

APLICACIONES DE LAS TECNOLOGIAS FOTÓNICAS AL ANÁLISIS Y LIMPIEZA DE OBRAS DE ARTE

Judith Miralles Roca, Sergio Ruiz-Moreno, Alejandro López-Gil Serra,
Carmen Sandalinas.

Departamento de Teoría de la Señal y Comunicaciones, M. D-5, Campus Nord
Universidad Politécnica de Cataluña,
C/ Sor Eulalia de Anzizu s/n, 08034, Barcelona
e-mail : judith.miralles@tsc.upc.edu

1- INTRODUCCIÓN

Durante muchos años, la posibilidad de que la Ciencia y el Arte, consideradas como disciplinas antagónicas, pudieran complementarse apenas era contemplada. Parecía existir la creencia de que la Ciencia no podía aportar ningún conocimiento nuevo al Arte o que el Arte era algo a lo que los nuevos descubrimientos científicos no se podían destinar. En la actualidad esta visión ha cambiado en la medida que existe una creciente tendencia a aplicar los conocimientos científicos al estudio y conservación del patrimonio artístico (*Mohen*).

Dentro del ámbito científico, la tecnología fotónica, comparada con otras disciplinas, es relativamente reciente. Su desarrollo se ha producido durante el último siglo, dando un importante paso con la fabricación del primer láser en 1960. A partir de este momento, su evolución de la tecnología fotónica se produjo de forma considerablemente rápida, y se abrieron importantes y muy diversos campos de aplicación.

La introducción de la fotónica al mundo del arte data de principios de los años 70, cuando John Asmus aplicó por primera vez radiación pulsada a la limpieza del patrimonio artístico veneciano (*Michael H.*). Hoy en día encontramos diversas aplicaciones, entre las que podemos destacar la conservación de obras de arte y el análisis de sus materiales. Por ejemplo, cuando realizamos un estudio de una obra policromada, una de las principales incógnitas que a veces nos encontramos es la época de su creación. Para poder averiguar esta incógnita y datar la obra con seguridad, un posible método es la identificación de los pigmentos que forman su paleta y, mediante la información que poseemos de ellos, situar la obra dentro de un periodo de tiempo. En el caso en que ya esté atribuida a un determinado autor, la datación se hace, si cabe, más imprescindible para evitar posibles errores que puedan llevar a falsas atribuciones.

En la primera parte de este artículo se presenta una metodología para la identificación de pigmentos y, por lo tanto, para la datación de una obra, mediante espectroscopía láser Raman.

En la segunda parte se explica con detalle la metodología utilizada para la limpieza de obras por medio de radiación láser pulsada. Si se pretende limpiar una superficie pétreo cubierta de suciedad se aplica la radiación pulsada infrarroja, mientras que si se pretende eliminar el barniz y/o suciedad de una superficie policromada se usará la

radiación pulsada ultravioleta. En ambos casos el proceso que se genera es la fotoablación, térmica y no térmica respectivamente, que hace que las partículas espurias salgan despedidas de la superficie del objeto artístico sin que éste quede dañado.

2- ANÁLISIS DE OBRAS DE ARTE: LA ESPECTROSCOPIA RAMAN

La espectroscopía Raman es una técnica fotónica de análisis molecular de materiales que destaca por ser un método no ambiguo y no destructivo.

Se basa en el efecto Raman, que fue descubierto en 1928 por el científico indio Chandrasekhara Venkata Raman, al que debe su nombre. Gracias a este descubrimiento se le concedió el premio Nobel de Física en 1930.

La materia está compuesta por átomos que unidos entre si forman una estructura molecular única. El efecto Raman se produce cuando una luz monocromática (láser) incide sobre un material, el cual dispersa la radiación tanto de forma elástica (dispersión Rayleigh) como inelástica (dispersión Raman), siendo esta última característica de la estructura molecular del material. Podría decirse que el espectro Raman es como una huella dactilar con la cual un material, por ejemplo un pigmento, queda completamente identificado (*Turrell & Corset*).

