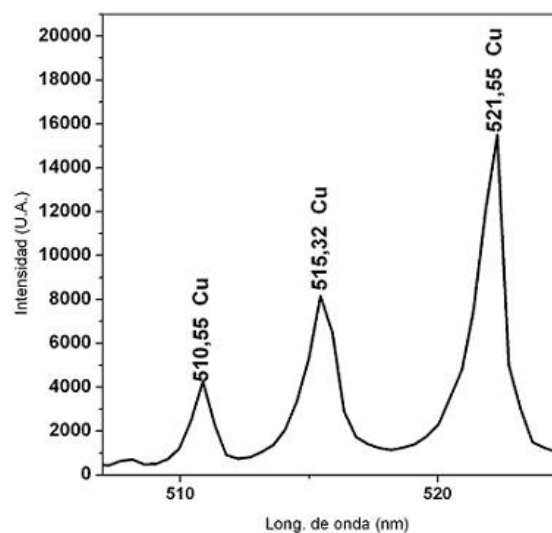


Figura 8. Botonera de hebilla 3 y espectro LIBS correspondiente. Material: Cobre



### Perilla

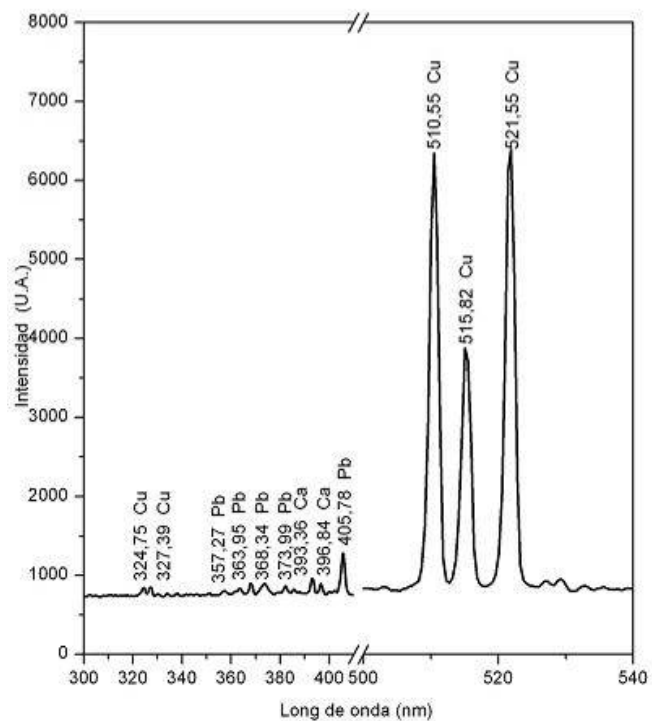


Figura 9. Perilla: espectro sustrato

### Pieza irregular

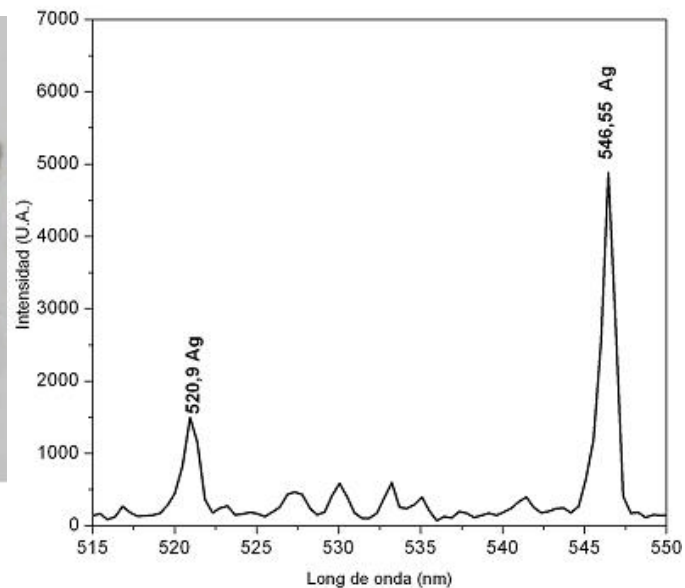
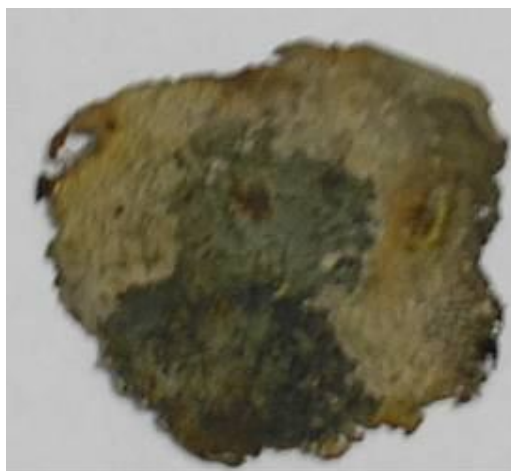


