

## ESTUDIO DEL EFECTO DE LA LIMPIEZA LÁSER EN PLATA SULFURADA

**T. Palomar<sup>1</sup>, M. Oujja<sup>2</sup>, I. Llorente<sup>1</sup>, B. Ramírez Barat<sup>1</sup>, M.V. Cañamares<sup>3</sup>, M. Castillejo<sup>2</sup> y E. Cano<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CENIM-CSIC), Avda. Gregorio del Amo 8, 28040 Madrid; t.palomar@csic.es

<sup>2</sup> Instituto de Química Física Rocasolano (IQFR-CSIC), C/ Serrano 119, 28006 Madrid

<sup>3</sup> Instituto de Estructura de la Materia (IEM-CSIC), C/ Serrano 121, 28006 Madrid

### Introducción

La sulfuración es el mecanismo de alteración más habitual de la plata expuesta al medio atmosférico y se produce principalmente por su reacción con los compuestos sulfurados de la polución (Reacciones 1 y 2)<sup>i</sup>. Como resultado, se forman depósitos de Ag<sub>2</sub>S en la superficie de la plata que inducen una modificación del color del objeto, que tiende hacia tonos marrones y negros, así como una pérdida del brillo característico de la plata. Las reacciones involucradas son:



Los métodos de limpieza más aplicados en restauración son mecánicos, químicos y electroquímicos<sup>ii</sup>. En los últimos años, la limpieza basada en luz láser se ha comenzado a aplicar en objetos arqueológicos e históricos para la eliminación de capas de corrosión e incrustaciones. Muchos trabajos han sido encaminados al estudio del efecto que la radiación láser, con diferentes longitudes de onda y con distinta duración de pulso, induce sobre las capas de corrosión y el material subyacente<sup>iii</sup>. Sin embargo, no se ha tenido en cuenta el efecto acumulativo de la limpieza láser. En este trabajo se ha evaluado el efecto de la limpieza con láser de nanosegundos a distintas longitudes de onda en plata pura y esterlina sulfurada y se han determinado las condiciones óptimas para la eliminación de la capa de sulfuración de manera controlada y con el mínimo daño sobre el sustrato de plata. Se ha estudiado también el efecto de la limpieza láser a corto y largo plazo.

### Materiales y métodos

La evaluación de la limpieza láser se realizó sobre láminas de plata pura (99.50% de plata, 0.30% de hierro) y plata esterlina (92.7% de plata, 7.28% de cobre) con unas dimensiones de 2x1x0.1 cm. Las láminas se lijaron con papel de grano 600 y 2000 y, posteriormente, se limpiaron con etanol en un baño de ultrasonidos durante cinco minutos. La sulfuración se realizó mediante ciclos de exposición de las láminas durante 72 horas a un ambiente sulfurado de acuerdo con el ensayo de corrosión a la tioacetamida (Ensayo TAA)<sup>iv</sup>.

La fuente láser utilizada fue un láser Nd:YAG (Q-switched, Quantel B, pulso de 6 ns a 10 Hz) operando a la longitud de onda fundamental 1064 nm y a la de su segundo y cuarto armónicos (a 532 y 266 nm). Previo a la irradiación láser de las láminas se determinaron los umbrales de ablación de las láminas de plata pura y sulfurada. La limpieza se realizó en modo de barrido, aplicando 100 pulsos en cada área de las láminas.

**Tabla 1.** Resumen de las fluencias (mJ cm<sup>-2</sup>) utilizadas en la limpieza láser. Errores estimados en 10 %.

	Plata pura			Plata esterlina		
	1064	532	266	1064	532	266
Longitud de onda del láser (nm)	1064	532	266	1064	532	266
Fluencia utilizada para la limpieza láser	29	208	85	208	62	38

Las láminas se caracterizaron antes y después de la limpieza láser mediante gravimetría, colorimetría, microscopía electrónica de barrido (SEM), microanálisis de dispersión de energía de rayos X (EDS), espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS) y espectroscopía micro-Raman.