En el esquema de la **Figura 1** se puede ver un diagrama de bloques del sistema Raman por fibra óptica del Departamento de Teoría de la Señal y Comunicaciones. El equipo dispone de tres láseres, uno de helio-neón (que proporciona una longitud de onda $\lambda = 632$ nm), otro de argón (con $\lambda = 514$ nm) y otro semiconductor (con longitud de onda en el infrarrojo, $\lambda = 785$ nm). La luz emitida por uno de los tres láseres es guiada por la fibra de excitación hasta el cabezal óptico, donde es filtrada y focalizada sobre el material o la obra a analizar, donde se produce el efecto Raman. La luz dispersada por la materia es recogida por la misma lente focalizadora, filtrada y colimada hasta la fibra de colección, que la lleva hasta el monocromador. Éste separa espectralmente sus componentes espectrales que inciden sobre el CCD donde se produce la transformación opto-eléctrica. El espectro Raman obtenido aparecerá en la pantalla de un PC, que además de controlar el sistema, contiene una extensa base de datos de pigmentos históricos que posibilitan por comparación la identificación del espectro obtenido.

La incorporación de la fibra óptica (10 m de fibra de excitación y 10 de colección) ha supuesto un aumento de la flexibilidad del sistema, ya que se puede analizar la obra sin tener que trasladar todo el equipo hasta ella; con el cabezal será suficiente.

En la **Figura 2** se pueden ver los espectros Raman del pigmento anatasa y del rutilo. Químicamente, los dos productos son dióxido de titanio, pero con diferente estructura molecular (cristalización). Se puede observar como los espectros Raman de ambos productos son totalmente diferenciables. En este caso, esta capacidad de

diferenciación resulta muy importante para el estudio de pintura del siglo XX, ya que fue en este periodo cuando estos dos pigmentos desplazaron al histórico blanco de plomo.

La datación de una obra de arte se realiza mediante la identificación de todos los pigmentos que forman su policromía original. Para ello se dispone de una completa base de datos con los espectros Raman de los pigmentos históricos fundamentales, pero también con datos relevantes como sus fechas de patente, de comercialización o el momento en que su uso fue prohibido o decayó. Así, una vez obtenido el espectro Raman de un determinado color se puede identificar sin lugar a dudas el pigmento, o pigmentos si se trata de una mezcla con el que se ha fabricado este color y, por lo tanto, se puede enmarcar dentro de un periodo de tiempo. Al realizar el mismo proceso con el resto de la policromía, la obra queda asignada a un periodo de tiempo más o menos concreto.

En las líneas temporales que se presentan en la **Figura 3** se pueden ver algunos ejemplos representativos de la evolución de los pigmentos a lo largo de la historia. Así, por ejemplo, si encontramos en una obra azul de Prusia sabemos que nunca ha podido ser creada, antes de 1720, fecha aproximada de su primera introducción en pintura. O si un pigmento amarillo resulta ser amarillo de plomo-estaño tipo I sabremos que la obra probablemente fue pintada antes del siglo XVII, cuando este pigmento entró en desuso (*Doerner, VV.AA., Stanley & Mayer*).

Después del análisis de la pigmentación y la consecuente datación de la obra se puede comprobar, en caso de estar atribuida a un artista, si puede ser realmente suya, si se trata de una falsa atribución o incluso de una falsificación. Si durante la época en que pintó el artista aun no estaba patentado un pigmento o ya se había prohibido su uso, resulta lógico pensar que este artista no debió utilizar ese producto, por lo que en buena lógica no se trata de una obra suya.

En cambio, si la autoría está bien documentada, al realizar el análisis Raman se obtiene importante información acerca de la paleta utilizada por el artista con las conclusiones que de ello se deriven.

Uno de los principales problemas en la identificación molecular de pigmentos es la aparición del fenómeno de fluorescencia, debida generalmente a las sustancias orgánicas que acompañan a los pigmentos, como barnices y aglutinantes. Esta fluorescencia aparece en el espectro Raman como una campana ancha, muchas veces de elevada intensidad, que puede llegar a enmascarar las bandas Raman que, en general, son mucho más débiles en intensidad.

