El laboratorio de Química del Instituto Nacional de Patrimonio Cultural es el área encargada de proporcionar apoyo técnico-científico-experimental a los diferentes proyectos relacionados con el patrimonio cultural. La investigación sobre los objetos arqueológicos subacuáticos de la Costa ecuatoriana se realizó como apoyo al proyecto “Conservación y restauración de objetos arqueológicos subacuáticos”, ejecutado por la Unidad de Emergencia y el INPC.

Es necesario anotar que por medio del Decreto No. 1208 en julio de 2008, emitido por el Presidente del Ecuador, Economista Rafael Correo Delgado, se expidió el “Reglamento de actividades dirigidas al Patrimonio Cultural Subacuático de esta manera se norma la investigación de este interesante patrimonio.

El trabajo del laboratorio fue orientado a la caracterización físico-química de los objetos arqueológicos para definir el método de limpieza más idóneo a ser aplicado.

Fundamento

Los objetos arqueológicos, al ser metálicos y haber estado en un medio acuoso salino, sufrieron procesos de corrosión y formación de concreciones, además el cambio brusco de las condiciones ambientales generó la continuidad de los procesos de alteración. La corrosión puede ser definida como la reacción de un material con su entorno, con la consiguiente pérdida de masa y ANÁLISIS QUÍMICO DE OBJETOS ARQUEOLÓGICOS SUBACUÁTICOS deterioro de sus propiedades, consiste en la oxidación del metal y si el óxido no es adherente y es poroso, puede dar lugar a la destrucción de todo el metal.

Aunque el aire atmosférico es el medio más común, las soluciones acuosas son los ambientes que con mayor frecuencia se asocian a los problemas de corrosión. En el término solución acuosa se incluyen agua dulce, agua de mar, suelos, humedad atmosférica, lluvia y soluciones creadas por el ser humano. Debido a la existencia de un medio para el intercambio iónico, el ataque corrosivo es generalmente electroquímico.

En los procesos de corrosión electroquímica de los metales, se tiene simultáneamente un paso de electrones libres entre los espacios anódicos y catódicos vecinos, separados entre sí, según

el esquema siguiente:

Fenómeno anódico: $E_{d1} \leftrightarrow E_{c1} + n\ e^-$ | Fenómeno catódico: $E_{c2} + n\ e^- \leftrightarrow E_{d2}$

Fase experimental

Descripción de la muestra

Tabla N1. Muestras

	{rokbox}/images/stories/revista_inpc/Revista_1_59.jpg{/rokbox}	{rokbox}/images/stories/revista_inpc/Revista_1_59.jpg{/rokbox}
Tipo de B.C.P	Hacha de metal	Monedas
Procedencia	Isla Santa Clara	Isla Santa Clara
Tipo de muestra	Concreciones	Metal I Concreciones
Número muestras	5	4 | 1
Código de laboratorio	1a, 1b, 1c,1d, 1e	2a, 2b, 2d, 2e I 2c
	{rokbox}/images/stories/revista_inpc/Revista_1_61.jpg{/rokbox}	{rokbox}/images/stories/revista_inpc/Revista_1_62.jpg{/rokbox}
Tipo de B.C.P	Monedas	Bala
Procedencia	Santa Leocadia	Chanduy
Tipo de muestra	Metal I Concreciones	Concreciones
Número muestras	1 I 1	2
Código de laboratorio	3a I 3b	4a, 4b
	{rokbox}/images/stories/revista_inpc/Revista_1_63.jpg{/rokbox}	{rokbox}/images/stories/revista_inpc/Revista_1_64.jpg{/rokbox}
Tipo de B.C.P	Fragmentos	Elementos decorativos
Procedencia	-	-
Tipo de muestra	Metal	Concreciones
Número muestras	2	2
Código de laboratorio	5c, 5d	6a, 6b
Tipo de B.C.P	Fragmentos	
Procedencia	-	
Tipo de muestra	Concreciones	
Número muestras	2	
Código de laboratorio	5a, 5b	

Metodología analítica

El análisis de la composición química de los objetos metálicos se efectúo por medio de espectrofotometría de absorción atómica de llama. Con respecto a la composición mineralógica

de las concreciones y los productos de corrosión se aplicó la difractometría de rayos X, por el método de polvos. Con los resultados obtenidos, se diseñan ensayos para la limpieza química de los objetos arqueológicos y se define el más idóneo.

