

UNIVERSIDAD NACIONAL DE TRUJILLO

ESCUELA DE POSGRADO

UNIDAD DE POSGRADO DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS



Optimización de parámetros de limpieza láser en objetos arqueológicos como alternativa para la conservación preventiva del patrimonio arqueológico del Perú

TESIS

PARA OPTAR EL GRADO ACADÉMICO DE:
MAESTRO EN CIENCIAS FÍSICAS

Autor: Br. Cosavalente Culquichicon, Paúl

Asesor: Dr. Aldama Reyna, Claver Wilder

Trujillo – Perú

2022

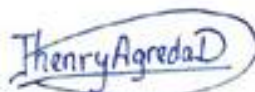
Número de registro: ...

JURADO DICTAMINADOR



Dr. Luis Manuel Angelats Silva

PRESIDENTE



Mg. Jhenry Fidel Agreda Delgado

SECRETARIO



Dr. Claver Wilder Aldama Reyna

ASESOR

BIBLIOTECA DE GRADO - UNT

DEDICATORIA

BIBLIOTECA DE POSGRADO - UNT

Dedico este trabajo a mis padres
Walter y Erlita por su apoyo
incondicional a seguir
avanzando.

AGRADECIMIENTOS

Al Fondo Nacional de Desarrollo Científico, Tecnológico y de Innovación Tecnológica (FONDECYT), al Consejo Nacional de Ciencia, Tecnología e Innovación Tecnológica (CONCYTEC) y al Banco Mundial por el financiamiento de la presente tesis en el marco del Proyecto “Estudio de aplicación de técnicas láser para limpieza y restauración de bienes arqueológicos y el uso de difracción de rayos X para identificación de componentes cristalográficos que afectan las pinturas murales en la Costa Norte del Perú” CONTRATO N°07-2018-FONDECYT-BM-IADT-MU.

Al Dr. Miguel Valverde Alva por su apoyo constante en el manejo de los equipos LIBS, desarrollo experimental y manejo de software para la toma de datos experimentales, por su capacitación brindada en el uso del programa ejecutable AndesLIBS utilizado para la identificación de las líneas características de los elementos a identificar, por su apoyo para el procedimiento experimental en la limpieza láser de las muestras metálicas y obtención de señales fotoacústicas, Al Mg. Jhenry Agreda Delgado por haber apoyado con su experiencia en fotoacústica pulsada para obtener los umbrales de ablación de las muestras arqueológicas, así también por su aporte en la limpieza láser de textiles.

Al Dr. Claver Wilder Aldama Reyna, mi asesor, por su valioso aporte y dedicación para la toma, procesamiento de datos experimentales y redacción de la presente investigación.

Al Dr. Gabriel Prieto Burmester por su gestión del proyecto matriz a partir del cual se me permitió realizar esta investigación, a la Mg. Arabel Fernández López por su apoyo y contribución en el aspecto cultural, arqueológico y en la limpieza de los textiles arqueológicos, al Mg. Luis Flores por su aporte con los datos arqueológicos de las muestras.

ÍNDICE

DEDICATORIA.....	iii
AGRADECIMIENTOS.....	iv
RESUMEN.....	xi
ABSTRACT.....	zxii
CAPITULO I: INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. Interacción láser materia.....	6
1.2. Umbrales de ablación.....	8
1.3. Fenómeno fotoacústico y Generación de ondas fotoacústicas.....	10
1.4. Detección de ondas fotoacústicas.....	11
1.5. Fotoacústica pulsada.....	12
CAPÍTULO II: MATERIALES Y MÉTODOS.....	14
2.1. Objeto de estudio.....	14
2.1.1. Muestras arqueológicas de metal.....	14
2.1.2. Muestras arqueológicas de cerámica.....	16
2.1.3. Muestras arqueológicas de madera.....	17
2.1.4. Muestras arqueológicas de textiles.....	17
2.2. Métodos y técnicas.....	19
2.2.1. Umbrales de ablación láser de materiales arqueológicos mediante fotoacústica pulsada.....	19
2.2.2. Espectroscopia LIBS aplicada a materiales arqueológicos.....	22
2.2.3. Medidas de Reflectancia de materiales arqueológicos.....	23
CAPITULO III: RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	25
3.1. Muestras metálicas.....	25
3.1.1. Fotoacústica pulsada en materiales arqueológicos metálicos.....	25
3.1.2. Análisis con Espectroscopia de Plasmas Inducidos por Láser de muestras metálicas.....	36
3.1.3. Medidas de Reflectancia en metales arqueológicos.....	41
3.2. Muestras de cerámica.....	42
3.2.1. Fotoacústica pulsada en materiales arqueológicos de cerámica.....	42

3.2.2. Medidas de Reflectancia en materiales arqueológicos de cerámica.....	43
3.3. Muestras de madera.	44
3.3.1. Análisis con Espectroscopia de Plasmas Inducidos por Láser de muestras de madera. 45	
3.3.2. Medidas de Reflectancia en materiales arqueológicos de Madera	49
3.4. Muestras de Textil.	50
3.4.1. Análisis de Espectroscopia Inducida por Láser (LIBS) en textiles.	50
3.4.2. Medidas de Reflectancia en Materiales Arqueológicos de Textil	53
3.4.3. Análisis con Microscopia Óptica de Materiales Arqueológicos de textiles. .	53
IV: CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	56
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	57

BIBLIOTECA DE POSGRADO - UNT

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.2.1 Imágenes AFM de las deformaciones de la superficie registradas en un sustrato de disco duro de Ni-P a (a) alta energía y (b) energía intermedia y (c) nano - puntas de $0,8 \mu\text{m}$ formadas en Si SOI, fuente: (Brown & Arnold, 2010).....	9
Figura 1.4.1 Esquema de generación del efecto fotoacústico (Mejía, 2003)	11
Figura 2.1.1 Esquema de las capas contaminantes de las muestras arqueológicas de metal	15
Figura 2.1.2 Muestras arqueológicas metálicas	15
Figura 2.1.3 Muestras arqueológicas de cerámica.....	16
Figura 2.1.4 Muestras arqueológicas de madera.....	18
Figura 2.1.5 Muestras arqueológicas de textil de algodón, T-1 de 26 cm^2 y T-2 de 15 cm^2	18
Figura 2.1.6 Muestra arqueológica de textil de algodón, área de 78 cm^2 aproximadamente.....	19
Figura 2.2.1 Esquema experimental para la detección de los umbrales de ablación láser en muestras arqueológicas (metal y cerámica) mediante fotoacústica pulsada.	21
Figura 2.2.2 Monitor del medidor de energía modelo 1936-R, con sensor de piroeléctrico al costado derecho.....	21
Figura 2.2.3 Esquema experimental para la obtención de espectros LIBS de materiales arqueológicos, metales, textiles, cerámicas y madera.....	23
Figura 2.2.4. Esquema experimental para obtener los espectros de reflectancia de las muestras arqueológicas.	24

Figura 3.1.1 Muestra el voltaje RMS en función de la fluencia para la muestra metálica M-1.....	26
Figura 3.1.2 Determinación de la fluencia umbral haciendo un ajuste lineal al voltaje RMS en función de la fluencia para la muestra M-1.	27
Figura 3.1.3 Señales fotoacústicas obtenidas de la muestra M-1 para 4 fluencias diferentes.....	27
Figura 3.1.4 Puntos de ablación láser en la muestra M-2.....	28
Figura 3.1.5 Voltaje RMS de las señales fotoacústicas para distintas fluencias en la muestra M-2: RMS – Toma 1, le corresponde a la zona 1 y RMS – Toma 2, le corresponde a la zona 2.	29
Figura 3.1.6 Determinación de la fluencia umbral en la gráfica de voltaje RMS en función de la fluencia para la muestra M-2 en la zona 1.	29
Figura 3.1.7 Determinación de la fluencia umbral en la gráfica voltaje RMS en función de la fluencia para la muestra M-2 en la zona 2.....	30
Figura 3.1.8 Señales fotoacústicas a diferentes fluencias de la muestra M-2, irradiada en la zona 1.....	31
Figura 3.1.9 Señales fotoacústicas a diferentes fluencias de la muestra M-2 irradiada en la zona 2.....	31
Figura 3.1.10 Señales fotoacústicas para diferentes pulsos y el voltaje RMS de las señales fotoacústicas obtenidas de la muestra M-2 para una fluencia de 0,45 J/cm ² ..	32
Figura 3.1.11 Voltaje RMS de las señales fotoacústicas de la muestra M-2 para una fluencia de 0,69 J/cm ²	33

Figura 3.1.12 Metal arqueológico con un área limpiado mecánicamente, donde se irradió con láser.	34
Figura 3.1.13 Gráfica de voltaje RMS en función de la fluencia para una zona con limpieza mecánica de la muestra M-3, con dos ajustes lineales para determinar el umbral de ablación.....	34
Figura 3.1.14 Voltaje RMS para tres fluencias diferentes en función del número de pulsos para la muestra M-3.....	36
Figura 3.1.15 Espectros LIBS de la muestra M-2 obtenidos para diferentes fluencias	37
Figura 3.1.16 Comparación de espectros LIBS de las fluencias 0,82 J/cm ² y 0,96 J/cm ² con 1,43 J/cm ² de la muestra M-2.	38
Figura 3.1.17 Picos característicos del Cu identificados en el espectro LIBS para una fluencia de 1,27 J/cm ² de la muestra M-2.....	38
Figura 3.1.18 Picos característicos del Cu identificados en el espectro LIBS para una fluencia de 1,43 J/cm ² de la muestra M-2	39
Figura 3.1.19 Espectros LIBS para diferentes pulsos a una fluencia de 2,64 J/cm ² A) de 15-45 pulsos B) de 60-150 pulsos para la muestra M-3.	40
Figura 3.1.20 Líneas características del cobre en el segundo espectro (30 pulso) y para el octavo (120 pulso).....	40
Figura 3.1.21 Espectros de reflectancia de la muestra metálica M-3	41
Figura 3.2.1 Voltaje RMS en función de la energía A) obtenidas de la muestra C-1, B) obtenidas de la muestra C-2.....	42
Figura 3.2.2 Gráfica del voltaje RMS en función de la fluencia y un ajuste lineal para: A) la muestra C-1, B) la muestra C-2.....	43

Figura 3.2.1 Espectros de reflectancia de cerámica para las muestras C-1 y C-2.....	44
Figura 3.3.1 Espectros LIBS de la muestra W-1 A) zona sin limpieza mecánica, B) zona con limpieza mecánica, para una energía de 15,01 mJ.....	46
Figura 3.3.2. Espectro LIBS de la muestra de madera W-1 para la zona sin limpieza mecánica.....	48
Figura 3.3.3 Espectro LIBS de la muestra de madera W-1 en la zona con limpieza mecánica.....	48
Figura 3.3.4 Limpieza láser de la muestra de madera W-1	49
Figura 3.3.5 Espectros de reflectancia de la muestra de madera W-1, sin limpieza mecánica y con limpieza mecánica.	50
Figura 3.4.1 Espectros LIBS de la muestra T-1 para diferentes pulsos.	51
Figura 3.4.2 Espectros LIBS de promedio de 8 pulsos para energías de 21,0 y 27,5 mJ comparado con el espectro del aire a una energía de 42,7 mJ	52
Figura 3.4.3 Espectros de reflectancia de textiles arqueológicos de las muestras T-1 y T-2.....	53
Figura 3.4.4 Aplicación de la limpieza de textiles arqueológicos con láser pulsado para diferentes energías A) muestra original; B) comparación de la muestra original y la limpieza con láser.....	54
Figura 3.4.5 Microscopía Óptica con aumento de 20x en textil para diferentes fluencias, antes y después de ser irradiada la muestra.....	55

RESUMEN

Este trabajo fue llevado a cabo en el Laboratorio de Óptica y Láseres del Departamento Académico de Física de la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas de la Universidad Nacional de Trujillo, en el marco del Proyecto de Investigación: “Estudio de aplicación de técnicas láser para limpieza y restauración de bienes arqueológicos y el uso de difracción de rayos X para identificación de componentes cristalográficos que afectan las pinturas murales en la Costa Norte del Perú” CONTRATO N°07-2018-FONDECYT-BM-IADT-MU. El objetivo principal fue investigar el uso del láser pulsado Q-Switched Nd:YAG de 1064 nm para la limpieza y restauración de diversos objetos arqueológicos de metal, cerámica, textil y madera buscándose la optimización de los parámetros láser para cada material encontrados durante las excavaciones realizadas en algunos sitios arqueológicos (Pampa La Cruz e Iglesia Colonial) del distrito de Huanchaco, provincia de Trujillo, Departamento de La Libertad, Perú. Como técnicas de análisis y monitoreo se utilizaron Espectroscopia de Plasmas Inducidos por Láser (LIBS) que sirvió para hacer un análisis elemental de los materiales, espectroscopia de reflexión difusa con la cual se obtuvieron espectros de reflectancia de los materiales antes y después de la limpieza láser y fotoacústica pulsada que permitió determinar los umbrales de ablación láser de los materiales metálicos y cerámicos. Estos análisis sirvieron para determinar los parámetros de limpieza láser para cada objeto arqueológico. Finalmente, se aplicó la técnica láser desarrollada para el estudio particular de la limpieza láser de una porra metálica de cobre, donde se hizo el monitoreo del proceso de limpieza con fotoacústica pulsada.

Palabras Clave: Limpieza láser, objetos arqueológicos, optimización de parámetros láser

ABSTRACT

This work was carried out in the Laboratory of Optics and Lasers of the Academic Department of Physics of the Faculty of Physical and Mathematical Sciences of the National University of Trujillo, within the framework of the Research Project: "Study of the application of laser techniques for cleaning and restoration of archaeological assets and the use of X-ray diffraction to identify crystallographic components that affect mural paintings on the North Coast of Peru" CONTRACT N°07-2018-FONDECYT-BM-IADT-MU. The main objective was to investigate the use of the 1064 nm Q-Switched Nd:YAG pulsed laser for the cleaning and restoration of various archaeological metal, ceramic, textile and wood objects, seeking the optimization of the laser parameters for each material found during the excavations. carried out in some archaeological sites (Pampa La Cruz and Colonial Church) of the district of Huanchaco, province of Trujillo, Department of La Libertad, Peru. As analysis and monitoring techniques, Laser Induced Plasma Spectroscopy (LIBS) was used, which served to make an elemental analysis of the materials, diffuse reflection spectroscopy with which reflectance spectra of the materials were obtained before and after laser cleaning, and pulsed photoacoustics that made it possible to determine the laser ablation thresholds of metallic and ceramic materials. These analyzes served to determine the laser cleaning parameters for each archaeological object. Finally, the laser technique developed for the particular study of the laser cleaning of a copper metal baton was applied, where the cleaning process was monitored with pulsed photoacoustics.

Keywords: Laser cleaning, archaeological objects, optimization of laser parameters.

CAPITULO I: INTRODUCCIÓN

Desde la invención del láser en 1960 por Theodore Maiman ha habido todo un desarrollo tecnológico con diversos tipos de láseres y consecuentemente con múltiples aplicaciones, siendo una de ellas la preservación de la herencia cultural, al respecto hay muy buenos libros siendo uno de ellos el de Fotakis et al., (2006) titulado “Lasers in the preservation of cultural heritage and applications”; donde los autores proveen información de los avances en las últimas décadas que son de gran importancia para científicos dedicados a la conservación, poniendo énfasis en los principios físicos básicos y diversos métodos físicos desarrollados tales como; la interacción láser-materia, espectroscopía de plasmas inducidos por láser aplicados a la herencia cultural, espectroscopia Raman en herencia cultural, limpieza láser y otras. Por otro lado a nivel mundial la conferencia más importante que reúne a especialistas de esta área es la conferencia sobre Láseres en Conservación de obras de arte (LACONA: Lasers in the Conservation of Artworks) la cual se inició en el año 1995 y a la fecha se han realizado 12 ediciones.

El Perú es uno de los países con mayor riqueza cultural, en los últimos años han acontecido hallazgos muy importantes sobre todo en la zona costera, si nos referimos en la zona norte se encuentran muchos vestigios del desarrollo de civilizaciones como los Moche, los Chimú. En las últimas décadas se han tomado iniciativas públicas y privadas para la investigación arqueológica poniendo en valor a sitios arqueológicos como Pampas La Cruz, Pampa Gramalote, Chan Chan, entre otros. Este proyecto de tesis está incluido en un proyecto de mayor envergadura que es titulado “Estudio de aplicación de técnicas láser para limpieza y restauración de bienes arqueológicos y el uso de difracción de rayos X para identificación de componentes cristalográficos que afectan las pinturas murales en la Costa Norte del Perú”. Estas iniciativas promueven múltiples investigaciones en diferentes áreas de trabajo,

como limpieza de restos arqueológicos, restauración y preservación entre otros. Los restauradores de restos arqueológicos siempre tienen como objetivo no dañar la muestra. De ahí que lo primero que se debe conocer para restaurar y preservar artefactos arqueológicos es la composición de los mismos, materiales contaminantes que se encuentran presentes en la superficie del material, contexto histórico cultural. La limpieza es una parte muy importante del proceso de restauración y conservación de este tipo de objetos.

Para la limpieza de restos arqueológicos existen diferentes métodos y técnicas como, limpieza mecánica, limpieza con solventes químicos, limpieza con láser, entre otros.

La ablación con láser es un proceso irreversible que puede ser inducido en materiales ópticamente absorbentes. La ablación láser se puede utilizar para limpiar un material específico eliminando capas contaminantes no deseadas, a este proceso se le conoce como limpieza con láser pulsado y se puede aplicar a diferentes materiales como, objetos metálicos, textiles, cerámicas y madera.

Limpieza láser en objetos arqueológicos metálicos.

Se ha realizado un gran número de investigaciones, de las que resaltan los materiales de cobre o aleaciones (Siano et al., 2012; Zanini et al., 2018). La optimización de los parámetros de limpieza con láser se basa principalmente en las condiciones de la superficie a limpiar, una de ellas es la temperatura, la cual debe estar por debajo de la temperatura crítica. Así, si se considera un láser con pulsos de corta duración (6-100 ns) al incidir sobre la superficie del objeto, está aumenta drásticamente la temperatura de la superficie, por lo que recomienda tener en cuenta el espesor de la capa contaminante a remover (Zianini et al., 2018). Este proceso de limpieza presenta una ventaja sobre los demás, porque permite conocer la composición de los contaminantes presentes en la superficie utilizando la técnica de Espectroscopia de Plasmas Inducidos por Láser (LIBS). Tankova et al., (2017) y Malcheva

et al., (2017) aplicaron la técnica LIBS sobre objetos de bronce que muestran una superficie de color verdusca, encontrando en mayor porcentaje elementos como, cobre (Cu), estaño (Sn) y plomo (Pb) y en menor porcentaje, arsénico (As), silicio (Si), calcio (Ca) y refieren que los elementos Si y Ca se generan en la corteza terrestre.