Una posible solución a este problema es el uso de diferentes láseres como fuente de excitación, ya que la fluorescencia depende de la longitud de onda de la luz que incide sobre el material. El sistema de espectroscopía que utilizamos usa uno o más láseres según el material que se esté analizando. En general, el láser IR genera menos fluorescencia que los visibles (rojo y verde), pero también proporciona un espectro Raman más débil a igualdad de tiempo de medida. Por lo tanto, se tiene que llegar a un compromiso entre la reducción de la fluorescencia conseguida al emplear un láser IR y el incremento

necesario del tiempo de adquisición. Un ejemplo se puede ver en la **Figura 4**, donde se ve el espectro obtenido con el láser rojo (a) y con el láser IR (b), en el mismo punto, que corresponde a la zona verde señalada en el cuadro. Se observa cómo en el espectro obtenido con el láser rojo no aporta ninguna información discernible sobre la pigmentación, mientras que en el espectro obtenido con el láser IR se identifican tres bandas centradas en $400,8\text{ cm}^{-1}$, que corresponde a la azurita, y en $509,6\text{ cm}^{-1}$ y $635,8\text{ cm}^{-1}$, que corresponden a la tierra verde.

Otro medio para solucionar el problema de la fluorescencia es la eliminación de las capas que la proporcionan. El barniz se puede eliminar mediante la limpieza con láser UV (ver apartado 3).

3- LIMPIEZA DE OBRAS DE ARTE: LOS LACERES PULSADOS

La limpieza de materiales artísticos se lleva a cabo con láseres que proporcionan radiación pulsada, ya que generan una mayor potencia que los láseres de onda continua utilizados para análisis.

Para la eliminación de espurias que se acumulan sobre superficies pétreas se utiliza la radiación infrarroja, mientras que si lo que se desea eliminar es el barniz oxidado que cubre una superficie policromada la radiación apropiada es la ultravioleta.

Para generar este tipo de radiaciones, el láser utilizado es un Nd:YAG que emite una longitud de onda IR de 1064 nm. Se trata de un láser pequeño y flexible que permite, por medio de cristales ópticos no lineales, la generación de pulsos UV (266 nm).

En general, la suciedad acumulada sobre un material pétreo es debida a la contaminación ambiental, cuando las obras se encuentran a la intemperie, o al humo, ya que durante siglos, la iluminación de interiores se ha realizado mediante sistemas de combustión; estas sustancias espurias forman una capa negruzca que oscurece la obra artística.

La radiación infrarroja, mediante el proceso conocido como fotoablación térmica, genera un aumento de la temperatura de la superficie a eliminar que hace que el material radiado salga despedido.

En general, los materiales pétreos no absorben la luz de la misma forma, dependiendo de su composición y de su color. Así, los productos oscuros absorben con mayor facilidad la radiación IR que los claros y el aumento de temperatura que lleva a la fotoablación térmica se produce con menor potencia incidente. De esta forma, se puede controlar el proceso de fotoablación sobre material pétreo para eliminar la capa espuria, controlando la potencia de la radiación que incide sobre la superficie y deteniendo el proceso cuando sea necesario.

Al aplicar este proceso sobre un material pétreo, la capa oscura de suciedad queda eliminada mientras que la superficie de la obra no queda dañada (*Pini, Siano, et al.*). Para su monitorización se usa la espectroscopía Raman, de manera que queda asegurado que no se

produzca ningún daño sobre la superficie que se ha limpiado (*Vergès-Belmin*).

En la **Figura 5** se puede ver como se ha eliminado la capa de suciedad de un trozo mármol de un capitel. Se muestran también los resultados obtenidos con espectroscopía Raman de la zona sucia (a), la zona limpia (b) y el mármol patrón (c).

En otro tipo de situaciones, cuando se trata de superficies policromadas barnizadas, puede suceder que con el paso del tiempo el barniz que las cubre se haya oxidado volviéndose amarillento y se haya cubierto de suciedad. En este caso, se usa la radiación pulsada ultravioleta, que da lugar a la fotoablación no térmica. Cuando este tipo de radiación incide sobre materiales orgánicos poliméricos, como el barniz, se produce una rotura de los enlaces covalentes que unen las moléculas del material, aumentando su volumen. Al estar este volumen contenido en el mismo espacio aumenta la presión y el material sale despedido.