La variación de masa se evaluó en una balanza Mettler Toledo AT261 Delta Range Analytical. El color se caracterizó mediante un espectrofotómetro portátil Konica Minolta modelo 2500D equipado con una máscara de 8 mm de diámetro, observador estándar de 10° y siendo el iluminante D65. Se realizaron dos medidas en cada zona y se promedió su valor. El color se determinó utilizando el sistema CIE-L\*a\*b\*. El cambio de color global se calculó mediante la expresión  $\Delta E^* = [(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2]^{1/2}$ .

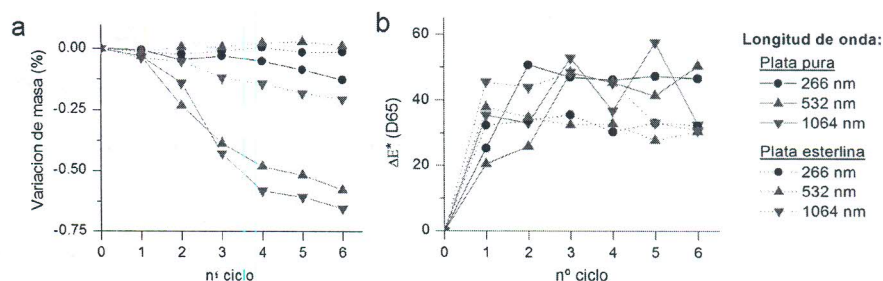
La superficie de las láminas se observó con un microscopio electrónico de barrido Hitachi S-4800 de cátodo frío con emisión de campo y equipado con un sistema Oxford INCA para realizar los microanálisis de energías dispersivas de rayos X.

La espectroscopía de fotoelectrones de rayos X se realizó con un espectrómetro Fisons MT500 equipado con un analizador de electrones hemiesférico (CLAM 2) y una fuente de rayos X que emplea la radiación K $\alpha$  del Mg (1253.6 eV) y que opera a 300W. La presión residual en la cámara de análisis se mantuvo por debajo de 10<sup>-9</sup> Torr durante la medida. Los espectros de alta resolución se registraron empleando una energía de paso de 20 eV. Para el análisis de las componentes de cada elemento, se llevó a cabo la sustracción del fondo mediante el método Shirley, ajustando la curva experimental a una mezcla de líneas Gaussianas y Lorentzianas de proporción variable. La energía de ligadura del C1s procedente de la contaminación de hidrocarburos saturados a 285.0 ( $\pm 0.2$ ) eV se empleó como referencia interna para calibrar cada espectro. Para el cálculo del porcentaje atómico de cada elemento se tuvo en cuenta el área de cada pico y los factores de sensibilidad atómicos<sup>v</sup>.

El análisis por espectroscopía micro-Raman se llevó a cabo utilizando un equipo Renishaw InVia 0310-02 acoplado a un microscopio Leica y dotado de un detector CCD refrigerado eléctricamente. Como fuente de excitación se empleó un láser de diodo a 785 nm. Se utilizaron potencias de láser que aseguran la integridad de las muestras con una resolución de 2 cm<sup>-1</sup> y un tiempo de exposición de 10 s. La señal Raman obtenida es la resultante de la suma de la correspondiente a dos espectros individuales adquiridos en el rango de número de ondas de 100 a 2000 cm<sup>-1</sup>.

### Resultados y discusión

La limpieza ideal debería eliminar las capas de sulfuración sin inducir una pérdida significativa de sustrato metálico. Sin embargo, se observó que la mayoría de las irradiaciones realizadas indujeron una pérdida progresiva de material (Figura 1a). Las muestras de plata pura fueron especialmente vulnerables a los tratamientos láser. Las irradiaciones a 532 y 1064 nm fueron las más agresivas, ya que indujeron una pérdida de aproximadamente el 0.60 % de la masa original después de seis ciclos de sulfuración y limpieza. La plata esterlina fue mucho menos vulnerable a la limpieza láser desde el punto de vista gravimétrico. Los tratamientos con el láser a 266 y 532 nm apenas indujeron una pérdida de masa apreciable en la plata esterlina (Figura 1a).