En la limpieza con láser, también se presentan algunas consecuencias poco satisfactorias para la restauración de la superficie de las muestras que fueron limpiadas con esta técnica siendo una de ellas la decoloración de la superficie, (Grigor'Eva et al., 2017), irradiaron muestras de cobre (monedas antiguas de 10 y 50 Kopeck) a una fluencia de $9,5 \text{ J/cm}^2$ en condiciones normales, la coloración de las muestras cambiaron, debido a una oxidación térmica del óxido de cobre (I), Cu_2O cuprita, a óxido de cobre (II), CuO -tenorita, este cambio es producto de la interacción láser-objeto que hace que la superficie llegue a una temperatura de 500°C , dando lugar a que una parte de la cuprita se convierta en CuO -tenorita. Por otro lado, si se irradia las muestras en un medio de gas nitrógeno no se observan cambios significativos en la coloración. También es necesario hacer otros análisis que corroboren la eficiencia de esta técnica. Parfenoy, (2018), sugiere que se debe utilizar a la par un conjunto de métodos analíticos diferentes para monitorear el proceso de limpieza como microscopia de fuerza atómica, espectroscopia fluorescente de rayos X para lograr la máxima objetividad en dicho proceso.

Limpieza láser en textiles.

Las fibras y tejidos son muy sensibles al medio ambiente, por lo que en su mayoría los textiles arqueológicos son hallazgos que se encuentran en condiciones únicas bajo tierra, expuestas normalmente a la presencia de sales (que representa la suciedad), humedad y a bajas temperaturas, durante siglos. Por ello, también se aplica técnicas de restauración a los textiles. La limpieza con láser es una técnica poco invasiva y en la bibliografía se encuentra

varios estudios sobre el tema. Omar Abdel Kareem y M.A. Harith, (2008), realizaron un estudio comparativo de las técnicas de limpieza entre la limpieza con láser y técnicas húmedas a hilos de cobre en textiles arqueológicos egipcios encontrando que la limpieza con láser (532 nm) fue más efectiva para limpiar hilos de cobre corridos sin dañar el tejido ni los hilos de metal. Dado que los textiles son muy sensibles a la radiación es importante conocer los parámetros del láser adecuados que permitan obtener una limpieza óptima, Belli et al., (2006), investigaron los efectos de la fluencia y el número de pulsos del láser en la limpieza de tejidos de algodón para una longitud de onda de 248 nm, una duración de pulso 20 ns y frecuencia de repetición de pulso de 10 Hz. Los autores reportaron que una fluencia baja y un gran número de pulsos logran limpiar parcialmente la muestra; para una fluencia de 100 mJ/cm² es muy eficiente para restaurar las muestras sin dañar la estructura del tejido. Ristić et al., (2014) desarrollaron una investigación para la optimización de parámetros en el proceso de limpieza con láser en tejidos con bordados de plata, encontrando que la mejor limpieza para hilos de plata se obtiene con una longitud de onda de 335 nm ya que la muestra no presenta daños visibles. Además, se obtiene una limpieza mucho mejor cuando la superficie es rociada con agua, esto permite aplicar la técnica con una fluencia más baja y mientras más baja sea la fluencia la muestra estará más protegida de sufrir los daños

Limpieza laser a piedras, mármol y cerámicos.

La formación de manchas negras en las superficies de rocas, mármol, son uno de los problemas más frecuentes en esculturas antiguas. Producto de la interacción con la atmosfera, se generan formaciones de manchas negras en la superficie, la eliminación de dichas manchas es de gran importancia tanto para cuestiones de estética cultural como para la conservación respectiva. Hay muchas técnicas para realizar esta limpieza, pero sobresale la de limpieza con láser ya que es una técnica no invasiva, es así que existen reportes de estudios realizados al respecto.

Nikolov et al., (2001) realizaron un estudio de limpieza láser para eliminar hongos de la superficie de cerámica, datada en 500 a.C., las impurezas en la superficie de las muestras son de unos cuantos milímetros cuadrados. Utilizaron un láser Nd:YAG Q-switched con una energía de 300mJ a 370 mJ, con 4 armónicos, encontrándose para 1064 nm fluencias óptimas de 1,60 a 1,90 J/cm² para la limpieza de hongos en cerámicas. Gobernado-Mitre et al., (1997) realizaron estudios de monitoreo de limpieza láser de piedra caliza mediante LIBS y fluorescencia inducida por láser (LIF) utilizando un láser Q-switched Nd:YAG (Quantel) con los siguientes parámetros: 15 ns de duración de pulso, 220 mJ de energía por pulso y 1064 nm de longitud de onda, esto permitió un mayor control de la limpieza con el fin de evitar daños en la superficie de la muestra, con la técnica LIBS se detectaron algunos elementos como el Ti, Fe, Si en la capa superficial cuya concentración relativa de estos elementos disminuye a medida que la radiación va penetrando y acercándose a la superficie original teniendo así un control eficiente en el proceso de limpieza.

Limpieza láser de madera.

La aplicación de radiación láser para la restauración de obras de arte de madera no suele ser muy común. Pelosi et al., (2016), reportaron un procedimiento de conservación aplicado a una escultura de madera que representa a San José atribuida al taller de Ignaz Günther (1727–1775), usaron un láser Nd:YAG de 1064 nm y fluencias de 0,01 J/cm²; 0,64 J/cm² y 0,16 J/cm² logrando eliminar la suciedad en su totalidad y una reducción de la capa de goma – laca revelando la superficie original de la muestra para una fluencia de 0,64 J/cm², para las otras fluencias no se logró una limpieza satisfactoria. También se encuentran investigaciones relacionadas con limpieza láser de policromos en madera y el efecto de la longitud de onda, concluyendo que para una fluencia de 0,12 J/cm² y longitud de onda de 266 nm se obtiene una limpieza eficiente, mientras que para longitudes de onda más grandes a fluencias similares dieron como resultado el oscurecimiento de la superficie (Castillejo et al., 2003).

A continuación, en la Tabla 1.1 se presenta umbrales de ablación para algunos tipos de madera (Aligizaki et al., 2008).

Tabla 1.1: Umbrales de ablación de maderas extraído de Aligizaki et al., 2008

LÁSER	Umbral de ablación del roble (J/cm ²)	Umbral de ablación del pino (J/cm ²)	Razón de repetición (Hz)
Nd: YAG 1064 nm 10 ns	2	1,9	10
Nd: YAG 1064 nm 150 ps	1,3	1,2	2

1.1. Interacción láser materia.

Inicialmente el proceso de interacción láser-sólido se da principalmente debido la excitación de electrones desde su estado de equilibrio hasta un estado de mayor energía debido a la absorción de fotones. Por lo general se trata de un proceso de absorción simple.

La respuesta de la materia a la radiación electromagnética se caracteriza en términos del índice de refracción complejo, $N = n - ik$, donde n es el índice de refracción y k el coeficiente de extinción, ambos dependen de la frecuencia de radiación. Para un haz láser de intensidad I_0 y longitud de onda λ que incide perpendicularmente sobre la superficie de un material, parte de esta radiación es reflejada, I_r , y el resto penetra y es absorbida en el material, según la ley de Beer -Lambert:

$$I_{abs}(z) = I_0 \exp(-\alpha z) \quad (1.1)$$

Donde, $I_{abs}(z)$ la intensidad de radiación a una profundidad z en el medio y α el coeficiente de absorción óptica, que viene dado por $\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda}$, válido para efectos lineales de absorción.

Cuando la intensidad de la luz inicial I_0 se reduce a $\frac{1}{e}I_0$, se encuentra un z característico de la radiación en el medio que viene dado por $z = \frac{1}{\alpha}$, denominado longitud de absorción óptica l_α , entonces la radiación será más superficial cuanto menor sea la longitud de onda. Cabe mencionar que la absorción depende de los parámetros láser como, fluencia, longitud de onda, tamaño de pulso, frecuencia de repetición y las propiedades del material como, morfología, composición y estructura cristalina de la capa contaminante y de la muestra original, Fotakis et al., (2006) incluyen el medio donde se produce la interacción. Estudios de investigación reportan que a bajas fluencias incluyen procesos de evaporación y sublimación del material, si la fluencia aumenta aparecen procesos de explosión violenta; todos estos procesos son acompañados por la generación de plumas de plasma del material irradiado, esta puede absorber y dispersar radiación cambiando la fluencia que llega a la superficie de la muestra, además, se produce la condensación del material modificando la morfología del área irradiada (Brown & Arnold, 2010). Por otro lado, investigaciones sobre la interacción láser materia refieren que están presentes fenómenos como transmitancia, absorbancia, dispersión y procesos térmicos (Dell'Aglio et al., 2015).

Para un material muy absorbente tenemos la siguiente expresión para la longitud de penetración.

$$\delta = \{3\alpha[\alpha_s(1 - g) + \alpha]e^{-\alpha z}\}^{-1/z} \quad (1.2)$$

Por otro lado, tenemos los fenómenos térmicos, que son el principal resultado de la radiación láser. Algunos cálculos teóricos sobre las distribuciones térmicas se determinan a través de la ecuación del calor tomando parámetros (ópticos y térmicos) constantes con lo que se llega a una solución unidimensional del aumento de la temperatura que se presenta en la superficie irradiada.

$$\Delta T(t, z) = \frac{D}{K\sqrt{\pi}} \int_0^t I_{\alpha}(t - t') \cdot \frac{e^{-\frac{z^2}{4Dt'}}}{\sqrt{t'}} dt' \quad (1.3)$$

Donde K y D son la conductividad térmica y la difusividad del material, respectivamente, $D = \frac{K}{\rho c_p}$, con densidad ρ y calor específico c_p del material. Para hacer una aproximación es necesario conocer la distribución temporal de energía del pulso láser, en tal sentido se puede suponer un pulso tipo gaussiano, entonces tenemos.

$$\Delta T_{surf} = 2 \frac{I_{abs}}{K} \sqrt{\frac{D}{\pi\tau}} \quad (1.4)$$

Donde τ es la duración del pulso láser, esta ecuación establece que la temperatura de la superficie aumenta cuando la duración del pulso disminuye, lo cual es particularmente importante en la limpieza de artefactos metálicos.

1.2. Umbrales de ablación

Para esta investigación es importante conocer los umbrales de ablación (fluencia umbral) de la muestra a ser irradiada, para realizar adecuadamente la limpieza láser.

Los formalismos matemáticos para encontrar el umbral de ablación de una muestra sólida son muy complejos, ya que muchos parámetros de la muestra cambian de forma significativa durante el proceso de irradiación láser; como la reflectividad, conductividad eléctrica, constante dieléctrica, densidad, coeficiente de expansión, entre otros. La fluencia umbral típica para metales se encuentra entre 1 y 10 J/cm², para aislantes inorgánicos entre 0,5 y 2 J/cm² y para materiales orgánicos entre 0,1 y 1 J/cm² (Brown & Arnold, 2010). En la figura 1.2.1 se muestra diferentes deformaciones que presenta la superficie de la muestra cuando se incide con una fluencia mayor al umbral.

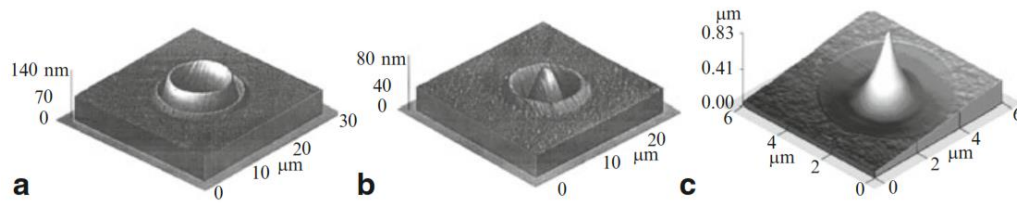


Figura 1.2.1 Imágenes AFM de las deformaciones de la superficie registradas en un sustrato de disco duro de Ni-P a (a) alta energía y (b) energía intermedia y (c) nano -puntas de $0,8 \mu\text{m}$ formadas en Si SOI, fuente: (Brown & Arnold, 2010)

En todos los casos de ablación láser va acompañada de una pluma de plasma. El retroceso de la pluma de plasma puede provocar una mayor expulsión de cualquier material fundido restante, así como iniciar ondas de choque. Por otro lado, también es importante determinar el diámetro del spot, es decir, el diámetro de la huella que deja el láser en la superficie de la muestra para poder determinar la fluencia, si utilizamos la teoría de difracción llegamos a la ecuación.

$$d = \frac{4 \cdot f \cdot \lambda}{\pi \cdot D} \quad (1.5)$$

Donde d es el diámetro del spot, f es la distancia focal de la lente convergente, λ es la longitud de onda del láser, D es el diámetro del haz láser que llega a la lente convergente.

En esta investigación se utilizó la técnica fotoacústica para determinar los umbrales de ablación de los materiales arqueológicos, esta técnica fue desarrollada por Agreda y colaboradores (Agreda-Paredes et al., 2019), se sustenta en la generación de ondas acústicas producidas cuando el material absorbe radiación láser pulsada. Las propiedades de absorción óptica de las impurezas adheridas a la superficie del material presentan una gran diferencia en comparación con la muestra original debido a ello las señales fotoacústicas cambian considerablemente (Tserevelakis et al., 2019)

1.3.Fenómeno fotoacústico y Generación de ondas fotoacústicas.

El fenómeno fotoacústico se da por el calentamiento de la muestra producida por la absorción óptica de radiación energética incidente. La absorción del haz láser incidente y los posteriores procesos de desexcitación-relajación no radiativa dan lugar a una fuente de calor en la superficie de la muestra, que puede ser distribuida por todo el volumen o confinada en la superficie. Esta fuente de calor da lugar a fluctuaciones de temperatura y presión dentro de la muestra, que pueden ser detectadas por dispositivos térmicos, acústicos o ambos.

El calentamiento de la muestra por el haz láser incidente depende no solo del coeficiente de absorción de la muestra y de la eficiencia de conversión de la luz en energía calorífica, sino también de como este calor se difunde a través de la muestra, por lo tanto, podemos intuir que la señal fotoacústica depende de los tres factores antes mencionados.

Por otro lado, el hecho de que la señal fotoacústica dependa de cómo se difunde el calor a través de la muestra permite realizar caracterizaciones térmicas, es decir, medir algunas propiedades térmicas, como la difusividad térmica y la conductividad térmica.

Para materiales sólidos absorbentes con intensidades láser del orden de $10^6 - 10^8 \text{W/cm}^2$, el efecto fotoacústico generalmente se origina por la termoelasticidad.

Como se sabe, todos los materiales se dilatan en diferentes proporciones cuando aumentan su temperatura, que puede ser reversible dentro de un rango específico de temperatura, es decir sus dominios termoelásticos. El efecto fotoacústico depende en gran medida del coeficiente de expansión térmica, β , que representa la variación del volumen relativo producido por la variación de una unidad de temperatura.

1.4. Detección de ondas fotoacústicas

La irradiación con láser cuya duración de pulso sea lo suficientemente corta como para que se produzca la condición de confinamiento térmico ($t \ll t_{th}$) genera transitorios térmicos rápidos dentro del volumen irradiado, lo que provoca un aumento en la presión asociada. Esto produce una onda de presión, que se propaga al medio con una velocidad cuasi-acústica.

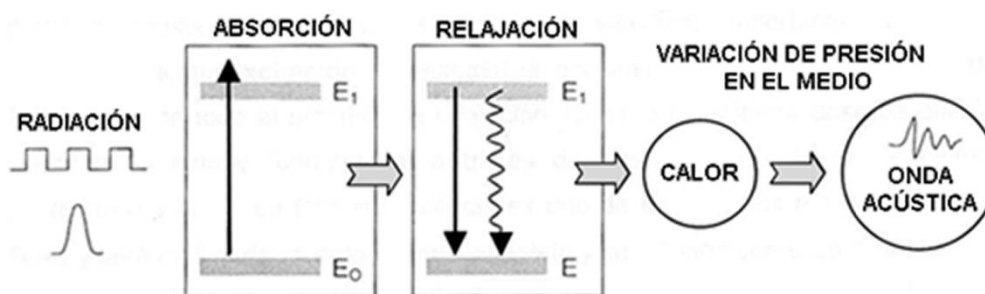


Figura 1.4.1 Esquema de generación del efecto fotoacústico (Mejía, 2003)

La detección puede ser de dos tipos, directa o indirecta. De forma indirecta es cuando se registra la señal acústica que se genera producto de la difusión del calor de la muestra al gas circundante, generalmente se usa un micrófono. En la detección directa, el detector se encuentra adherido a la muestra, sin ninguna interface adicional y se usan detectores piezoeléctricos cerámicos (Mejía, 2003).

Se presentan a continuación algunas aplicaciones importantes que han desarrollado muchas investigaciones.

Espectroscopia fotoacústica, la amplitud de la señal fotoacústica es registrada en función de la longitud de onda de la excitación, produciendo un espectro fotoacústico. Esto es, fundamentalmente, un espectro de excitación basado en detección acústica.

Monitoreo fotoacústico de procesos de desexcitación, cuando se estudia temporalmente el decaimiento térmico se obtiene información sobre el comportamiento de la relajación no

radiativa del material. Después de la excitación óptica son generalmente posibles cuatro procesos: luminiscencia, fotoquímica, fotoelectricidad y calor que pueden ser generados directamente o a través de procesos de transferencia de energía.

Caracterización fotoacústica de propiedades termoelásticas y otros parámetros físicos en materiales; con la ayuda de la generación de ondas térmicas o acústicas se puede obtener información variada de parámetros físicos de materiales, como velocidad del sonido, elasticidad, temperatura, flujo, calor específico, difusión térmica, espesor de películas delgadas, etc.

Generación fotoacústica de movimientos mecánicos; el efecto fotoacústico produce movimientos tales como la expulsión de gotitas de líquido o vibraciones estructurales.

1.5. Fotoacústica pulsada

Cuando una muestra es irradiada por un láser pulsado, pueden originarse diferentes procesos que dan lugar a la formación de ondas acústicas en la muestra. Los principales son: la **electrostricción**, la **expansión térmica del medio**, **reacciones fotoquímicas**, **transiciones de fase**.

La **electrostricción** es debida al movimiento de átomos o moléculas, en regiones de diferente intensidad óptica debido a polarizabilidad eléctrica, resultando un gradiente de densidad, irradiando ondas acústicas. Este fenómeno puede ser apreciable en ciertas condiciones límites; el movimiento molecular puede producir efectos fotoacústicos y fotorrefractivos.