Figura 10. Pieza irregular: espectro sustrato



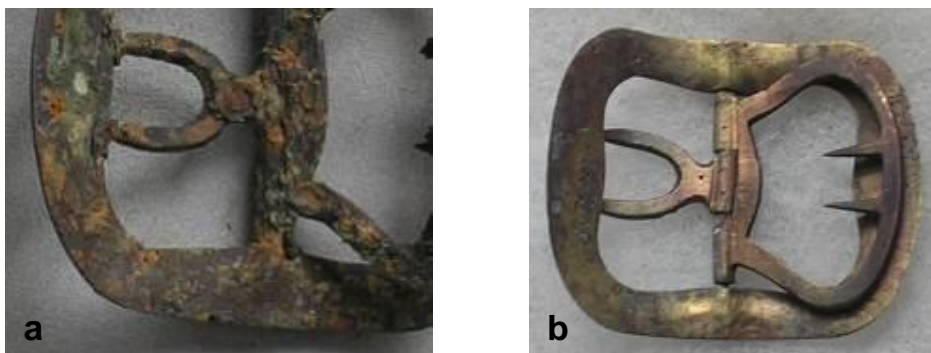
## Limpezas láser

**Objeto: pieza irregular de Plata**



**Figura 11. Limpieza con láser de pieza irregular de plata. a) antes de la limpieza. b) limpieza parcial. c) Pieza limpia.**

**Objeto: Hebillas**



**Figura 12. Limpieza con láser realizada a una hebilla a) antes de la limpieza. b) Después de la limpieza.**

**Objeto: Mango interior cuchara**



**Figura 13. Limpieza con láser de estructura interior del mango de la cuchara a) antes de la limpieza. b) limpieza parcial. c) Pieza limpia.**

## Conclusiones

En este trabajo se ha aplicado la técnica LIBS para identificar la composición de diez objetos metálicos rescatados de la corbeta británica HMS Swift, hundida en las costas patagónicas en 1770, con el fin de poder realizar un diagnóstico adecuado para su conservación y restauración. Los resultados obtenidos muestran que la técnica LIBS es sumamente apropiada para este tipo de aplicaciones en las que se requiere respetar la integridad física del objeto y a la vez un análisis rápido, cualitativo o semicuantitativo de su composición.

Asimismo se ha mostrado que la limpieza láser de piezas de plata y bronce puede resultar una opción efectiva, alternativa a los métodos tradicionales de limpieza con la ventaja de ser más rápida, no contaminante y de no generar subproductos que actúen sobre el objeto a posteriori.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Lic, Fernando Alvira por su colaboración en las medidas y el análisis de los resultados y a la Directora del Museo Municipal Mario Brozoski, Sra. Griselda Bueno.

N.PZ es becaria de la CIC-BA.

GMB es Investigador de la CIC-BA y profesor de la UNLP.

## REFERENCIAS

- [1] CREMERS D.A. and RADZIEMSKI L. J., "Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy". John Wiley y Sons, Ltd. 2006
- [2] MIZIOLEK A. W., PALLESCHI V., SCHECHTER I.. "Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) Fundamental and applications". Cambridge University Press. 2006.
- [3] AGLOS D., "Laser-Induced Breakdown Spectroscopy in art and Archaeology" Applied Spectroscopy, vol 55, N°6, 186-205, 2001.
- [4] SERAFETINIDES A.A., DRAKAKI E., ZERGIOTI I., VLACHOU-MOGIRE C., BOUKOS N.. "Experimental study on the use of laser cleaning of silver plating layers in Roman coins". Laser in conservation of Artworks-Castillejo et al. (eds). 2008 Taylor & Francis group, London, ISBN 978-0-415-47596-9.
- [5] KOREMBER C., BALDWIN A. M., POULI R., "Investigating the laser cleaning of archaeological cooper alloys using deferente laser system" Laser in conservation of Artworks-Castillejo et al. (eds.) 2008 Taylor & Francis group, London, ISBN 978-0-415-47596-9.