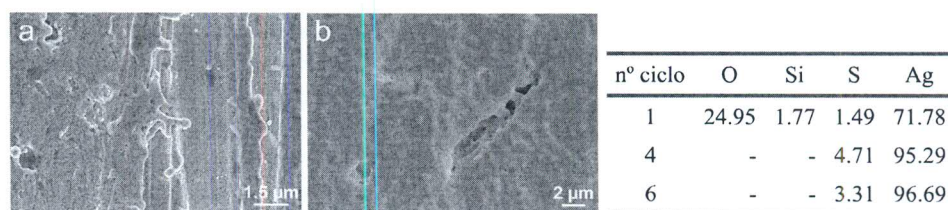


**Figura 1.** Variación en función de los ciclos de sulfuración-limpieza láser a distintas longitudes de onda de: a) la masa, b) el cambio de color  $\Delta E^*$ .

En cuanto al color, todos los tratamientos láser aplicados modificaron el color, especialmente la luminosidad, que afectó al cambio de color global  $\Delta E^*$  (Figura 1b). Tras los tratamientos de limpieza láser, las láminas de plata pura tratadas a las longitudes de onda de 266 y 532 nm mostraron una coloración rojiza, mientras que la muestra tratada a 1064 nm quedó azulada. Un tono azulado similar se

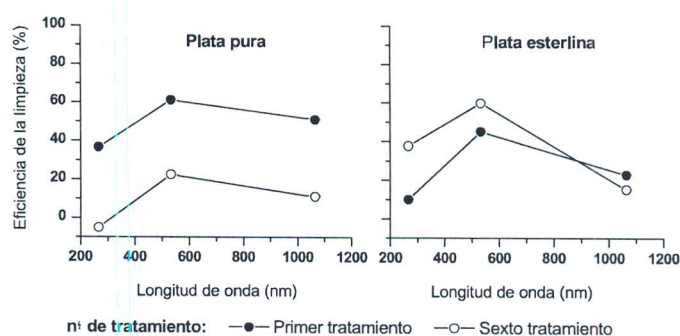
observó en la muestra de plata esterlina tratada a 1064 nm, lo que confirmó que dicha coloración era debida a los efectos térmicos inducidos por la irradiación infrarroja. Hay que destacar que las láminas de plata esterlina tratadas con los láseres a 266 y 532 nm fueron las que presentaron un color más parecido a la plata original y tuvieron la respuesta más homogénea frente a la limpieza (Figura 1b).

La superficie de las láminas se caracterizó tras el primer y el sexto tratamiento de limpieza láser para evaluar los efectos a corto y a largo plazo. Tras el primer ciclo de limpieza, las muestras presentaron fusión superficial del metal y restos de  $\text{Ag}_2\text{S}$  (Figura 2a). Sin embargo, después de seis ciclos de limpieza, todas las láminas presentaron una capa de alteración homogénea superficial con un elevado contenido de azufre (Figura 2, Tabla). La capa de alteración de las láminas tratadas con láser a 1064 nm presentó oquedades irregulares y aisladas en las que se llegaron a observar hasta 4 capas sucesivas (Figura 2b). Esta observación junto con la pérdida de masa observada durante la limpieza en las láminas de plata pura sugiere la ablación tanto de la plata como de los depósitos de sulfuración y la posterior re-deposición que origina una capa enriquecida en azufre.



**Figura 2.** Imagen de SEM de la muestra de plata pura tratada con el láser a 1064 nm. Se observan: a) zonas fundidas después del primer ciclo de limpieza, b) la capa de alteración después del sexto ciclo de limpieza. La tabla recoge los resultados del análisis EDX de la superficie (% atómico) de la muestra de plata pura tratada con el láser a 1064 nm tras uno, cuatro y seis ciclos de sulfuración-limpieza.