Este proceso afecta, como ya hemos dicho, a la capa de barniz oxidada, pero también podría afectar al aglutinante. Por eso se tiene que controlar con gran exactitud que la radiación pulsada no afecte a la capa de policromía (*Zergioti, Petakis, et al.*). Para realizar este control del proceso de ‘limpieza óptica’ usaremos también la espectroscopía Raman, de forma que durante el progresivo proceso de eliminación de la capa de barniz, los sucesivos espectros Raman de la pigmentación se irán haciendo más intensos y, a su vez, irá desapareciendo la componente de fluorescencia debida al barniz (*Ruiz-Moreno, López-Gil, et al.*).

Este mecanismo se puede usar, como ya se ha comentado en el apartado 2, para la reducción de fluorescencia cuando se realiza un análisis de pigmentación. En este caso, se realizaría la eliminación del barniz en una pequeña zona donde aparezca el pigmento incógnita; al desaparecer una de las causas de la fluorescencia lógicamente desaparecerá también parte de ella y la identificación se realizará con mayor facilidad. En la **Figura 6** se muestra el interior del láser Nd:YAG a partir del que, con los cristales no lineales, se genera la radiación UV que despolimeriza el material orgánico. En la curva a vemos el espectro Raman de la zona barnizada de la fotografía donde la fluorescencia oculta por completo las bandas. En cambio, en la curva b observamos como, después de pulsar la misma zona, se ven las bandas Raman que identifican el pigmento.

4- CONCLUSIONES

En general, podemos afirmar que la espectroscopía Raman es una técnica de análisis molecular no destructiva idónea para la identificación de pigmentos, ya que no produce ningún daño a la obra y no puede existir ambigüedad en la identificación de los materiales analizados. Requiere, eso sí, un gran conocimiento de los pigmentos empleados a lo largo de la historia del arte. Por otra parte, debe destacarse que el principal problema a nivel práctico es la inevitable fluorescencia producida por los aglutinantes y barnices.

En cuanto a la limpieza de materiales artísticos con radiación láser pulsada, tanto de superficies pétreas como policromadas, ofrece una nueva posibilidad en el campo de la restauración al aportar la posibilidad de una intervención limpiadora sin el empleo de sustancias agresivas como disolventes u otro tipo de agentes químicos.

5- REFERENCIAS

- MOHEN J. P., *L'Art et la Science. L'esprit des chefs-d'oeuvre*. Gallimard, Trieste. 1996
- MICHAEL H., «Conservators fine-tune optical methods for art», Optics.org, *Opto & Laser Europe*, Abril 2002. <http://optics.org/articles/ole.29/6/2005>.
- TURRELL G. & CORSET J., *Raman Microscopy. Developments and Applications*. Academic Press Inc, San Diego, 1996
- DOERNER M., *Los materiales de pintura y su empleo en el arte*. Editorial Reverté, 1998.
- VV.AA. *Artists' Pigments: A handbook of their history and characteristics, Vol. 1, 2, 3.*, Oxford University Press. New York, 1997.
- STANLEY W., MAYER J.W., *The science of paintings*. Springer-Verlag, Inc, New York, 2000
- PINI R., SIANO S., *et al.*, «La limpieza en la restauración conservativa de las manufacturas lapídeas». *Kermes*, 34. 1999.
- VERGÈS-BELMIN V., «Comparison of three cleaning methods – microsandblasting, chemical pads and Q-switched YAG laser- on a portal of the Cathedral Notre-Dame in Paris, France». *Restauratorenblätter, Lacona I*. p. 17. 1997.
- RUIZ-MORENO S., LÓPEZ-GIL A., *et al.*, «Raman spectroscopy and U.V. pulsed laser: an excellent symbiosis?», *Journal of Raman Spectroscopy*, No. 35, 2004.
- ZERGIOTI I., PETAKIS A., *et al.*, «Laser applications in painting conservation», *Restauratorenblätter, Lacona I*. p.57, 1997.

6- SOBRE LA AUTORA

Judith Miralles es Ingeniera Superior de Telecomunicación desde Mayo del 2004 por la ETSETB. En la actualidad está realizando su tesis doctoral en el Departamento de Teoría del Señal y Comunicación de la UPC con una beca de la Comisión Interministerial de Ciencia y Tecnología. Su tema de investigación se centra en las posibilidades que ofrece la espectroscopia Raman con láser IR sintonizable y su aplicación al análisis no destructivo de obras de arte.