Se debe distinguir dos regímenes que depende la potencia óptica aplicada a la muestra, hablamos del régimen termoelástico y de ablación. En el régimen de ablación, la superficie de la muestra sufre cambios físicos, ya que la fluencia es capaz fusionar capas de la superficie

de la muestra y generar plasma. El régimen termoelástico, no genera daños a la superficie de la muestra ya que la potencia es pequeña y su efecto es no destructivo.

Para detectar las señales fotoacústicas, se utilizan sensores piezoeléctricos PZT (Titanato Zirconato de Plomo); estas señales son eléctricas tienen voltajes (VS) que son proporcional a la onda de presión $p(r)$ de manera que:

$$V_s = const \cdot p(r) \quad (1.6)$$

Así que la señal acústica registrada está dada por:

$$F \cdot A = K \delta E_0 (1 - 10^{-A}) \quad (1.7)$$

Donde K es una constante que incluye las propiedades termoelásticas del medio y las respuestas del detector, δ eficiencia calórica, energía de excitación E_0 y absorbanza A de la muestra.

Los materiales arqueológicos son los más complejos en cuanto a sus propiedades físicas que dependen del tipo del material, ya sean metales, textiles, cerámicos, maderas, etc; además por estar expuestos a una variedad de condiciones ambientales y climáticas extremas, con el transcurso de los años, terminan siendo contaminados. Cada material arqueológico posee diferente fluencia umbral de ablación láser característico que depende de las propiedades de absorción óptica del material y los parámetros del pulso láser. La presente tesis de investigación tuvo como objetivo principal determinar protocolos de limpieza por ablación láser en objetos arqueológicos de metal, textil, cerámica y madera, entendemos que para lograrlo es importante determinar los umbrales de ablación de cada muestra a analizar y optimizar los parámetros láser.

CAPÍTULO II:

MATERIALES Y MÉTODOS

En este capítulo se hablará del objeto de estudio, las muestras arqueológicas de cuatro materiales diferentes (metal, textil, cerámica y madera, así como los equipos e instrumentos utilizados para cada técnica de análisis y monitoreo de la limpieza láser.

2.1. Objeto de estudio

El objeto de estudio lo constituyen muestras arqueológicas de metal, madera, textil y cerámica, que fueron proporcionadas por el Laboratorio de Arqueología de la Facultad de Ciencias Sociales de la Universidad Nacional de Trujillo, estas muestras arqueológicas son parte del proyecto arqueológico Huanchaco (PAHUAN). A continuación, se detallan las características de cada una de ellas. Estos objetos arqueológicos (fragmentos) fueron encontrados en las zonas de Iglesia Colonial - sector José Olaya y Pampa la cruz.

2.1.1. Muestras arqueológicas de metal

Se trabajó con tres muestras arqueológicas de metal, la muestra metálica 1 (M-1) pertenece a la zona excavada Pampa La Cruz, área 21, relleno de capa 4, resto 50, metal 127. La muestra 2 (M-2) pertenece al sitio excavado Iglesia Colonial, Sector José Olaya, área 14, relleno de capa 2, entierro 255, metal asociado. La muestra metálica 3 (M-3) pertenece al sitio excavado Iglesia colonial, Sector José Olaya, área 13, relleno de capa 2, entierro 240, metal 04. Estas muestras presentaron en la superficie externa un color verduzco, al eliminar esa capa se encuentra una superficie intermedia (posiblemente la pátina) y subyacente a esta se encuentra la superficie limpia de la muestra que contiene mayor concentración de cobre (ver figura 2.1.1).

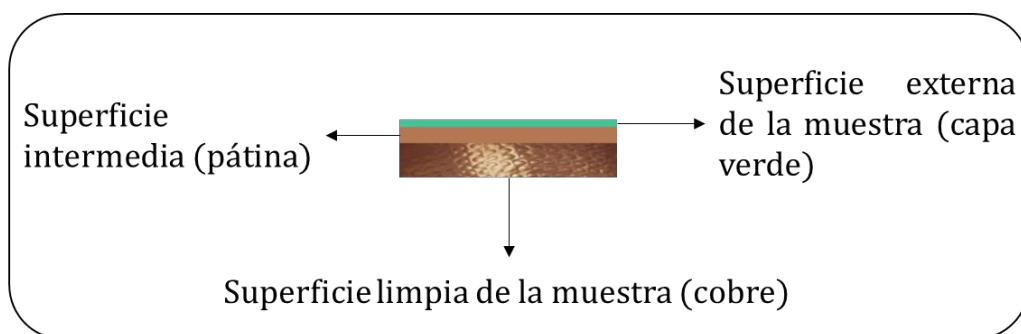


Figura 2.1.1 Esquema de las capas contaminantes de las muestras arqueológicas de metal



Figura 2.1.2 Muestras arqueológicas metálicas

M-1 y M-2 presentan forma irregular y un área de 3 cm² aproximadamente, son muestras sólidas que no presentan ningún orificio. Mientras que M-3 es de forma circular con un diámetro externo de 8,78 cm y presenta un orificio en el centro con un diámetro de 2,2 cm. En sus límites exteriores presenta un menor grosor que en sus límites interiores, tiene un área de 65 cm². (Ver figura 2.1.2).

2.1.2. Muestras arqueológicas de cerámica.

Se trabajó con dos muestras arqueológicas de cerámicas (ver figura 2.1.3). Muestra de cerámica 1 (C-1), fue extraída del sitio de excavación Pampa La Cruz, área 21, capa superficial, fragmento de cerámica 691, presenta un color marrón claro y su forma es irregular un área aproximada de 6 cm², su superficie es áspera al tacto. Por otro lado, la muestra de cerámica 2 (C-2), fue extraída del sitio Iglesia Colonial, área 13, relleno de capa 4, fragmento de cerámica 647-3, presenta un color grisáceo y forma irregular, 5 cm² de área aproximadamente. Además, presenta una cara áspera y la otra lisa al tacto. Las dos muestras presentan una pequeña concavidad.



Figura 2.1.3 Muestras arqueológicas de cerámica.

2.1.3. Muestras arqueológicas de madera.

Se trabajó con dos muestras de madera. La muestra de madera 1 (W-1) fue extraído del sitio de excavación Pampa La Cruz, área 21, capa superficial, orgánico vegetal 474, tiene una forma plana y contorno irregular, en su superficie se puede observar la presencia de arena húmeda, la madera es de color marrón oscuro, presenta un área de 23 cm². La muestra de madera 2 (W-2), fue extraído del sitio de excavación Pampa La Cruz, área 21, capa superficial, orgánico vegetal 479, tiene una forma cilíndrica, color grisáceo, en su superficie presenta menos arena que C-1 y menos húmeda. (Ver figura 2.1.4)

2.1.4. Muestras arqueológicas de textiles.

Se trabajaron con tres muestras; textil 1 (T-1) del sitio Iglesia colonial, área 34, capa 3, entierro 400-130, textil asociado, presenta un contorno irregular, tonalidades como marrón claro y negro, área de 26 cm², residuos de arena y tierra. Textil 2 (T-2) del sitio Iglesia Colonial, área 34, capa 3, entierro 493, textil asociado. Presentan tonalidad marrón oscuro y puntos blancos adheridos al tejido, contorno irregular, 15 cm² de área, ver Fig 2.1.5.

Textil 3 (T-3) con código de excavación UII.A6.R61.Tx6, presenta una tonalidad grisácea, residuos de arena, tierra, humedad, este textil es el más grande de todas las muestras, con 79 cm² de área, también presenta manchas blancas adheridas al tejido. (ver figura 2.1.6)



Figura 2.1.4 Muestras arqueológicas de madera



Figura 2.1.5 Muestras arqueológicas de textil de algodón, T-1 de 26 cm² y T-2 de 15 cm².



Figura 2.1.6 Muestra arqueológica de textil de algodón, área de 78 cm² aproximadamente.

2.2.Métodos y técnicas.

En esta sección se expone los métodos experimentales, incluyendo especificaciones de cada uno de los equipos, instrumentos de medida, accesorios, sensores, arreglos experimentales y los procedimientos a seguir para cada técnica.

2.2.1. Umbrales de ablación láser de materiales arqueológicos mediante fotoacústica pulsada.

En la Fig. 2.2.1 se muestra el esquema experimental utilizado para determinar umbrales de ablación, el cual consta de un láser Nd:YAG, marca Quantel, modelo Q-smart 450 con modo de operación denominado Q-switch, este equipo tenía disponibles dos armónicos, que da la

posibilidad de trabajar con dos longitudes de onda, infrarrojo 1064 nm que puede llegar a una energía máxima de 450 mJ a una razón de repetición de pulso de 10 Hz, la duración de pulso láser es 6 ns. En rango visible, con su segundo armónico, se obtiene una longitud de onda de 532 nm (láser verde) con energía máxima de 220 mJ a una razón de repetición de 10 Hz. En esta tesis se trabajó con la longitud de onda de 1064 nm.

Cuando una muestra es irradiada con pulsos láser se producen ondas ultrasónicas en la muestra que se propagan en el material y pueden ser detectadas con un sensor piezoeléctrico adherido al mismo, generándose señales eléctricas que pueden ser grabadas en un osciloscopio. En el presente trabajo se utilizó un Osciloscopio digital marca Tektronix de ancho de banda 200 MHz, 1GS/s, modelo MSO 2024B, 4 canales analógicos, que estuvo conectado a un computador portátil, marca HP con procesador core i3. Además, el osciloscopio también va conectado a la fuente del láser, esta conexión funciona como Trigger (disparador), dando la orden al osciloscopio para la captura de las señales fotoacústicas. El sensor piezoeléctrico usado fue una cerámica de zirconato-titanato de plomo (PZT) cuyas frecuencias de resonancias se encuentran en el rango de 17 kHz a 370 kHz. Para medir la energía de los pulsos láser se utilizó un medidor de energía marca Newport, modelo 1936-R con detector piroeléctrico (ver figura 2.2.2). Este sensor piroeléctrico tiene un amplio rango de respuesta espectral, a una alta frecuencia y presenta una alta sensibilidad (hasta 4 cifras significativas). Este detector es ideal para poder determinar las energías para diferentes tiempos de retraso en láser (delay) en tiempo real. Además, este equipo dispone de un atenuador que permite ampliar el rango de medición de las energías del pulso láser hasta el orden de joule.

También usamos accesorios como, lentes convergentes Thor LAB, con código LB1676-C-BICONVEX- f=100 mm, \varnothing 1" N-BK7, rango 1050 – 1620 nm, utilizado para infrarrojo, LB

1779-C $f=300.0$ mm, $\varnothing 1''$ N-BK7 Lente biconvexa, espejo reflector especial para radiación láser infrarroja.

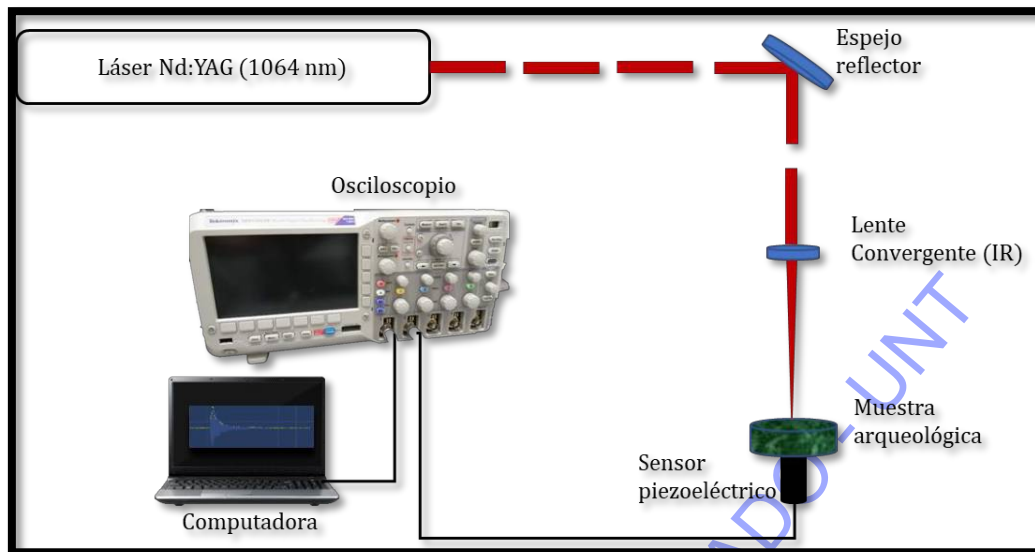


Figura 2.2.1 Esquema experimental para la detección de los umbrales de ablación láser en muestras arqueológicas (metal y cerámica) mediante fotoacústica pulsada.



Figura 2.2.2 Monitor del medidor de energía modelo 1936-R, con sensor de piroeléctrico a costado derecho.

Para obtener las señales fotoacústicas, se adhirió el sensor PZT a la muestra arqueológica con cera de vela para algunas muestras y con grasa de silicón en otras. El sensor PZT fue

conectado al osciloscopio mediante un cable coaxial con conectores BNC. Terminado los pasos indicados, se procedió a la alineación de la radiación láser, para ello se tuvo que verificar que el haz saliese horizontalmente de la fuente llegando al centro del espejo reflector de tal manera que el incidente y el haz reflejado formen un ángulo de 90° ; una vez logrado esto, se procedió a centrar y/o verificar que el haz incidente vertical incida en el centro de la lente convergente. Luego se procedió a alinear el conjunto muestra - PZT de tal manera que el haz láser incida sobre la muestra en la zona deseada. La distancia entre la lente convergente y la muestra varió entre 8,5 cm y 10 cm. Finalmente se tuvo que seleccionar una razón de repetición de los pulsos láser según sea el caso. Las señales fotoacústicas fueron grabadas en el computador mediante el software propio del osciloscopio, para luego hacer el análisis respectivo con el programa Origin Lab.

2.2.2. Espectroscopia LIBS aplicada a materiales arqueológicos.

En la figura 2.2.3 se muestra el arreglo experimental usado para espectroscopía LIBS el cual consta de: un láser Nd:YAG operando a una longitud de onda de 1064 nm y frecuencia de repetición de pulso de 2 Hz hasta 5Hz, una lente convergente de +100 mm de distancia focal, un miniespectrómetro marca Ocean Insight, modelo: HR 4000 - CG-UV-NIR, High-Resolution, este equipo de la serie HR, son de alta resolución y en tamaño reducido con un tiempo de integración de 4ms a 20s. Para coleccionar la señal del plasma se utilizó una fibra óptica, marca Ocean Optics, tipo SR, diámetro del núcleo de $400 \mu\text{m}$, con revestimiento Zip Tube, tipo de conector SMA 905, longitud de la fibra 1 m, puede transmitir longitudes de onda entre 200 nm hasta 1100 nm. También, se acopló a un extremo de la fibra óptica un lente de colimación y el otro extremo de la fibra se conectó al miniespectrómetro y este va conectado a su vez mediante un cable de conexión USB a un computador donde se registran las señales. Las distancias entre la lente convergente y la muestra fue de 9,1 cm y entre la lente de colimación y el plasma fue de 3,1 cm.

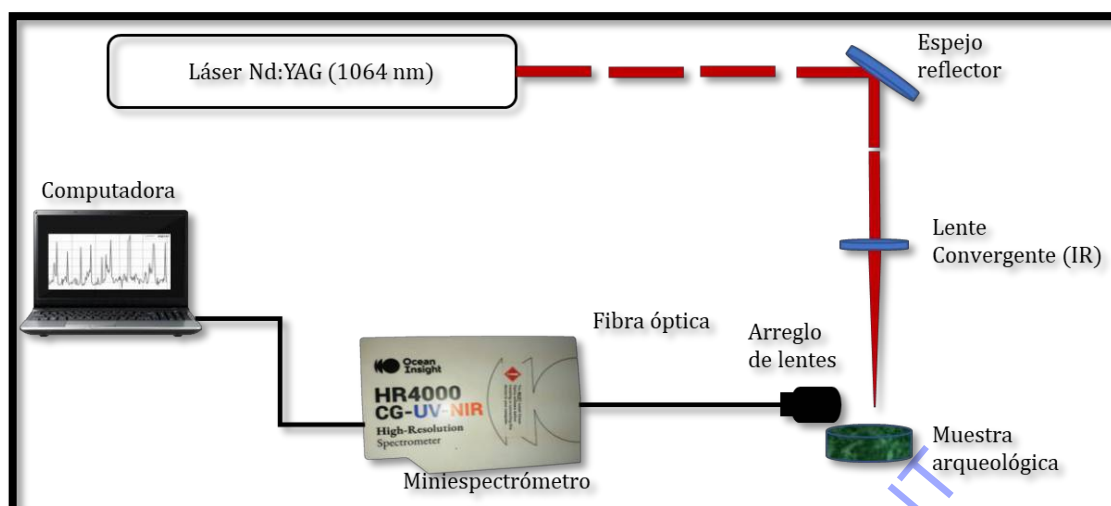


Figura 2.2.3 Esquema experimental para la obtención de espectros LIBS de materiales arqueológicos, metales, textiles, cerámicas y madera.

Para obtener los espectros LIBS de las muestras arqueológicas, mediante el arreglo experimental de la figura 2.2.3 se tuvo que determinar los parámetros óptimos del láser tales como longitud de onda, energía y frecuencia de repetición de pulso, además de verificar que haz láser incida en el centro del espejo reflector, así como del lente convergente, luego de verificar que la lente de colimación que sirve para coleccionar la radiación de los plasmas inducidos por láser se encuentre en posición horizontal enfocando al plasma. El miniespectrómetro funciona con el software Ocean View 2.0 con un tiempo de integración de 2 segundos.

2.2.3. Medidas de Reflectancia de materiales arqueológicos.

En la Fig. 2.2.4 se muestra el esquema experimental para obtener los espectros de reflectancia de muestras arqueológicas. Se usó una fibra óptica de doble entrada, que era la encargada de llevar la luz desde la fuente hasta la muestra y recoger la luz reflejada de la muestra y llevarla al miniespectrómetro, un soporte para fibra óptica, un miniespectrómetro HR-4000, CG-UV-NIR. Se usó una fuente de luz Uv-Vis-NIR, marca: Ocean Optics,

modelo: DH-2000-BAL y como material de referencia con reflectancia máxima se consideró cinta teflón.

Luego se configuró el programa “OCEAN OPTICS 2.0.6” en la cual hay puntos importantes a tener en cuenta, el primero es elegir el espectro del reflector ideal (en nuestro caso el teflón) y segundo, elegir el espectro de “fondo” espectro de reflectancia mínimo, se considera este espectro cuando se apaga la fuente de luz.