Para evaluar la eficacia de la limpieza láser, se determinó el contenido superficial de azufre por XPS tras la sulfuración y después del primer y sexto tratamiento. Como se puede observar en la figura 3, la eficacia de la limpieza en las láminas de plata pura (medida como capacidad de eliminar el azufre de la superficie) disminuye con el número de ciclos de tratamiento. Este hecho confirma los resultados previos de gravimetría, colorimetría y SEM que indican que la formación de capas de alteración es debida a la ablación y re-deposición de los depósitos sulfurados, incrementando el contenido de azufre tras sucesivos tratamientos. Respecto a las láminas de plata esterlina se observaron dos comportamientos diferentes. El tratamiento a 266 y 532 nm resultó más efectivo tras el sexto ciclo en comparación con el primero, mientras que el tratamiento a 1064 nm presenta una eficacia similar a la observada en las muestras de plata pura debido a la formación de una capa de alteración azulada en su superficie (Figura 3). La limpieza realizada a 532 nm resulta el tratamiento más efectivo para eliminar los depósitos de azufre.



**Figura 3.** Eficiencia de la limpieza láser (%) en función de la longitud de onda.

La espectroscopía micro-Raman permitió identificar las especies químicas presentes en las muestras antes y después de la exposición a la sulfuración y a la irradiación láser. Los espectros de las muestras de plata pura y esterlina sin sulfurar mostraron la banda correspondiente a  $\text{Ag}_2\text{O}$  ( $230\text{ cm}^{-1}$ ) debido a la elevada tendencia de la plata a la oxidación en condiciones ambientales. Tras la irradiación de las láminas de plata pura a 266 y 532 nm, se observó una disminución de la intensidad de la banda del óxido y la aparición de un hombro alrededor de  $200\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a la vibración de la plata metálica. Por el contrario, el láser a 1064 nm produjo una intensificación en la banda del  $\text{Ag}_2\text{O}$ . En el

caso de la plata esterlina, la disminución de la intensidad de la banda de Ag<sub>2</sub>O fue bastante similar para las tres longitudes de onda (Tabla 2).

**Tabla 2.** Resumen de las bandas detectadas por micro-Raman antes y después de la limpieza láser.

Material	Tratamiento	Bandas observadas (cm <sup>-1</sup> )		
		Sin sulfurar	1 <sup>er</sup> ciclo	6 <sup>o</sup> ciclo
Plata pura	Sin limpiar	230 m	185 i, 237 i	-
	266 nm	200 d, 230 d	185 d, 237 d	220 m, 240 d, 463 m, 473 m
	532 nm	200 d, 230 d	185 d, 237 d	183 m, 240 d, 463 d, 473 d
	1064 nm	200 d, 236 i	185 i, 237 i	183 i, 240 i, 463 i, 473 i
Plata esterlina	Sin limpiar	230 i	242 m	-
	266 nm	200 d, 230 d	250 m	240 m, 314 m
	532 nm	200 d, 230 d	250 m	164 d, 314 m
	1064 nm	200 d, 230 d	250 m	250 i, 468 d

Intensidad de la banda: d, débil; m, media; i, intensa.

La sulfuración de las muestras de plata pura dio lugar a la aparición de dos bandas intensas a 185 y 237 cm<sup>-1</sup>, asignadas a las vibraciones *stretching* y *bending* de Ag-S, es decir, relacionadas con los depósitos de Ag<sub>2</sub>S (Tabla 2). Los espectros correspondientes al tratamiento con láser a 1064 nm apenas mostraron diferencias con los espectros de la muestra sulfurada, mientras que la irradiación a 266 y 532 nm produjo un apreciable descenso de la intensidad de las bandas, que se puede relacionar con la eliminación de la capa de sulfuración. En el caso de la plata esterlina, la banda a 242 cm<sup>-1</sup> detectada en la lámina sin irradiar se desplazó a 250 cm<sup>-1</sup>.