Tabla N. 2 Composición mineralógica de los productos de corrosión y concreciones

Código de la muestra	**Procedencia**	**Tipo de muestra**	**Fases cristalinas**	**Fórmula química**
1a	Santa Clara	Concreciones		
			Geotita	
			Cuprita	
			Magnetita	
			αFeO.OH	
				$Cu_2^{+1}O$
				$Fe^{2+}Fe_2^{3+}O$
1b	Santa Clara	Concreción		
			Cuarzo	

Cuprita

Geotita

SiO_2

$Cu_2^{+1}O$

αFeO.OH

1c	Santa Clara	Concreción

Cuprita

Albita

Hematita

$Cu_2^{+1}O$

$(Na,Ca)(Si,Al)_4O_8$

Fe_3O_4

1d	Santa Clara	Concreción

Cuarzo

Cuprita

Hematita

SiO_2

$Cu_2^{+1}O$

Fe_3O_4

1e Santa Clara Concreción

Cuarzo

Cuprita

Geotita

SiO_2

$Cu_2^{+1}O$

αFeO.OH

2c Santa Clara
Concreción

Cuarzo

Argentopirita

Oxido de plata

SiO_2

$AgFe_2S_3$

Ag_2O

3a Santa Leocadia
Concreción

Cuarzo

Argentopirita

Oxido de plata

SiO_2

$AgFe_2S_3$

Ag_2O

4a Chanduy
Concreción de Bala de cañón

Magnelita

Ferrihidrito

Cuarzo

Fe^{2+} Fe^{3+} O

$Fe_5O_7(OH)$

SiO_2

4b Chanduy
Concreción de Bala de cañón

Magnelita

Ferrihidrito

Cuarzo

Fe^{2+} Fe^{3+} O

$Fe_5O_7(OH)$

SiO_2

5a Concreciones	Fragmentos de baja	
Cuarzo	SiO_2	
5b Concreciones	Fragmentos de baja	
Cuarzo		
Acantita		
SiO_2		
Ag_2S		
6a Concreciones	Fragmentos de baja	
Cuarzo		
Geotita		

Cuprita

SiO_2

αFeO.OH

$Cu_2^{+1}O$

6b Fragmentos de baja Concreciones

Cuarzo

Geotita

Cuprita

SiO_2

αFeO.OH

$Cu_2^{+1}O$

Análisis de composición química por el método de espectrofotometría de Absorción Atómica

Reconocimiento previo de concreciones en monedas

Concreción + HCl H_2S

Esta reacción es característica ya que se desprende gas sulfhídrico : Plata + HCl AgCl.

Precipitado de color blanco de cloruro de plata el que con la luz se vuelve de color negro debido a la foto sensibilidad.

Una vez determinada la concreción como sulfuro de plata se procedió a la eliminación de la misma por medio de reacción electroquímica y posteriormente se procede a la digestión de la muestra en medio ácido para la solubilización de los metales contenidos.

Tabla N3. Composición química por absorción atómica

Código de la muestra	**% Plata**
(Monedas)	
2a	82	17	0,0
2b	95	4	0,0
99,0			
2d	70	27	0,0

98,0			
2e	95	5	0,0
100,04			
3b	95	4	0,0
5c	94	5	0,0
5d	97	3	0,0
(Bala de cañón, concreciones)			
4a	—	—	—
4b	—	—	—
70,0			

La mayoría de los metales, y en particular el hierro, al exponerse al aire o al agua, se corroen. Este fenómeno se explica considerando en el metal pequeñas partes formadas por metal de base y pequeñas impurezas o, en caso de un metal puro, tiene partes químicamente activas,

por haber estado expuesto a esfuerzos de tensión, compresión etc. El proceso de corrosión tiene lugar en ambientes especiales (lugares húmedos) o bien cuando existen diferencias de potencial. Para corroborar el estado de oxidación del hierro en los productos de corrosión, en el laboratorio se ensayó sobre las concreciones, exponiéndolo a diferentes reacciones químicas.