Previamente a la toma de datos de los espectros de reflectancia de las muestras, estas fueron limpiadas del polvo y partículas sueltas mediante el uso de una bombilla de aire.

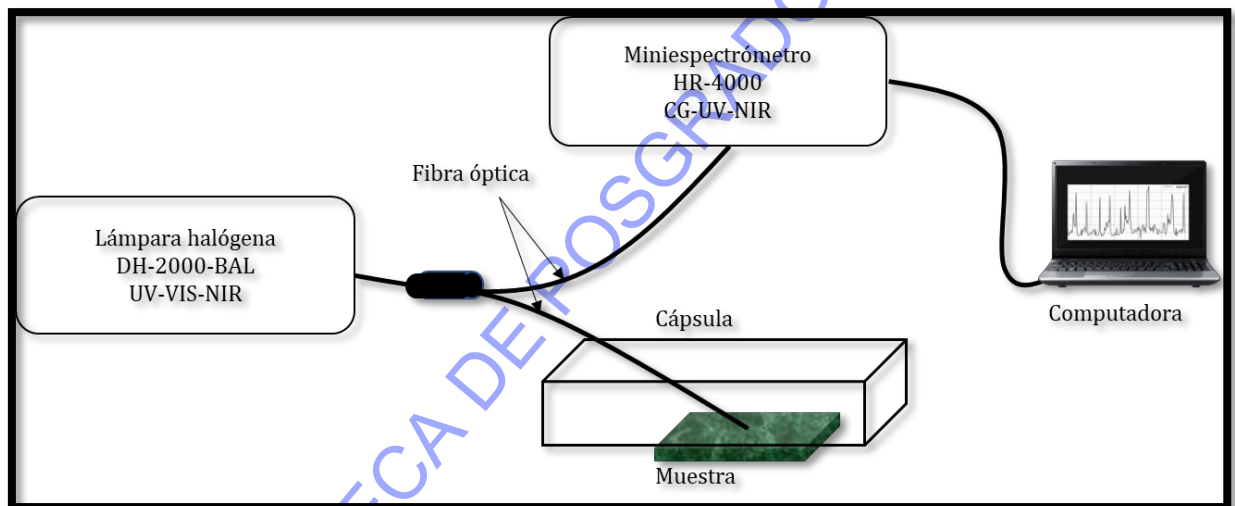


Figura 2.2.4. Esquema experimental para obtener los espectros de reflectancia de las muestras arqueológicas.

CAPITULO III:

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan los resultados experimentales obtenidos con los cuatro tipos de materiales arqueológicos y con las diferentes técnicas usadas en este trabajo. Dichos resultados fueron contrastados con los obtenidos por otros autores en trabajos similares, así mismo se hacen las discusiones correspondientes según el fundamento teórico.

3.1. Muestras metálicas

En esta sección se presentan los resultados experimentales obtenidos para los objetos metálicos arqueológicos mediante las técnicas: fotoacústica pulsada con la cual se determinaron umbrales de ablación láser y monitoreo de la limpieza; con LIBS se determinó la composición elemental de los materiales y con reflectancia difusa se obtuvieron espectros de reflectancia de las superficies corroídas y limpias.

3.1.1. Fotoacústica pulsada en materiales arqueológicos metálicos.

En la figura 3.1.1 se muestra la curva experimental obtenida del voltaje RMS de las señales fotoacústicas en función de la fluencia para radiación láser de longitud de onda de 1064 nm a una frecuencia de repetición del láser de 5 Hz para la **muestra M-1**, cada valor experimental representa el promedio de 64 señales fotoacústicas para cada fluencia láser, la distancia entre muestra y lente fue de 8.6 cm.

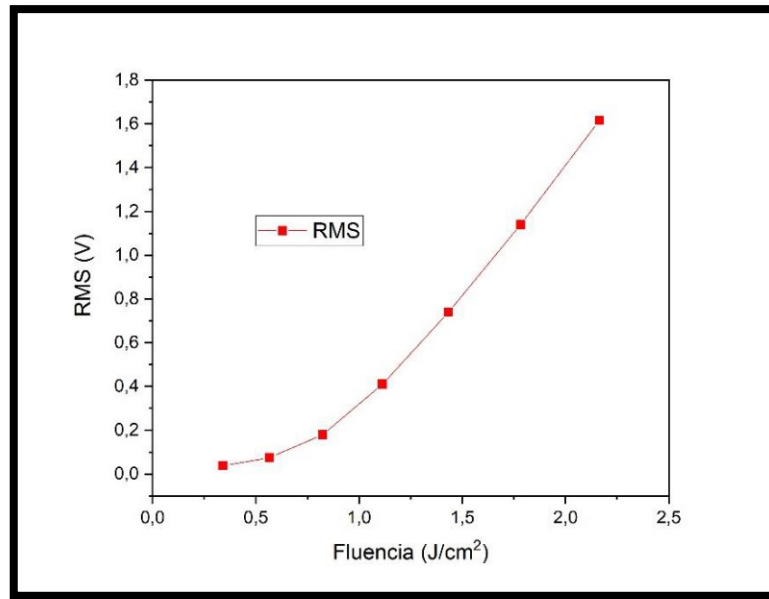


Figura 3.1.1 Muestra el voltaje RMS en función de la fluencia para la muestra metálica M-1.

Para poder determinar la fluencia umbral de ablación, a partir de la gráfica RMS vs Fluencia, se tuvo que hacer ajustes lineales de dicha curva, tal como se muestra en la figura 3.1.2, donde los tres primeros valores de RMS y fluencia a simple vista se puede observar que presentan una relación lineal, que le llamaremos ajuste lineal 1 (línea roja), luego se observa un cambio drástico en la pendiente en los siguientes valores de RMS y fluencia al cuál llamaremos ajuste lineal 2 (línea azul). Este comportamiento se debe a que la amplitud de la señal fotoacústica va aumentando conforme aumenta la fluencia láser. También durante la experimentación se pudo percibir que al aumentar la energía del pulso láser, la intensidad del sonido que se produce ante la interacción con la muestra aumenta y la extracción de material es mayor. Este comportamiento de cambio de pendiente se ha demostrado que corresponde al umbral de ablación láser del material (Agreda et al., 2019). Los tres primeros puntos experimentales que corresponden a fluencias comprendidas entre 0,34 J/cm² y 0,82 J/cm² tienen una relación lineal entre el voltaje RMS y la fluencia, luego los siguientes puntos experimentales corresponden a otra curva con mayor pendiente. Este cambio brusco

de pendientes se asocia a un cambio físico en la superficie de la muestra, es decir, se ha llegado al umbral de ablación del material. En este caso para la muestra M-1 se obtuvo una fluencia umbral experimental de $(1.0 \pm 0.2) \text{ J/cm}^2$ para radiación láser de 1064 nm.

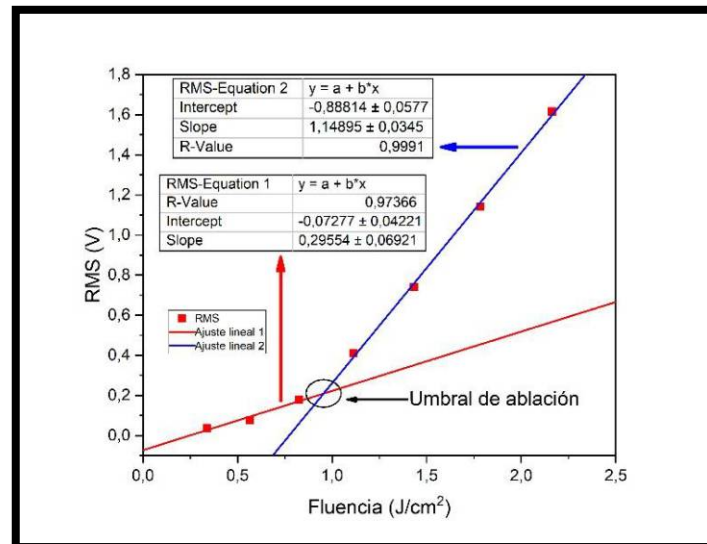


Figura 3.1.2 Determinación de la fluencia umbral haciendo un ajuste lineal al voltaje RMS en función de la fluencia para la muestra M-1.

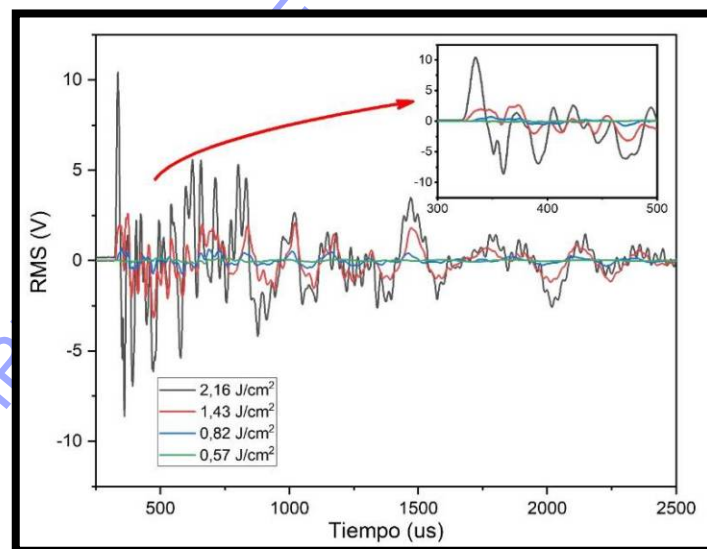


Figura 3.1.3 Señales fotoacústicas obtenidas de la muestra M-1 para 4 fluencias diferentes. Para adquirir las señales fotoacústicas de la muestra M-2 se usó una frecuencia de repetición de pulso de 5 Hz, una distancia lente – muestra de 8.6 cm. La señal obtenida es el promedio

de 64 pulsos para cada fluencia y para esta muestra se insidió en dos puntos diferentes (Fig. 3.1.4) conservándose las mismas condiciones experimentales.

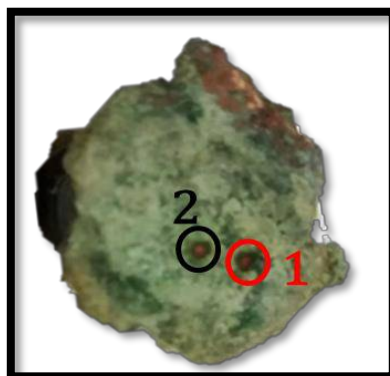


Figura 3.1.4 Puntos de ablación láser en la muestra M-2

En la figura 3.1.5 se presentan las curvas experimentales del voltaje RMS de las señales fotoacústicas en función de la fluencia para las dos zonas irradiadas. En esta figura se puede apreciar que los tres primeros puntos experimentales presentan una dependencia lineal y a partir del cuarto punto experimental en adelante hay un cambio brusco en esta dependencia lineal. Es importante determinar el valor de la fluencia a la cual hay ese cambio en la pendiente y para ello se necesita hacer un análisis de regresión lineal del conjunto de datos experimentales para hallar el punto de intersección de las dos pendientes con sus respectivas incertidumbres. Podemos interpretar en la gráfica que los primeros puntos experimentales corresponden al régimen termoelástico y a partir del cuarto valor ya se estaría en el régimen de ablación y por ello ese cambio brusco en la pendiente tal como lo propuso Bilmes et al, (2006)

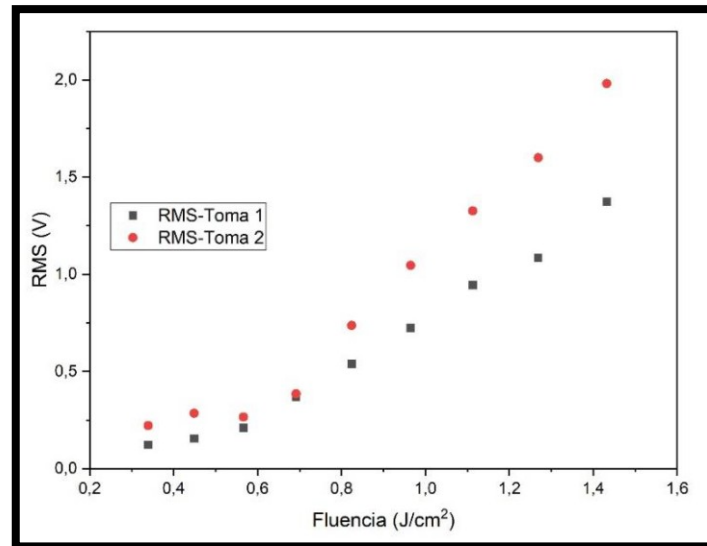


Figura 3.1.5 Voltaje RMS de las señales fotoacústicas para distintas fluencias en la muestra M-2: RMS – Toma 1, le corresponde a la zona 1 y RMS – Toma 2, le corresponde a la zona 2.

En las Fig.3.1.6 y Fig.3.1.7 se prestan los análisis de regresión para determinar la fluencia umbral de la muestra M-2.

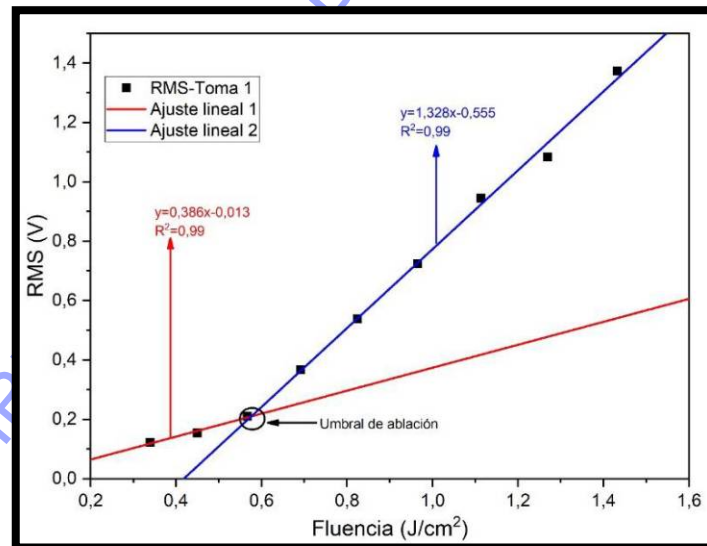


Figura 3.1.6 Determinación de la fluencia umbral en la gráfica de voltaje RMS en función de la fluencia para la muestra M-2 en la zona 1.

De las señales fotoacústicas obtenidas en la zona 1 de la muestra M-2 (Fig. 3.1.6), se obtuvo una fluencia umbral de $(0,70 \pm 0,20) \text{ J/cm}^2$ y para la zona 2 (Fig. 3.1.7) se obtuvo

$(0,65 \pm 0,20)$ J/cm² de los cuales se obtiene un valor promedio de fluencia umbral de $(0,68 \pm 0,22)$ J/cm² para radiación láser de 1064 nm.

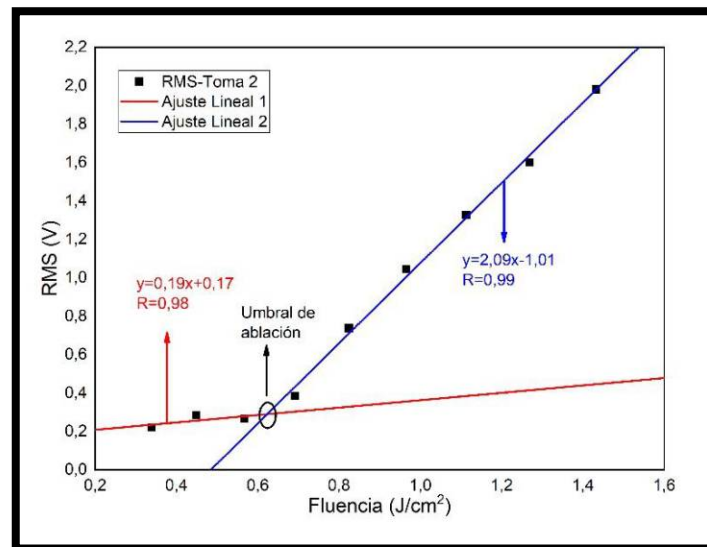


Figura 3.1.7 Determinación de la fluencia umbral en la gráfica voltaje RMS en función de la fluencia para la muestra M-2 en la zona 2.

En la Fig. 3.1.8, analizamos la intensidad de la amplitud de la señal fotoacústica. Para la zona 1 de la muestra 2 se observa un aumento en la intensidad de la señal fotoacústica conforme aumenta la fluencia, la forma de la señal no sufre demasiados cambios para fluencias menores que 0,58 J/cm², la superficie de la muestra no sufre alteraciones (régimen termoelástico). Para fluencias mayores a 0,69 J/cm², se observa un aumento en la amplitud de la señal fotoacústica, interpretándose que la muestra sufre cambios físicos, es decir, se encuentra en el régimen de ablación.

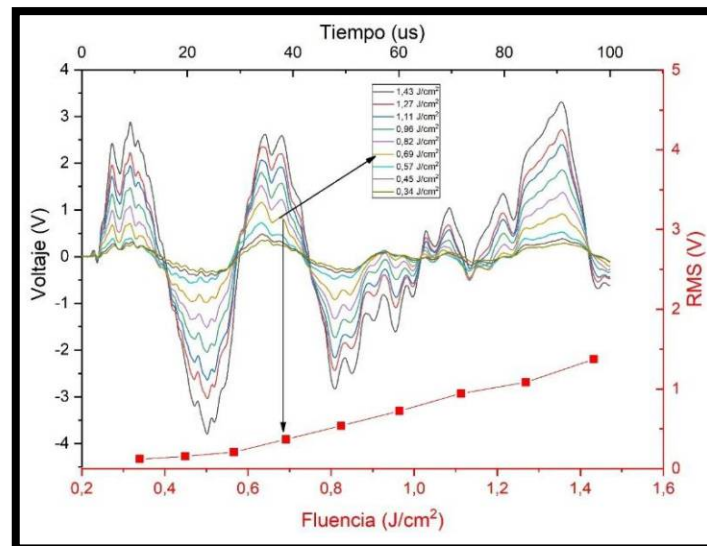


Figura 3.1.8 Señales fotoacústicas a diferentes fluencias de la muestra M-2, irradiada en la zona 1.

De manera similar podemos apreciar en la Fig. 3.1.9 que a partir de 0,69 J/cm² hay un aumento en la amplitud de la señal fotoacústica. Estos cambios coinciden con los mostrados en las curvas del voltaje RMS en función de la fluencia (Fig.3.1.7 y Fig.3.1.8).