Tras seis ciclos de sulfuración y limpieza, los espectros Raman fueron completamente diferentes (Tabla 2). La irradiación de las láminas de plata pura dio lugar a la aparición de una banda a 463 cm<sup>-1</sup> con un hombro a 473 cm<sup>-1</sup>, que se corresponden con la vibración *bending* O-S-O y la vibración S-S del S<sub>8</sub>, respectivamente, relacionadas con la formación de clústeres de azufre y oxígeno. También se detectaron bandas relacionadas con el Ag<sub>2</sub>S (Tabla 2). El tratamiento realizado a 532 cm<sup>-1</sup> produjo la mayor disminución en la intensidad de las bandas a 183 y 240 cm<sup>-1</sup>, atribuidas al Ag<sub>2</sub>S, confirmando una mayor eficacia de limpieza a dicha longitud de onda (Fig. 3). En el caso de la plata esterlina, la limpieza a 1064 nm resultó totalmente ineficaz ya que se detectó una banda intensa a 250 cm<sup>-1</sup> relacionada con el Ag<sub>2</sub>S. La intensidad de esta banda fue muy débil en las láminas tratadas con los láseres 266 y 532 nm, aunque se detectaron otras bandas a 164 y 314 cm<sup>-1</sup> relacionadas con la presencia de Cu metálico y Cu<sub>2</sub>O (Tabla 2).

### Conclusiones

La eficacia de la limpieza láser depende de la composición del material (plata pura o esterlina) y de las condiciones del láser. Las láminas de plata pura sulfuradas fueron más vulnerables al tratamiento láser ya que experimentaron una intensa pérdida de masa y la formación de capas coloreadas formadas por la ablación y re-deposición de especies formadas por clústeres de azufre y oxígeno. En el caso de las láminas de plata esterlina, mantuvieron una masa constante durante los tratamientos y un color similar al original. De acuerdo con los resultados obtenidos en este trabajo, la limpieza láser bajo las condiciones aquí probadas no está recomendada para objetos históricos de plata pura, mientras que los objetos de plata esterlina, la limpieza con el láser a 532 nm es la más recomendable.

**Agradecimientos:** Los autores agradecen a P. Navarro el suministro de la plata del 99% utilizada durante los experimentos y a O. García las medidas colorimétricas. Este trabajo ha sido parcialmente financiado por el proyecto CREMEL Ref. HAR2011-22402 y el programa GEOMATERIALES 2-CM Ref. S2013/MIT-2914, así como la beca predoctoral FPI BES-2012-052716 concedida por el Ministerio de Economía y Competitividad. Finalmente, los autores agradecen el apoyo profesional de la Red de Ciencia y Tecnología para la Conservación del Patrimonio Cultural (TechnoHeritage).

<sup>i</sup> T. Graedel, *J. Electrochem. Soc.*, **1992**, *139*, 1963-1970.

<sup>ii</sup> T. Palomar, B. Ramírez Barat, D. Lafuente, E. Cano, S. Díaz, E. García, in M.A. Rogerio-Candelera (Ed.), *Science, Technology and Cultural Heritage*, CRC Press, Londres, **2014**, pp. 323-328.

<sup>iii</sup> C. Degryny, E. Tanguy, R. Le Gall, V. Zafirooulos, G. Marakis, *J. Cult. Herit.*, **2003**, *4*, 152-156.

<sup>iv</sup> UNE-EN ISO 4538, Recubrimientos metálicos. Ensayo de corrosión a la tioacetamida (Ensayo TAA), **1996**.

<sup>v</sup> C. Wagner, L. Davis, M. Zeller, J. Taylor, R. Raymond, L. Gale, *Surf. Interface. Anal.*, **1981**, *3*, 211-225.