Cuando se desarrolla un proceso de oxidación con el hierro se puede obtener dos diferentes tipos de productos (óxidos) dependiendo de si el hierro se ha oxidado a Fe (II) o a Fe (III).

Relación de los diferentes productos resultantes de la oxidación del hierro y sus respectivos colores

Tabla N 4. Reacciones de identificación

Solución	**pH inicial**		**pH fina**
Reacción positiva			
HNO_3 1	1	Marrón	Sí A
H_2SO_4 1	2	Marrón	Sí A
Agua desionizada	8	8	Marrón

Limpieza química

Consideraciones previas

La característica de los objetos de plata es la reacción espontánea que presentan con la atmósfera para formar pátinas hasta llegar a formar una capa gruesa que corresponde al sulfuro de plata Ag_2S. Al ser un compuesto que se formó por una reacción electroquímica con el ambiente, el sulfuro de plata puede ser eliminado de la misma forma.

Soporte técnico

La mayoría de los compuestos inorgánicos y algunos de los orgánicos se ionizan al fundirse o cuando se disuelven en agua u otros líquidos; es decir, sus moléculas se disocian en componentes cargados positiva y negativamente y tienen la propiedad de conducir la corriente eléctrica dándose la siguiente reacción.

$$Al^{º}\ (s) \rightarrow Al^{3+} + 3e^{-}$$

$$Ag_2S + 2Al^{º} \rightarrow 6Ag(s) + 2Al^{3+}\ (aq) + 3S^{2-}\ (g)$$

Se utilizan láminas de aluminio (aluminio libre), solución de bicarbonato de sodio caliente y agua destilada. La muestra y la lámina de aluminio deben estar en contacto directo, para que al adicionar la solución de bicarbonato caliente exista la transferencia de electrones, que se evidencia por la presencia de vapores de gas sulfhídrico y la descomposición de la lámina de aluminio, hasta que la coloración oscura de la muestra desaparece observándose el brillo metálico característico de la plata.

Conclusiones

- La plata de las monedas analizadas presenta una combinación de plata con aproximadamente 3 % al 27 % de cobre. La adición del cobre a la plata hace normalmente a la plata más suave y más resistente al desgaste.
- La cantidad de hierro encontrada en las monedas se debe a la contaminación de la materia prima (plata y cobre) en el proceso de acuñamiento.
- Hay 3 cambios químicos importantes que se producen en la plata antigua.

Las dos primeras reacciones químicas importantes son de la plata consigo misma y con el ambiente, y la tercera, la cristalización, resultado del cobre que está casi siempre presente en las aleaciones de plata.

- En las monedas los productos de corrosión son: la argentopirita ($AgFe_2S_3$), óxidos de plata y aluminio (AgAlO
2
), óxidos de plata (Ag
2
O
3
) y acantita (Ag
2
S).

- Las balas de cañón son elaboradas a partir de hierro dulce forjado, que se caracteriza por una estructura fibrosa.
- El bajo porcentaje de hierro en las balas de cañón se debe a que parte del hierro metálico está en forma de óxidos producto de la oxidación.
- En las balas de cañón los productos de corrosión son: la goethita (FeO.OH), magnetita (Fe $^{+2}$, $Fe^{+3}O_4$), hematita (Fe_2O_3), ferrhidrita (Fe_5O_7OH. $4H_2O$).
- La limpieza electroquímica es una técnica de limpieza química no destructiva, no tiene efectos residuales y garantiza que no se altere la composición química de los objetos de plata.