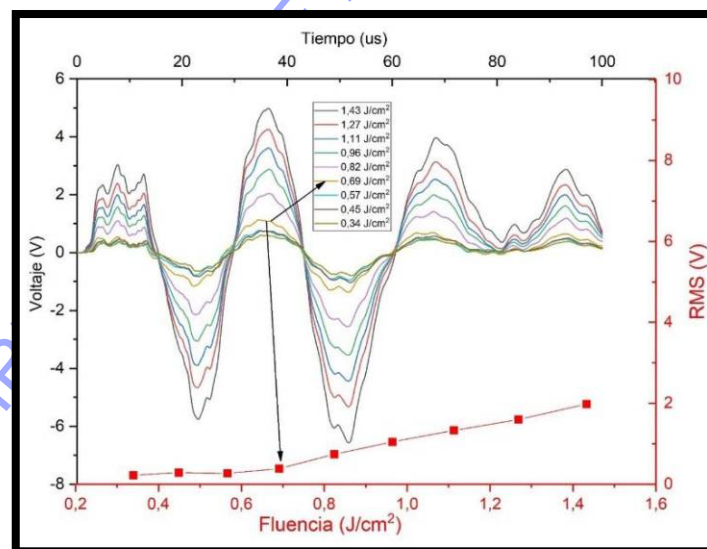


Figura 3.1.9 Señales fotoacústicas a diferentes fluencias de la muestra M-2 irradiada en la zona 2

De todo lo anteriormente discutido, podemos decir que se obtuvo un valor de fluencia umbral de limpieza de $(0,8 \pm 0,2) \text{ J/cm}^2$ con radiación láser de 1064 nm para este tipo de metal arqueológico corroído.

También se hizo un análisis para determinar el número de pulsos necesarios para eliminar el material contaminante de la muestra M-2, cuyos resultados se muestran en la Fig. 3.1.10. Este experimento se llevó a cabo con una fluencia de $0,45 \text{ J/cm}^2$, la señal acústica se va obtuvo cada 16 pulsos, con una frecuencia de repetición de 5 Hz y una distancia de lente muestra de 8.6 cm, utilizando una lente con +100 mm de distancia focal.

Se observa que hay variación visible de la forma de la señal fotoacústica cuando se incidió un aproximado de 112 pulsos en la muestra, para mayor cantidad de pulsos la señal fotoacústica no muestra cambios significativos. Con esto, podemos decir que para eliminar la capa contaminante son necesarios un mínimo de 122 disparos.

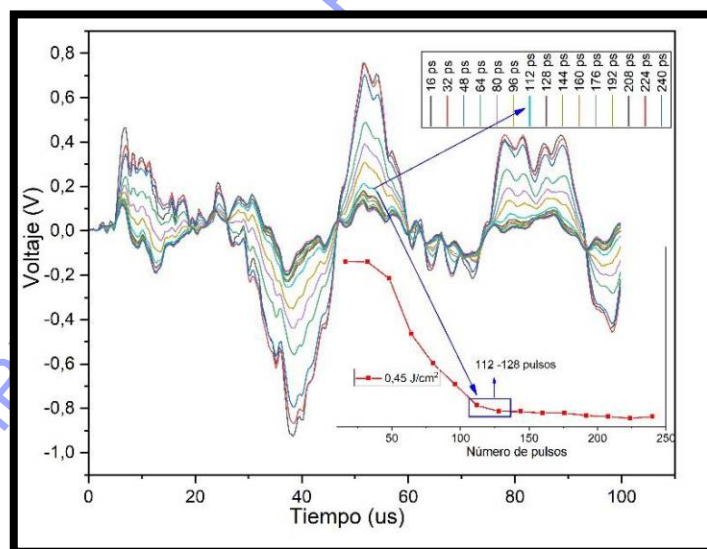


Figura 3.1.10 Señales fotoacústicas para diferentes pulsos y el voltaje RMS de las señales fotoacústicas obtenidas de la muestra M-2 para una fluencia de $0,45 \text{ J/cm}^2$.

El mismo procedimiento se trabajó, pero con una fluencia, de $0,69 \text{ J/cm}^2$ y los resultados se muestran en la Fig. 3.1.11. Se incidió 240 pulsos a una frecuencia de 5 Hz y cada 16 pulsos se fue registrando la señal fotoacústica, la distancia lente muestra fue de 8.6 cm. Se identifica

un cambio en el voltaje RMS de señal fotoacústica entre los pulsos 128-144, a partir estos pulsos, tiende a ser constante, además con valores mucho menores, entre 0,08V-0,09V, comparados con los RMS de los primeros pulsos. También durante la experimentación para los pulsos 128-144 en adelante el sonido característico de ablación desaparece.

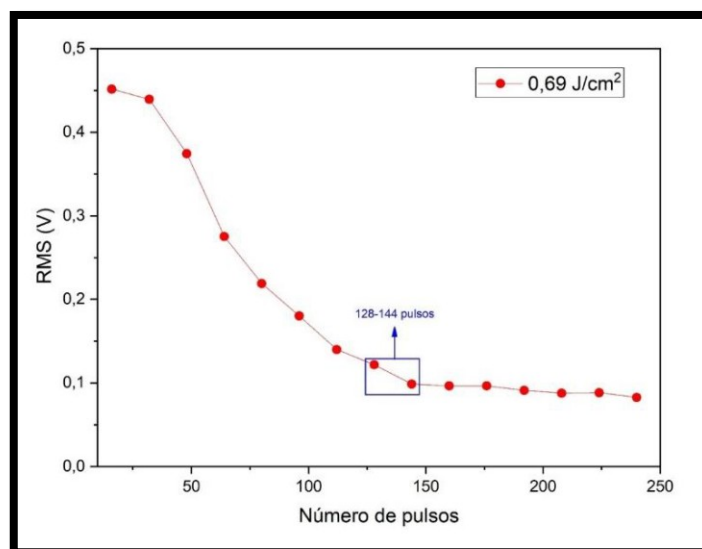


Figura 3.1.11 Voltaje RMS de las señales fotoacústicas de la muestra M-2 para una fluencia de $0,69 \text{ J/cm}^2$.

En base a los resultados obtenidos en las muestras M-1 y M-2 se procedió a trabajar en una muestra de mayor tamaño, a la cual denominaremos muestra M-3. En el caso de las muestras M-1 y M-2 presentaban bastante corrosión por ello necesitábamos conocer el umbral de ablación en una muestra de metal arqueológico no corroído. Para ello se procedió a quitar la capa corroída de color verduzca de la muestra M-3 mecánicamente, dejando la superficie limpia de la muestra para obtener su umbral de ablación (ver figura 3.1.12).

En la figura 3.1.13 se muestra las curvas experimentales de los valores RMS de las señales fotoacústicas vs fluencia obtenidas al irradiar luz láser de 1064 nm sobre una zona de la muestra limpiada mecánicamente. Como hemos venido comentando, para determinar el umbral de ablación se necesita identificar la o las fluencias para las cuales el voltaje RMS de la señal fotoacústica aumenta significativamente. En ese sentido, se hizo un ajuste lineal

1 a los 4 primeros valores de la gráfica RMS vs fluencia, y a los valores restantes otro ajuste lineal 2 (ver figura 3.1.13).



Figura 3.1.12 Metal arqueológico con un área limpiado mecánicamente, donde se irradió con láser.

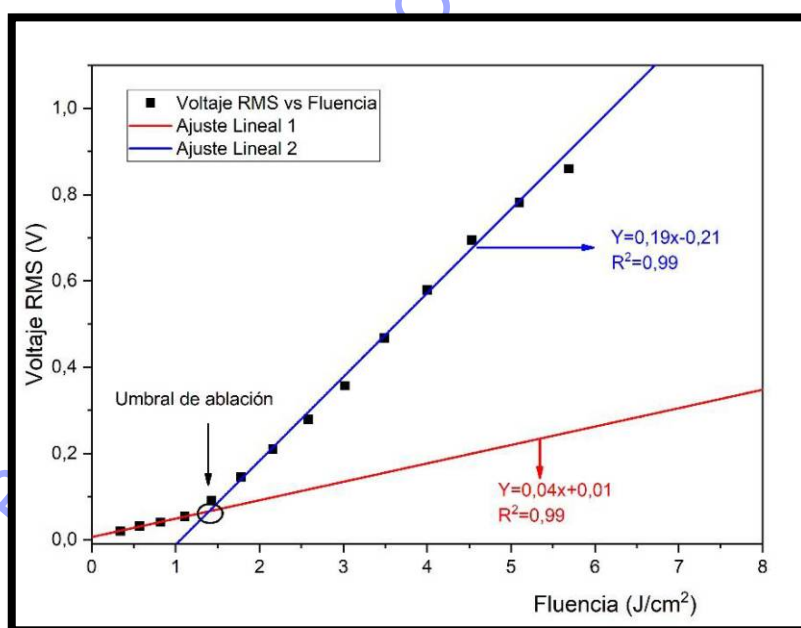


Figura 3.1.13 Gráfica de voltaje RMS en función de la fluencia para una zona con limpieza mecánica de la muestra M-3, con dos ajustes lineales para determinar el umbral de ablación.

Cada ajuste lineal presentó un coeficiente de correlación 0,99 lo que indica que el ajuste aplicado es adecuado. Como es de esperar el ajuste lineal 1 presenta un valor de pendiente menor que el ajuste lineal 2, podríamos decir que en estos primeros valores del ajuste lineal 1 nos encontramos en el régimen termoelástico, donde no se extrae material de la superficie. Pero, en el ajuste lineal 2 se puede observar que presenta un mayor valor de la pendiente, esto nos indica que para un mismo aumento de la fluencia (Δf), la variación del RMS en el ajuste lineal 2 (ΔV_{RMS_2}) es mayor que la variación del voltaje RMS en el ajuste lineal 1 (ΔV_{RMS_1}), es decir ($\Delta V_{RMS_2} > \Delta V_{RMS_1}$). Con esto podemos afirmar que el voltaje RMS presenta un aumento significativo entre los valores de fluencia 1 y 2 J/cm² y a partir de estos estaríamos en el régimen de ablación del metal arqueológico, además de estos ajustes se obtiene una fluencia umbral de $(1,4 \pm 0,2)$ J/cm², para esta zona que se le practicó previamente una limpieza mecánica eliminando toda la capa verduzca. Este valor obtenido es menor que el valor de fluencia umbral del cobre puro obtenido por Agreda et al, (2019) que fue de $(1,71 \pm 0,08)$ J/cm² y lo podemos interpretar como el umbral de ablación láser de la pátina de este objeto arqueológico de cobre puesto que en el análisis LIBS que se presenta mas adelante se identificaron las líneas características del cobre.

Finalmente, para complementar los estudios realizados hasta ahora sobre las muestras metálicas arqueológicas, se hizo un sondeo con barrido de fluencias previamente en la que al graficar el RMS vs fluencias de las que se eligieron tres fluencias representativas de, 0.33 J/cm², 0.55 J/cm², 1.33 J/cm². Para ello, se registran las señales del pulso 1, 15, 30 y así sucesivamente (cada 15 pulsos), llegando hasta el pulso 210 para cada una de las fluencias antes mencionadas, para observar el grado de limpieza en la muestra M-3.

En la figura 3.1.14 podemos apreciar que para la fluencia 1,33 J/cm² presenta cambios en el voltaje RMS mientras que para las otras fluencias los valores del RMS tienden a mantenerse constantes, como es de esperar que para fluencias mayores se obtenga mayor amplitud de la

señal fotoacústica, es decir, hay mayor extracción de material de la superficie del material. Por otro lado, mientras aumentamos el número de pulsos los valores del voltaje RMS disminuye hasta tener una tendencia constante esto coincide con el hecho que en el momento de la experimentación al incidir radiación láser sobre la muestra se genera un sonido característico (comúnmente llamado “chasquido”) que disminuye conforme aumenta el número disparos láser.

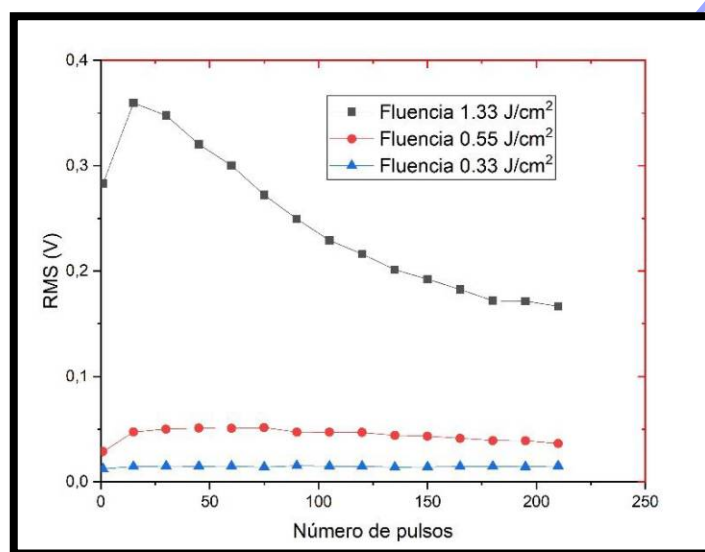


Figura 3.1.14 Voltaje RMS para tres fluencias diferentes en función del número de pulsos para la muestra M-3.

3.1.2. Análisis con Espectroscopia de Plasmas Inducidos por Láser de muestras metálicas.

En esta sección se presentan los espectros LIBS de las muestras metálicas obtenidas con un miniespectrómetro y con el arreglo experimental de la Fig. 2.2.2.

Se obtuvieron los espectros LIBS para diferentes fluencias, las fluencias consideradas son las mismas que se utilizó para el análisis fotoacústico de la muestra M-2. Los resultados se muestran en la Fig. 3.1.15. Se puede ver que para fluencias bajas ($0,69 \text{ J/cm}^2$) no se puede

distinguir los picos característicos de emisión del cobre (Cu), incluso para una fluencia de $0,82 \text{ J/cm}^2$ no se observan los picos de 793 nm y 809 nm , esto debido que a esas fluencias no se elimina totalmente la capa contaminante. Para fluencias igual o mayor a $1,11 \text{ J/cm}^2$ se pueden determinar varios picos característicos del Cu.

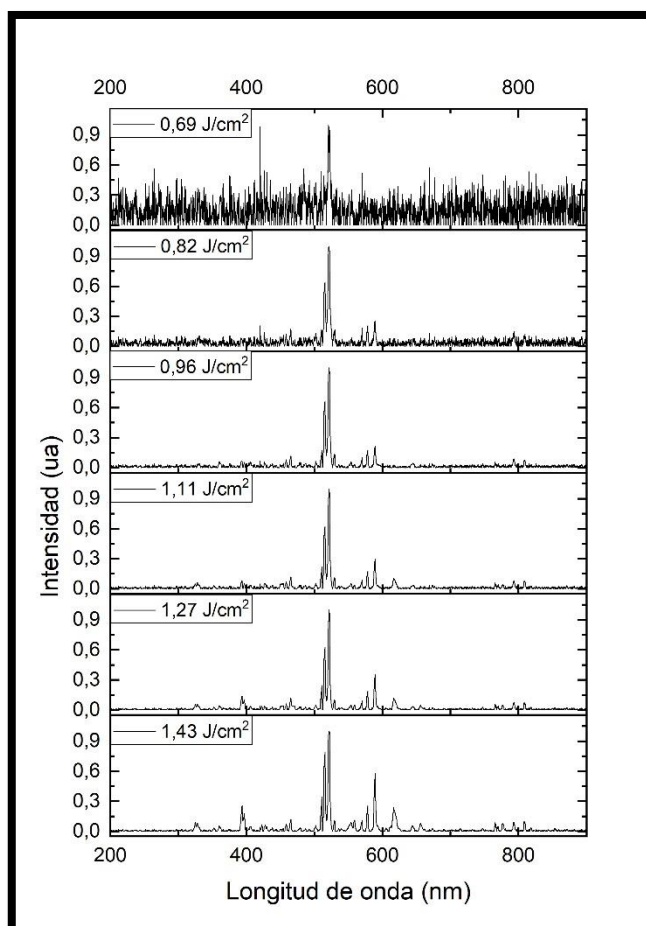


Figura 3.1.15 Espectros LIBS de la muestra M-2 obtenidos para diferentes fluencias

Si comparamos los espectros LIBS de $0,82 \text{ J/cm}^2$ y $0,96 \text{ J/cm}^2$ con $1,43 \text{ J/cm}^2$, podemos apreciar en la gráfica (Fig.3.1.16) que el espectro de la fluencia más alta presenta picos de cobre que para las otras fluencias no son perceptibles.

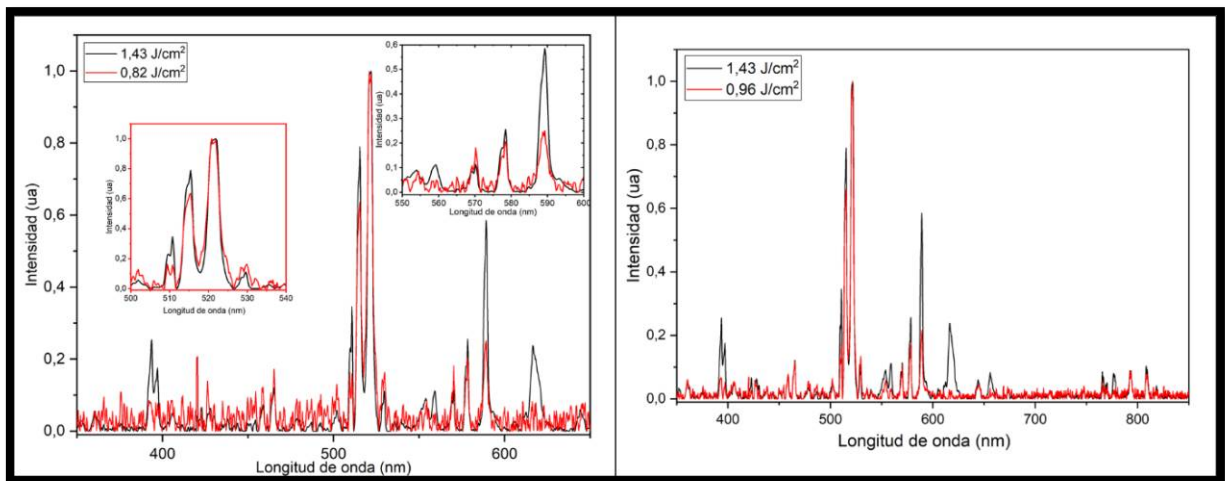


Figura 3.1.16 Comparación de espectros LIBS de las fluencias $0,82 \text{ J/cm}^2$ y $0,96 \text{ J/cm}^2$ con $1,43 \text{ J/cm}^2$ de la muestra M-2.

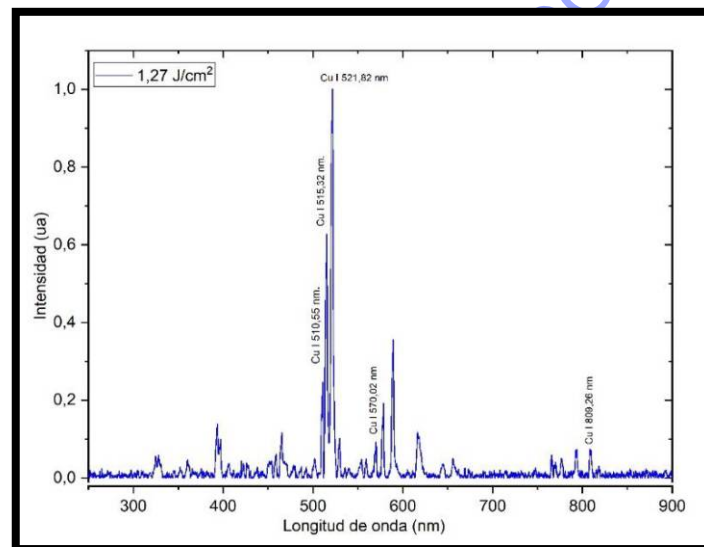


Figura 3.1.17 Picos característicos del Cu identificados en el espectro LIBS para una fluencia de $1,27 \text{ J/cm}^2$ de la muestra M-2.

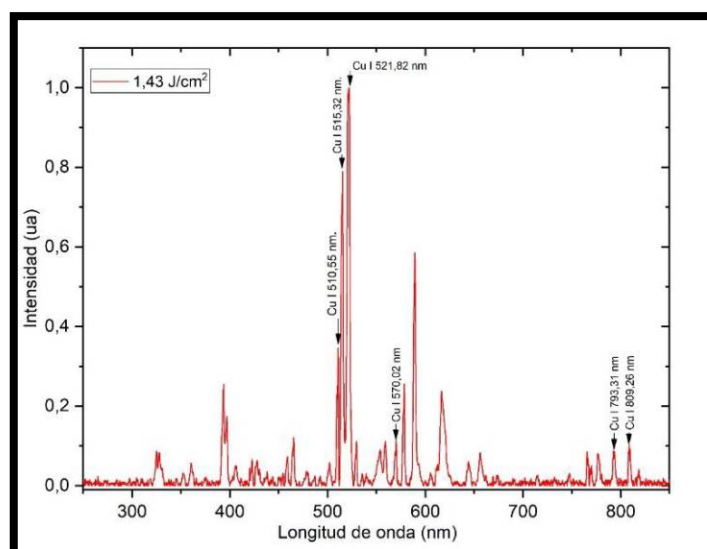


Figura 3.1.18 Picos característicos del Cu identificados en el espectro LIBS para una fluencia de $1,43 \text{ J/cm}^2$ de la muestra M-2

En las figuras Fig.3.1.17 y Fig.3.1.18 podemos apreciar los picos característicos del cobre en 510, 515 y 521 nm, así como 793 y 809 para la fluencia de $1,43 \text{ J/cm}^2$, para la fluencia de $1,27 \text{ J/cm}^2$ se identifican a excepción de 793 nm los mismos picos y concuerdan con los obtenidos por Camacho, (2022) para una muestra de cobre con 99.99% de pureza.

Los espectros LIBS de la muestra M-3, se observan en la Fig.3.1.19. En la que se puede identificar los tres picos característicos del cobre, según la base de datos NIST LIBS son: Cu: I en 510, 555 nm; 515,324 nm y 521,82 nm. Para la muestra M-3, se obtuvo los espectros LIBS promediando 15 pulsos para cada espectro. Se usó una lente convergente de +1000 mm de distancia focal y una fluencia de $2,64 \text{ J/cm}^2$ con el objetivo de poder observar las líneas espectrales de los componentes de la muestra, frecuencia de repetición de pulso de 2Hz y 1064 nm de longitud de onda. Se puede apreciar que en el espectro LIBS promedio de los primeros 15 pulsos no resalta ninguna línea característica del Cu, en los siguientes espectros ya se puede apreciar las líneas características.

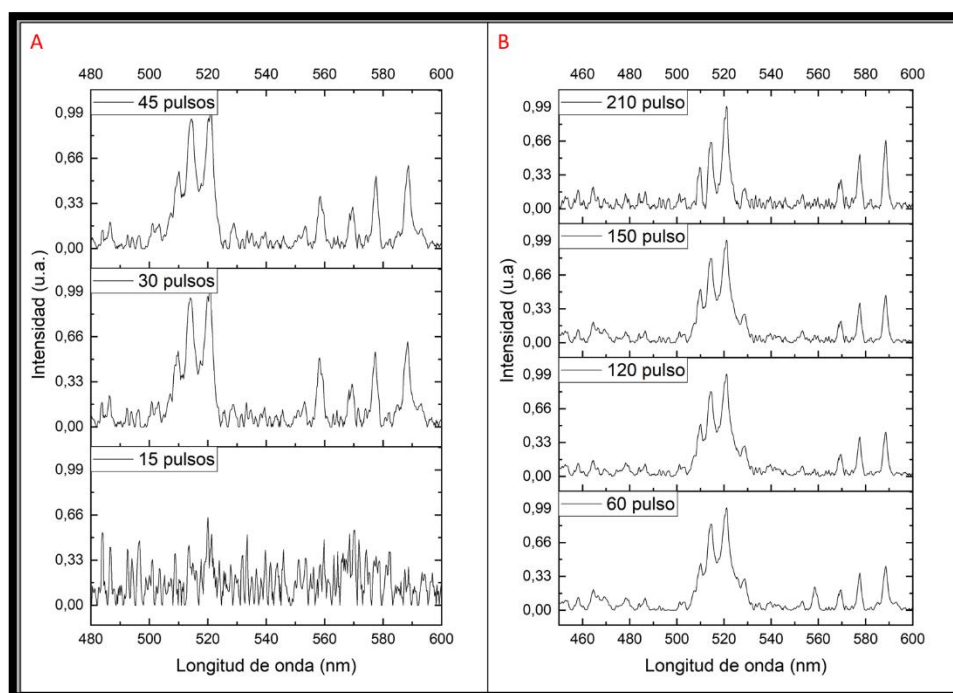


Figura 3.1.19 Espectros LIBS para diferentes pulsos a una fluencia de $2,64 \text{ J/cm}^2$ A) de 15-45 pulsos B) de 60-150 pulsos para la muestra M-3.

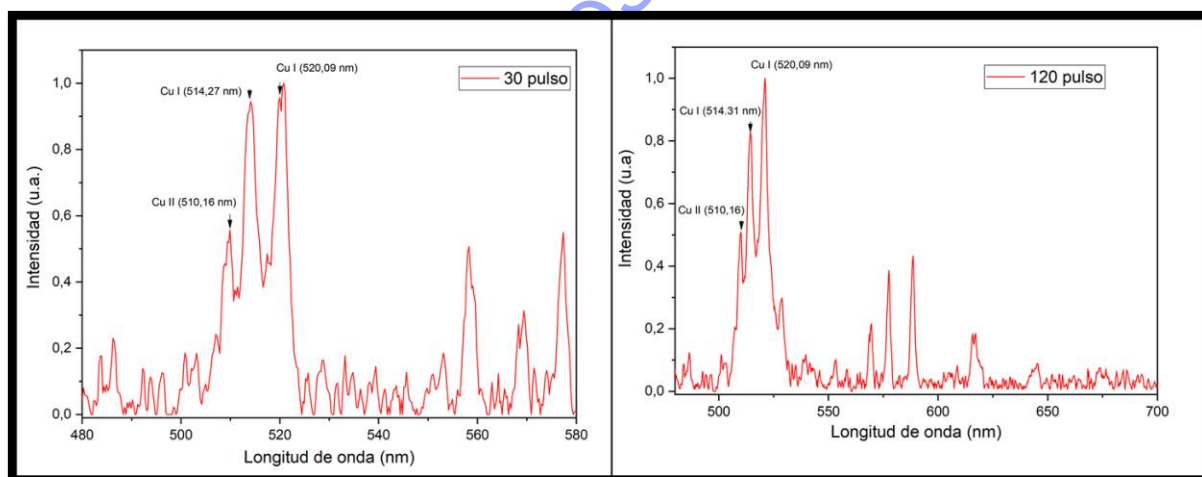


Figura 3.1.20 Líneas características del cobre en el segundo espectro (30 pulso) y para el octavo (120 pulso).

La técnica LIBS nos sirve para determinar la composición elemental de las muestras metálicas arqueológicas y en algunos estudios con un equipo mucho más sensible al utilizado en esta investigación se puede identificar elementos componentes no solo de la superficie original, si no también elementos de materiales contaminantes o en menor concentración, como pueden ser Na, Si, Ca, Mg, Ag, Pb, entre otros (Corsi et al., 2005).

3.1.3. Medidas de Reflectancia en metales arqueológicos.

En esta sección se presentan los espectros de reflectancia de las muestras analizadas anteriormente con otras técnicas y una contrastación con otras investigaciones

En la Figura 3.1.21 se presenta el espectro de reflectancia de la muestra M-3. Los espectros corresponden a tres zonas de diferente coloración, para obtener el espectro primero se extrajo la superficie verde haciendo una limpieza mecánica, luego el mismo procedimiento para la superficie adyacente a la verde, y por último se hizo una limpieza mecánica a la zona anteriormente ablacionada, obteniendo así tres muestras de las tres zonas.

En la figura 3.1.21 se observa que la superficie de color verde presenta un máximo de reflectancia de 70% aproximadamente lo que implica que esta superficie absorbe en menor proporción de lo que refleja al incidir una radiación láser de 532 nm, dado que los fenómenos de ablación están sujetos a la energía absorbida por el material, por este motivo se usó 1064 nm para eliminar la superficie de color verde.

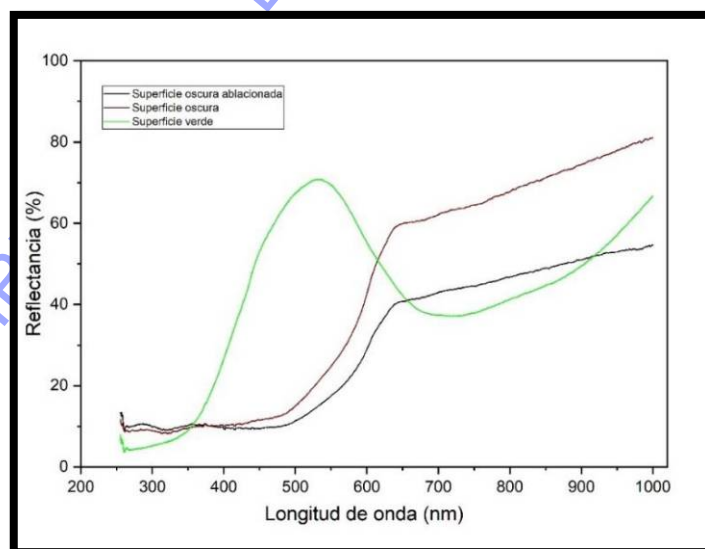


Figura 3.1.21 Espectros de reflectancia de la muestra metálica M-3

3.2. Muestras de cerámica.

En esta sección se presentan los resultados experimentales obtenidos con los objetos cerámicos arqueológicos mediante las técnicas de Fotoacústica pulsada con la cual se determinaron umbrales de ablación láser y reflectancia difusa con la que se obtuvieron espectros de reflectancia de las superficies analizadas.

3.2.1. Fotoacústica pulsada en materiales arqueológicos de cerámica.

En esta sección se muestran los resultados del análisis a la muestra de cerámica aplicando la técnica fotoacústica pulsada, contrastando con resultados publicados en investigaciones similares. (se discute la parte fenomenológica dando un enfoque físico a los resultados).

Las muestras analizadas C-1 y C-2, Fig. 2.1.3, fueron irradiadas a diferentes fluencias, considerando en el arreglo experimental longitud de onda de 1064 nm, lente convergente de +300 mm de distancia focal y una distancia lente muestra de 150 mm, por cada valor de energía se obtuvieron tres señales de las cuales se obtuvo la señal promedio para su respectivo análisis.

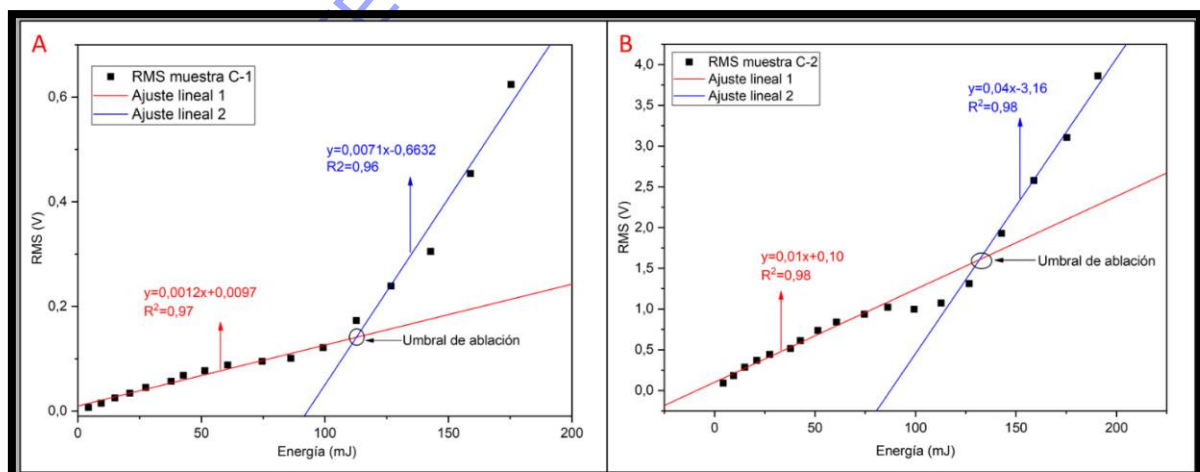


Figura 3.2.1 Voltaje RMS en función de la energía A) obtenidas de la muestra C-1, B) obtenidas de la muestra C-2.

En la Fig.3.2.1 se muestra el comportamiento que presenta el voltaje RMS de las señales fotoacústicas en función de la energía para las dos muestras de cerámica. Con los ajustes lineales que se hizo para cada gráfica se pudo obtener un valor de energía umbral de (111 ± 3) mJ aproximadamente.

En la Fig.3.2.2 se hace el mismo análisis para el voltaje RMS de la señal fotoacústica en función de la fluencia, obteniendo una fluencia umbral de $(1,0 \pm 0,2)$ J/cm²; este valor se encuentra dentro del rango de fluencia umbral para objetos inorgánicos entre 0,5 – 2 J/cm² (Brown & Arnold, 2010).

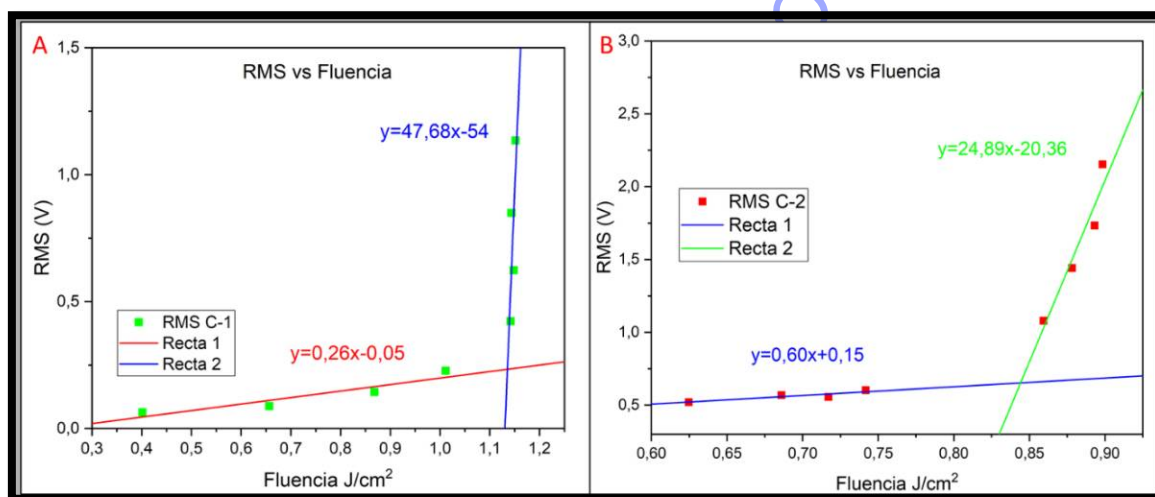


Figura 3.2.2 Gráfica del voltaje RMS en función de la fluencia y un ajuste lineal para: A) la muestra C-1, B) la muestra C-2

3.2.2. Medidas de Reflectancia en materiales arqueológicos de cerámica.

En la figura 3.2.3 se muestran los espectros de reflectancia de las muestras C-1 y C-2. En los dos espectros aumenta el porcentaje de reflectancia conforme aumenta la longitud de onda. La muestra C-2 refleja en menor porcentaje que la muestra C-1 y presenta reflectancia con tendencia a ser constante para valores de longitud de onda de 800 nm en adelante. En el espectro de la muestra C-1 el incremento del porcentaje

de reflectancia en función de la longitud de onda no se atenúa, La cerámica analizada está compuesta de arcilla y de cuarzo (Zeballos-Velásquez et al., 2020) .

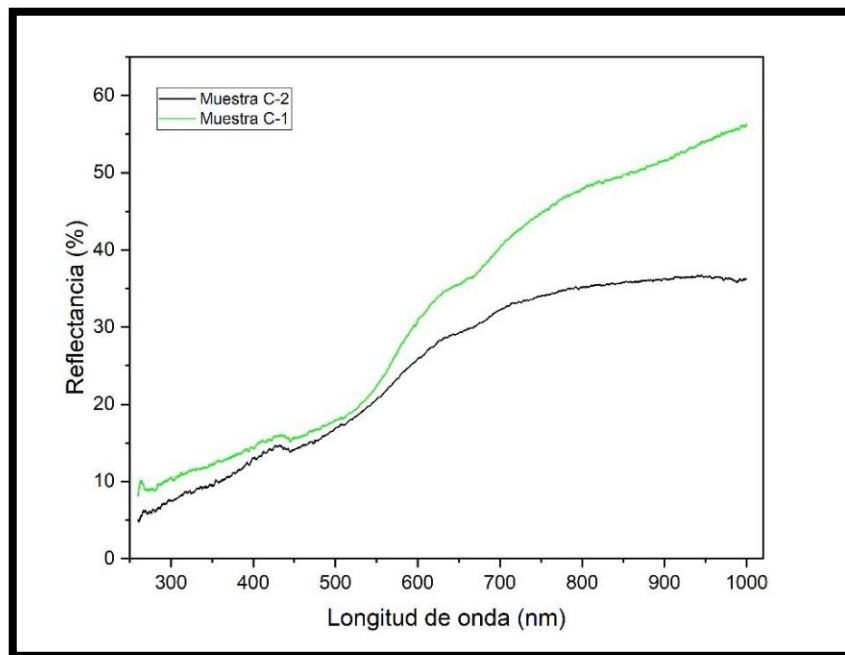


Figura 3.2.1 Espectros de reflectancia de cerámica para las muestras C-1 y C-2.

3.3.Muestras de madera.

En esta sección mostraremos los resultados obtenidos de las muestras arqueológicas de madera analizadas con diferentes técnicas. Para la limpieza con láser de muestras de madera se trabajó con dos técnicas, LIBS y Reflectancia. Con el objetivo de identificar los elementos que están presentes en la muestra, materiales contaminantes y componentes de la muestra misma, se usó la técnica LIBS. Se recurrió a la técnica de Reflectancia para poder notar el cambio de coloración en la muestra luego de la limpieza con láser.

3.3.1. Análisis con Espectroscopia de Plasmas Inducidos por Láser de muestras de madera.

Los factores ambientales presentan una gran influencia sobre la degradación de los materiales, la madera se degrada rápidamente en la mayoría de entornos que se encuentre, a menos que haya sido enterrada en entornos secos, impidiendo la actividad microbiana y los procesos de degradación haciéndolos mínimos.

Al aplicarle la técnica LIBS a una muestra de madera arqueológica, se espera obtener elementos que se encuentran en mayor porcentaje en su estructura y también elementos contaminantes. Por ello es importante conocer la estructura de la madera.

En composición media es de 50% de carbono (C), 42% de oxígeno (O), un 6% de hidrógeno y el 2% restante de nitrógeno y otros elementos. Las moléculas que componen la madera, son la celulosa, la lignina y la hemicelulosa. Estos tres biopolímeros forman los tejidos lignocelulósicos (Arana et al., 2002)

En la obtención de espectros LIBS de la muestra de madera se consideró, longitud de onda 1064 nm, frecuencia de repetición de pulso 1Hz, energía de 15,01 mJ, distancia lente muestra de 10 cm, se utilizó una lente convergente de +100mm y se obtuvo el espectro de un pulso, considerando un tiempo de integración de 100ms. En un estudio mas completo es necesario determinar las fluencias de trabajo.

En la muestra W-1, se irradió en dos zonas diferentes. Una zona donde se le practicó una limpieza mecánica, y una zona sin limpieza mecánica. En la Fig. 3.3.1 se muestran espectros LIBS de la muestra de madera, para diferentes pulsos en las dos zonas.

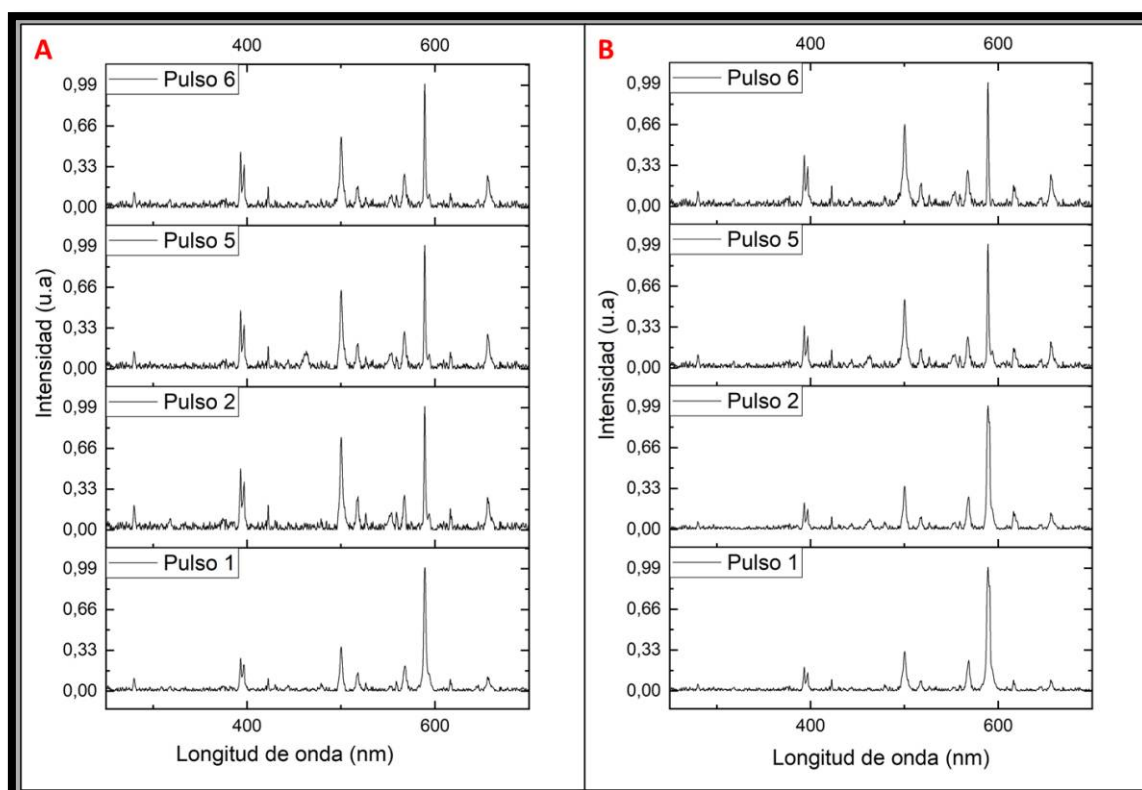


Figura 3.3.1 Espectros LIBS de la muestra W-1 A) zona sin limpieza mecánica, B) zona con limpieza mecánica, para una energía de 15,01 mJ.

En la Fig.3.3.2, se identifican las líneas espectrales que presentan los espectros del pulso 1 para la zona sin limpieza mecánica. Podemos identificar diferentes elementos como el Na, Ca, Si. Estos elementos se asocian a impurezas en materiales arqueológicos, así lo refiere Corsi y colaboradores (Corsi et al., 2005). Para identificar estos elementos se toma como referencia las líneas espectrales de la base de datos del Instituto Nacional de Estándares y Tecnología (**NIST LIBS Database**), por lo que se ha identificado las longitudes de onda de las líneas características de cada elemento en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1 Longitud de onda de las líneas espectrales de algunos elementos químicos

Elemento	I	II
Calcio (Ca)	Ca I 422,69 nm; 430,24 nm 612,2nm; 616,35nm 643,91nm; 646,26 nm 649,46 nm	Ca II 315,9 nm, 317,95 nm 370,57 nm, 373,72 nm 393,38 nm; 396,88 nm
Magnesio (Mg)	Mg I 285,19 nm; 383,77 nm 517,22 nm; 518,32 nm	Mg II 279,54 nm; 280,29 nm 488,1 nm
Nitrógeno (N)	N I 859,48 nm; 862,88 nm 868,18 nm; 871,33 nm 818,37 nm; 821,72 nm 824,12 nm	
Oxígeno	O I 615,75 nm; 645,51 nm 777,35 nm; 844,67 nm	
Potasio (K)	K I 766,5 nm; 769,9 nm 825,07nm; 850,47 nm 890,29 nm	
Silicio (Si)	Si I 250,68 nm; 251,58 nm 252,83nm; 288,14 nm	Si II 504,11 nm; 505,11 nm 518,52nm; 634,71 nm 637,11 nm
Sodio (Na)	Na I 330,26 nm; 466,75 nm 498,16 nm; 568,68 nm 589,14 nm; 819,37 nm	

En las figuras Fig.3.3.2 y Fig.3.3.3 se muestran los elementos que se han identificado en ambas zonas, como Ca, Si, Na, estos elementos también han sido reportados en cuatro muestras diferentes de madera (Cui et al., 2019), también, Castillejos et al., (2003) realizan un estudio del efecto de la longitud de onda en la limpieza de policromías sobre muestras de

madera que pertenece al techo de una capilla del castillo de Mesones de Isuela en Zaragoza – España, concluyendo que para la longitud de onda de 1064 nm hay una mayor absorción de la madera, por otro lado también se reportan resultados de líneas espectrales de los elementos antes mencionados usando un láser de 532 nm.

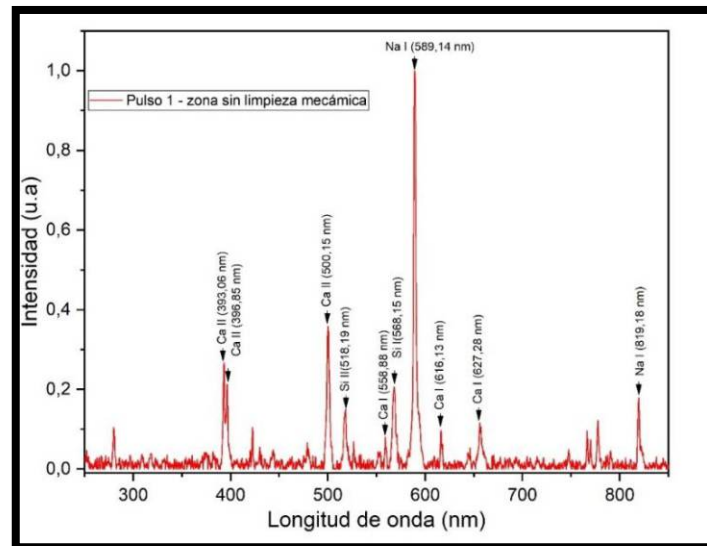


Figura 3.3.2. Espectro LIBS de la muestra de madera W-1 para la zona sin limpieza mecánica.

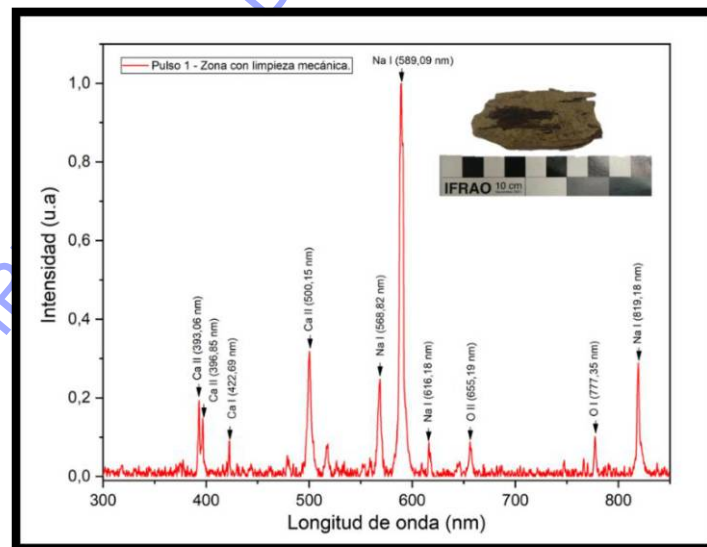


Figura 3.3.3 Espectro LIBS de la muestra de madera W-1 en la zona con limpieza mecánica.

Para la limpieza láser de madera se utilizó un láser Nd:YAG operando a 1064 nm y 5 Hz de frecuencia de repetición. Se realizó una limpieza láser sobre la mitad de la superficie de la muestra, demorando aproximadamente 3 minutos. En la figura 3.3.4 se pudo observar que con la radiación láser se eliminó una delgada capa contaminante teniendo como componente principal, arena, tierra y otros elementos propios del ambiente de donde fueron extraídos.



Figura 3.3.4 Limpieza láser de la muestra de madera W-1

3.3.2. Medidas de Reflectancia en materiales arqueológicos de Madera

En la figura 3.3.5 se muestra los espectros de reflectancia de la muestra de madera W-1, comparando los espectros de dos zonas, una zona con limpieza mecánica y una zona sin limpieza. Se observa que en la zona con limpieza mecánica presenta una baja reflectancia en el rango visible, aumentando en el infrarrojo, y la zona sin limpieza mecánica presenta una mayor reflectancia en el rango visible, y se mantiene para longitudes del infrarrojo cercano. Cuando se le practica la limpieza mecánica se puede observar a simple vista el cambio de color en la superficie a un color marrón oscuro y este cambio se percibe en el espectro (Pelosi et al., 2016).

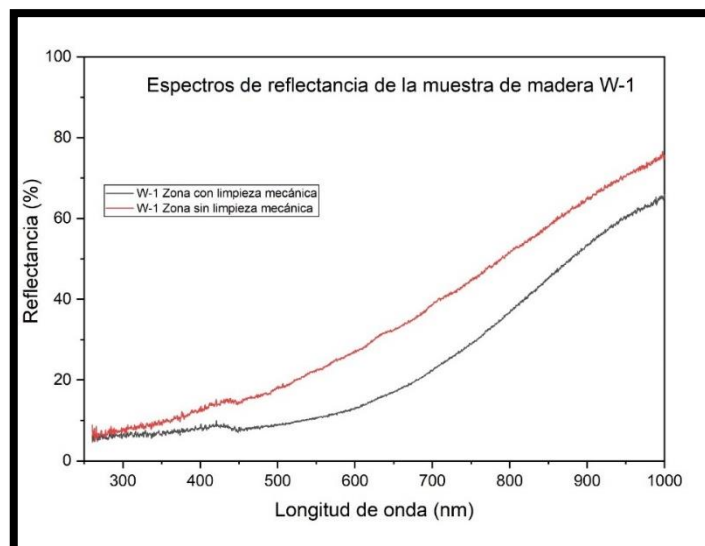


Figura 3.3.5 Espectros de reflectancia de la muestra de madera W-1, sin limpieza mecánica y con limpieza mecánica.

3.4. Muestras de Textil.

El análisis LIBS aplicado a las muestras de textil arqueológico se realizó con el fin de determinar los elementos contaminantes presentes en las muestras. Para dicho propósito, se utilizó una longitud de onda de 1064 nm, repetición de pulso de 2Hz, lente convergente de +100 mm de distancia focal, distancia de 3,1 cm entre la lente de colimación a la fibra óptica y la muestra.

3.4.1. Análisis de Espectroscopia Inducida por Láser (LIBS) en textiles.

Para obtener los espectros LIBS mostrados en la Figura 3.4.1. se consideró un tiempo de integración de 100 ms y 30 promedios de escaneo, se fue capturando el espectro por cada pulso de incidencia sobre la muestra, para una energía de 27,5 mJ. Los espectros LIBS obtenidos para las muestras de madera con el arreglo experimental de la figura 2.2.3 son mostrados en la Fig. 3.4.1 en los que se puede observar líneas de algunos elementos como

el Sodio (Na), Calcio (Ca), Oxígeno (O), Potasio (K); estos elementos encontrados se deben a presencia de sedimentos en el tejido.

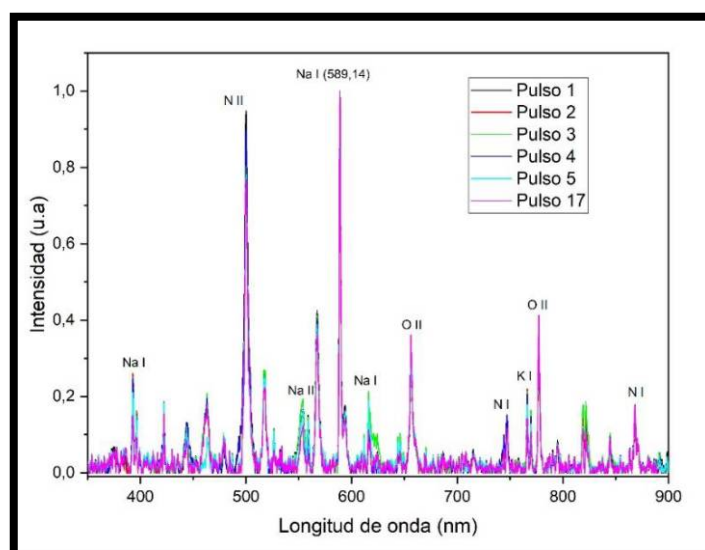


Figura 3.4.1 Espectros LIBS de la muestra T-1 para diferentes pulsos.

También se obtuvo espectros LIBS promediando 8 pulsos para energías de 21,05 y 27,5 mJ y el espectro del aire para una energía de 42,72mJ. Estos espectros se muestran en la figura 3.4.2, donde se observa que hay una similitud en algunas líneas como en el oxígeno y el nitrógeno entre los espectros de aire y los del tejido, esto posiblemente se deba a que el tejido presenta una estructura con pequeñas rendijas entre los hilos, por ende, cabe la posibilidad que algún pulso láser no impacte al tejido si no que ablacione el aire. Las líneas de N y O, en ese sentido, corresponderían al aire, ya que estos elementos conforman más 90% de su composición. Para minimizar esta situación se decidió trabajar con una energía menor a la de la ablación del aire. Las demás líneas, como el Na, K, Ca, corresponden a los sedimentos y elementos contaminantes, como es arena fina, tierra. Como se sabe la corteza terrestre presenta componentes como feldespatos que corresponde en volumen a un 60% de la corteza terrestre, estos son un grupo de silicatos ortoclasa (KAlSi_3O_8), albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) y anortita ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) y por otro lado está el cuarzo que le sigue con mayor abundancia en la corteza terrestre (SiO_2)

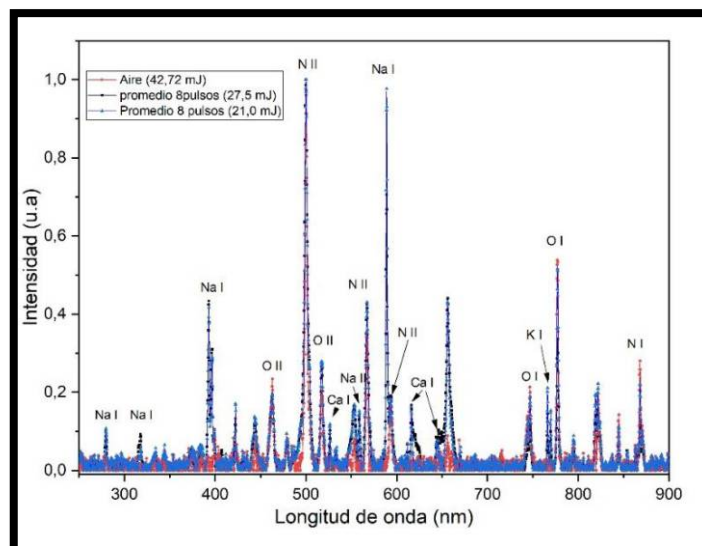


Figura 3.4.2 Espectros LIBS de promedio de 8 pulsos para energías de 21,0 y 27,5 mJ comparado con el espectro del aire a una energía de 42,7 mJ

Respecto a la limpieza láser de textiles en este trabajo solo se han dado los primeros pasos y queda como un tema abierto con buenas perspectivas para futuras investigaciones; actualmente en el laboratorio tratando de optimizar los parámetros láser para la limpieza de un tejido vegetal. En la limpieza de textiles es un tanto difícil poder irradiar el tejido sin que esta sufra daños severos en su superficie. Se han realizado investigaciones sobre limpieza de tejidos que contienen bordados metálicos concluyendo que la longitud de onda más adecuada a usar es 1064 nm y fluencias de 0,4 a 1 J/cm²; usando un número de pulsos adecuado se logra limpiar los hilos metálicos si afectar el tejido vegetal (Belli et al., 2006). En una investigación similar sobre la limpieza de hilos de cobre recubiertos con una lámina de plata de los fondos etnográficos de Belgrano, se usa la longitud de onda de 1064 nm con una fluencia de 0,25 J/cm² y 100 pulsos, y reportan que si se aumenta el número de pulsos se debe disminuir la fluencia que se encuentra por debajo del límite que pueda causar daño, en esta investigación se encuentran elementos contaminantes como Cl, Na, Si, entre otros (Radojković et al., 2017)

3.4.2. Medidas de Reflectancia en Materiales Arqueológicos de Textil

En la figura 3.4.3 se muestran los espectros de textiles arqueológicos, la muestra T-1 presenta una tonalidad más clara en algunas zonas que en otras ya que se encuentra con menos residuos contaminantes que la muestra T-2. La muestra T-2, por el contrario, presenta mucha suciedad (tierra y arena) y esto hace que presente una tonalidad más oscura, se puede apreciar que la muestra con más suciedad presenta un mayor porcentaje de reflexión en el rango visible, esto debido a que mayormente la suciedad que presenta es arena.

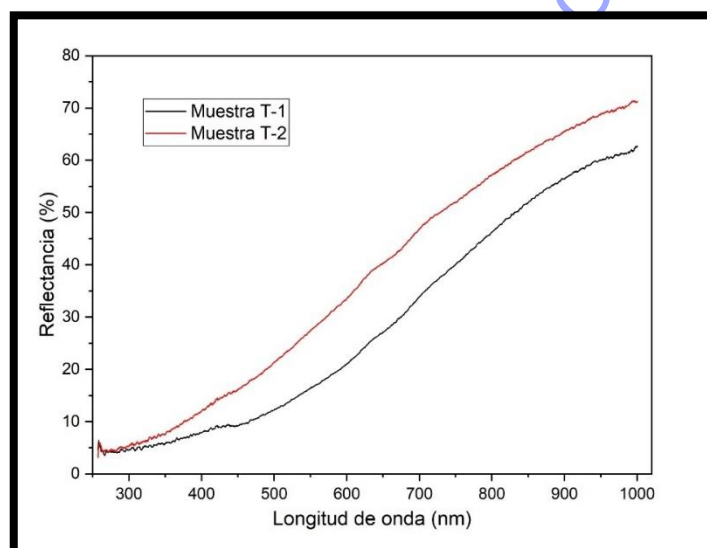


Figura 3.4.3 Espectros de reflectancia de textiles arqueológicos de las muestras T-1 y T-2

3.4.3. Análisis con Microscopia Óptica de Materiales Arqueológicos de textiles.

En este apartado se consideró una muestra arqueológica de forma rectangular de 11 cm de ancho por 13 cm de largo aproximadamente, el textil presenta suciedad, tierra, sales, por eso el color opaco, el textil es de algodón nativo (Fig.3.4.4 (A)). En la figura 3.4.4 B) se puede apreciar la diferencia de coloración de la muestra antes y

después de la limpieza con láser, que fue irradiada con una longitud de onda de 1064 nm y frecuencia de repetición de pulso de 5Hz. Se realizó la limpieza durante 2min 30seg por cada energía. Se han trabajado con 11 fluencias diferentes, desde 241 mJ/cm² hasta 618 mJ/cm², para las fluencias más bajas, entre 241 mJ/cm² y 297 mJ/cm² el pulso láser elimina la capa superficial de polvo sin presentar cambios en el color de la superficie irradiada. Para fluencias entre 391 mJ/cm² y 578 mJ/cm² la coloración del tejido luego de irradiarlo se torna más claro conforme aumentamos la fluencia, se pudo apreciar que para fluencias de 551 mJ/cm² y 578 mJ/cm² el color es muy semejante a su color natural del tejido, además el textil no presentó daños, pero para la fluencia de 618 mJ/cm² provoca daños irreversibles en el textil.



Figura 3.4.4 Aplicación de la limpieza de textiles arqueológicos con láser pulsado para diferentes energías A) muestra original; B) comparación de la muestra original y la limpieza con láser.

En la figura 3.4.5 se muestra los resultados de microscopía óptica para fluencias entre 241 mJ/cm² y 578 mJ/cm². Se puede apreciar que para fluencias de 442 mJ/cm² hay un cambio en la tonalidad en la zona irradiada esto debido a que la radiación eliminó gran parte de la suciedad en la superficie, para fluencias mayores la eliminación de polvo y/o suciedad

mejora considerablemente a tal punto que con una fluencia de 578 mJ/cm^2 se obtiene una tonalidad muy similar al color del algodón nativo. Por otro lado, en algunas zonas irradiadas se pueden apreciar unas manchas blancas que en la muestra original no eran apreciables a simple vista, estas podrían ser sales impregnadas en el textil que se quedan al descubierto luego de incidir con radiación láser. Estas sales están presentes en las zonas que fueron irradiadas con láser y posiblemente si en cualquiera de estas zonas aumentamos la energía no se logrará eliminarlas.

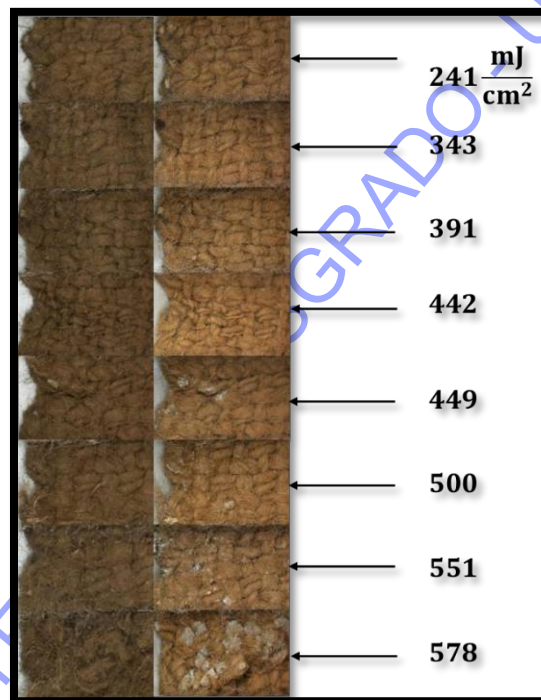


Figura 3.4.5 Microscopia Óptica con aumento de 20x en textil para diferentes fluencias, antes y después de ser irradiada la muestra

CAPITULO IV:

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Se ha demostrado que el láser Q.switch de Nd: YAG de 1064 nm es aplicable a la limpieza láser de objetos arqueológicos de metal, cerámica, madera y textiles; siendo los parámetros láser dependientes de las características físicas propias de los materiales, donde cada material tiene una determinada fluencia umbral de limpieza para este tipo de radiación láser que está por debajo de la fluencia umbral de deterioro del material original que se quiere preservar, siendo la técnica fotoacústica pulsada muy apropiada para la determinación de estos umbrales de ablación láser para el caso de los metales y cerámica por ser materiales sólidos, no siendo posible su aplicación para textiles y por lo que para este caso particular se recomienda la fotoacústica con micrófono tipo electreto.

Para el caso de los objetos metálicos encontrados en los sitios arqueológicos de Huanchaco que son de cobre corroído las fluencias óptimas de limpieza láser se encuentran en el rango comprendido entre 1 - 1,45 J/cm². En el caso de las cerámicas procedentes de los sitios arqueológicos de Huanchaco que son de arcilla cocida se encontraron umbrales de limpieza entre 0,8 - 1,1 J/cm². Para el caso de los fragmentos de madera sólo se realizaron ensayos preliminares obteniéndose una buena apariencia de limpieza a una energía de 15 mJ focalizada con una lente de 10 cm de distancia focal. Se sugiere continuar con los estudios de este tipo de materiales

En el caso de los textiles se ha observado limpieza con radiación láser de 1064 nm sin deterioro del textil para fluencias comprendidas entre 241 - 578 mJ/cm² pero presentan un amarillamiento del textil por lo que se sugiere mayores estudios con radiación láser de 532 nm. Las imágenes de microscopía óptica permitieron descubrir la presencia de sales impregnadas en las fibras de los textiles que no pudieron ser extraídas por acción de la radiación láser.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abdel-Kareem, O., & Harith, M. (2008). Evaluating the use of laser radiation in cleaning of copper embroidery threads on archaeological Egyptian textiles. *Applied Surface Science*, 254(18), 5854-5860.
- Agreda-Paredes, J. N., Agreda-Delgado, J. F., & Aldama-Reyna, C. W. (2019). FOTOACÚSTICA PULSADA APLICADA A LA DETERMINACIÓN DE UMBRALES DE ABLACION LASER EN METALES. *Momento*(59), 49-65.
- Aligizaki, E. M., Melessanaki, K., & Pournou, A. (2008). The use of lasers for the removal of shellac from wood. *e-Preservation Science*, 5, 36-40.
- Arana, A., Téllez, A., González, T., & González, A. (2002). Aspectos generales de la biodegradación de la madera: aplicaciones industriales de las lacasas. *Bio-Tecnología*, 7(3), 40-55.
- Belli, R., Miotello, A., Mosaner, P., & Toniutti, L. (2006). Laser cleaning of artificially aged textiles. *Applied Physics A*, 83(4), 651-6550.
- Bilmes, G. M., Orzi, D. J. O., Martínez, O. E., & Lencina, A. (2006). A real time method for surface cleanliness measurement. *Applied Physics B*, 82(4), 643-648.
- Bilmes, G. M., Vallejo, J., Vera, C. C., & Garcia, M. E. (2018). High efficiencies for laser cleaning of glassware irradiated from the back: application to glassware historical objects. *Applied Physics A*, 124(4), 1-11.
- Brown, M. S., & Arnold, C. B. (2010). Fundamentals of laser-material interaction and application to multiscale surface modification. In *Laser precision microfabrication* (pp. 91-120). Springer.
- Camacho Chávez, R. N. (2022). Identificación de líneas espectrales atómicas características de oro, plata y cobre mediante la técnica LIBS.

- Castillejo, M., Martín, M., Oujja, M., Rebollar, E., Domingo, C., García-Ramos, J. V., & Sánchez-Cortés, S. (2003). Effect of wavelength on the laser cleaning of polychromes on wood. *Journal of Cultural Heritage*, 4(3), 243-249.
- Corsi, M., Cristoforetti, G., Giuffrida, M., Hidalgo, M., Legnaioli, S., Masotti, L., . . . Vallebona, C. (2005). Archaeometric analysis of ancient copper artefacts by laser-induced breakdown spectroscopy technique. *Microchimica Acta*, 152(1), 105-111.
- Cui, X., Wang, Q., Zhao, Y., Qiao, X., & Teng, G. (2019). Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) for classification of wood species integrated with artificial neural network (ANN). *Applied Physics B*, 125(4), 1-12.
- Dell'Aglio, M., Gaudiuso, R., De Pascale, O., & De Giacomo, A. (2015). Mechanisms and processes of pulsed laser ablation in liquids during nanoparticle production. *Applied Surface Science*, 348, 4-9.
- Fotakis, C., Anglos, D., Zafirooulos, V., Georgiou, S., & Tornari, V. (2006). *Lasers in the preservation of cultural heritage: principles and applications*. CRC Press.
- Gobernado-Mitre, I., Prieto, A. C., Zafirooulos, V., Spetsidou, Y., & Fotakis, C. (1997). On-line monitoring of laser cleaning of limestone by laser-induced breakdown spectroscopy and laser-induced fluorescence. *Applied spectroscopy*, 51(8), 1125-1129.
- Grigor'Eva, I. A., Parfenov, V. A., Prokuratov, D. S., & Shakhmin, A. L. (2017). Laser cleaning of copper in air and nitrogen atmospheres. *Journal of Optical Technology*, 84(1), 1-4.
- Malcheva, G., Blagoev, K., Grozeva, M., Tankova, V., Steflekova, V., Alexandrov, S., . . . Nekhrizov, G. (2017). Qualitative and quantitative laser-induced breakdown spectroscopy analysis of archaeological metal artefacts.

- Nikolov, I. P., Popmintchev, T., Todorova, T., Buchvarov, I. C., Surtchev, M., & Tzaneva, S. (2001). Laser restoration of ceramic artifacts with archeological value.
- Parfenov, V. A. (2018). Methods and Devices for Monitoring the Process of Laser Cleaning of Artworks. *Measurement Techniques*, 61(4), 353-359.
- Pelosi, C., Calienno, L., Fodaro, D., Borrelli, E., Rubino, A. R., Sforzini, L., & Monaco, A. L. (2016). An integrated approach to the conservation of a wooden sculpture representing Saint Joseph by the workshop of Ignaz Günther (1727–1775): Analysis, laser cleaning and 3D documentation. *Journal of Cultural Heritage*, 17, 114-122.
- Radojković, B., Ristić, S., Polić, S., Jančić-Heinemann, R., & Radovanović, D. (2017). Preliminary investigation on the use of the Q-switched Nd: YAG laser to clean corrosion products on museum embroidered textiles with metallic yarns. *Journal of cultural heritage*, 23, 128-137.
- Ristić, S., Polić, S., Radojković, B., Zrilić, M., & Jančić-Heinemann, R. (2014). Laser cleaning of textile artifacts with metal threads: Process parameter optimization. *Scientific Technical Review*, 64(4), 45-52.
- Siano, S., Agresti, J., Cacciari, I., Ciofini, D., Mascaldi, M., Osticioli, I., & Mencaglia, A. A. (2012). Laser cleaning in conservation of stone, metal, and painted artifacts: state of the art and new insights on the use of the Nd: YAG lasers. *Applied Physics A*, 106(2), 419-446.
- Tankova, V., Blagoev, K., Grozeva, M., Malcheva, G., & Penkova, P. (2016). Qualitative and quantitative laser-induced breakdown spectroscopy of bronze objects.
- Tserevelakis, G. J., Pozo-Antonio, J. S., Siozos, P., Rivas, T., Pouli, P., & Zacharakis, G. (2019). On-line photoacoustic monitoring of laser cleaning on stone: Evaluation of cleaning effectiveness and detection of potential damage to the substrate. *Journal of Cultural Heritage*, 35, 108-115.

Zanini, A., Trafeli, V., & Bartoli, L. (2018). The laser as a tool for the cleaning of Cultural Heritage. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering,

Zeballos-Velásquez, E., Prieto, G., Suescun, L., Asto, E., & Moya, F. (2020). Caracterización arqueométrica de cuentas y cerámicas prehispánicas de Huanchaco mediante técnicas y métodos físicos. *Matéria (Rio de Janeiro)*, 25.

BIBLIOTECA DE POSGRADO - UNT



UNIVERSIDAD NACIONAL DE TRUJILLO

DECLARACIÓN JURADA

Los autores suscritos en el presente documento DECLARAMOS BAJO JURAMENTO que somos los autores responsables legales de la calidad y originalidad del contenido del proyecto de investigación científica, así como, del informe de la investigación científica realizado.

TITULO: Optimización de parámetros de limpieza láser en objetos arqueológicos como alternativa para la conservación preventiva del patrimonio arqueológico del Perú

PROYECTO DE INVESTIGACIÓN CIENTIFICA INFORME DE INVESTIGACIÓN CIENTIFICA

PROYECTO DE INVESTIGACIÓN	()	TRABAJO DE INVESTIGACIÓN (PREGRADO)	()
PREGRADO			
PROYECTO DE TESIS PREGRADO	()	TESIS PREGRADO	()
PROYECTO DE TESIS MAESTRIA	()	TESIS MAESTRÍA	(X)
PROYECTO DE TESIS DOCTORADO	()	TESIS DOCTORADO	()

El equipo investigador integrado por:

Nº	APELLIDOS Y NOMBRES	FACULTAD	CONDICIÓN (NOMBRADO, CONTRATADO, MERITO, estudiante, OTROS)	CÓDIGO docente Número de matrícula del estudiante	Autor coautor asesor
1	Cosavalente Culquichicon, Paúl	Posgrado	Estudiante	820067319	Autor
2	Aldama Reyna, Claver Wilder	Posgrado	Nombrado	2085	Asesor

.....
FIRMA

46761631

DNI

.....
FIRMA

17805901

DNI



UNIVERSIDAD NACIONAL DE TRUJILLO

CARTA DE AUTORIZACIÓN DE PUBLICACIÓN DE TRABAJO DE INVESTIGACIÓN EN REPOSITORIO DIGITAL RENATI – SUNEDU

Trujillo, 22 de julio de 2022

Los autores suscritos del INFORME DE INVESTIGACIÓN CIENTIFICA

Titulado: **Optimización de parámetros de limpieza láser en objetos arqueológicos como alternativa para la conservación preventiva del patrimonio arqueológico del Perú**

AUTORIZAMOS SU PUBLICACIÓN EN EL REPOSITORIO DIGITAL INTITUCIONAL, REPOSITORIO RENATI – SUNEDU, ALICIA-CONCYTEC, CON EL SIGUIENTE TIPO DE ACCESO:

A. Acceso abierto: B. Acceso restringido (datos del autor y resumen del trabajo)C. No autorizo su publicación

Si eligió la opción restringido o No autoriza su publicación sírvase justificar

ESTUDIANTE DE PREGRADO: TRABAJO DE INVESTIGACIÓN TESIS ESTUDIANTE DE POSGRADO: TESIS MAESTRIA TESIS DOCTORAL DOCENTE: INFORME DE INVESTIGACIÓN OTROS

El equipo investigador integrado por:

Nº	APELLIDOS Y NOMBRES	FACULTAD	CONDICIÓN (NOMBRADO, CONTRATADO, MERITO, estudiante, OTROS)	CÓDIGO docente Número de matrícula del estudiante	Autor coautor asesor
1	Cosavalente Culquichicon, Paúl	Posgrado	Estudiante	820067319	Autor
2	Aldama Reyna, Claver Wilder	Posgrado	Nombrado	2085	Asesor

.....

FIRMA

46761631

DNI

.....

FIRMA

17805901

DNI

Código ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3755-3720>