



APLICACIONES DEL LÁSER AL ANÁLISIS Y TRATAMIENTO DE OBRAS DE ARTE

Alejandro López-Gil Serra, Sergio Ruiz-Moreno, Amador Gabaldón Borque, Rosanna Pérez-Pueyo, M.J. Soneira Ferrando

Grupo de Comunicaciones Ópticas. Departamento de Teoría de la Señal y Comunicaciones
Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Telecomunicación de Barcelona
Universidad Politécnica de Cataluña

laserraman@tsc.upc.es

1.- INTRODUCCIÓN

Dado que el legado artístico constituye una de las más importantes fuentes históricas de las que disponemos, éste debe ser, por encima de todo, conocido y preservado. En este sentido, las tecnologías fotónicas han demostrado su potencialidad en cuanto a su gran resoluntividad y no destructividad.

Más concretamente, la espectroscopía Raman, basada en la respuesta por parte de la materia cuando ésta es iluminada por una radiación continua de características concretas, se ha convertido en una herramienta importantísima en cuanto al análisis, autenticación y datación de obras de arte.

Por otro lado, la fotoablación no térmica, consecuencia de la interacción entre la luz UV pulsada y la materia, está comenzando a despuntar en el campo de la conservación y restauración de obra patrimonial.

2.- CONCEPTOS TEÓRICOS

Espectroscopía Raman

Cuando una radiación monocromática intensa pasa a través de un material, la mayor parte de esta radiación se transmite, una parte se absorbe y una pequeña fracción se dispersa en todas las direcciones (efecto Tyndall). Casi toda la luz dispersada tiene la misma frecuencia que la radiación incidente, es lo que se conoce como dispersión elástica o dispersión Rayleigh. El descubrimiento de C.V. Raman se basó en la detección de líneas adicionales de dispersión inelástica e intensidad extremadamente débil que son particulares para cada molécula. Es el llamado efecto Raman.

La espectroscopía Raman es una técnica no destructiva que permite analizar la superficie de la obra sin dañarla, o microdestructiva en el caso de la toma de muestras para la identificación estratigráfica de capas pictóricas. Permite la identificación de muestras in situ debido a la transportabilidad de los equipos gracias a la aplicación de la fibra óptica. Otra de las ventajas que presenta esta técnica es la gran especificidad, dado que permite identificar compuestos a nivel molecular y la no ambigüedad en los resultados, ya que cada material

tiene su espectro característico. La espectroscopía Raman ofrece, además, una buena resolución espacial, con la posibilidad de identificar materiales orgánicos e inorgánicos, ya sea en estado sólido, líquido o en disolución acuosa. Esto último es posible ya que el agua presenta un espectro Raman muy débil [1,2]

Fotoablación no térmica

El proceso mediante el cual la radiación UV pulsada es capaz de eliminar de forma controlada los materiales orgánicos no deseables (espúreas) en obras de arte, es conocido como fotoablación no térmica.

Básicamente, el efecto que domina en este proceso recibe el nombre de efecto fotoquímico y viene favorecido por longitudes de onda de la radiación pulsada en el ultravioleta. El efecto fotoquímico describe el proceso de disociación de enlaces carbono-carbono que unen a los monómeros adyacentes dentro de un mismo polímero. Esta despolimerización crea un aumento de volumen de las unidades "libres", y por tanto de presión, que es lo que permite que cierta parte del material salga despedido, consiguiendo de esta forma la ablación del compuesto. En la figura 1 se muestra la dinámica del proceso de fotoablación no térmica en la irradiación de un polímero. Las esferas de la figura representan monómeros dentro de una misma macromolécula [3].

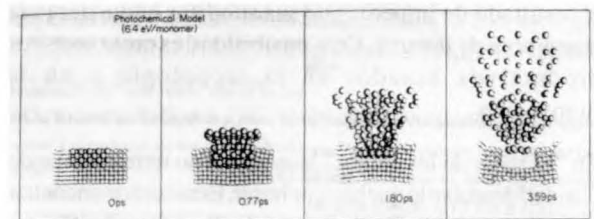


Figura 1. Dinámica del efecto fotoquímico (UV) para la sección transversal de un polímero.

Podemos cuantificar la profundidad de ablación por un pulso, ℓ_f , mediante la expresión

$$\ell_f = \frac{1}{\alpha} \log \frac{F}{F_{th}} \quad \text{para } F > F_{th} \quad (1)$$

donde a es el coeficiente de absorción del material, F es la fluencia o densidad de energía propia de la radiación y F_{th} es la fluencia umbral a partir de la cual se produce la ablación del material. Por ejemplo, según [4], con un láser excímero trabajando a 248 nm, emitiendo pulsos de 15 ns, con una frecuencia de repetición de 1 Hz y fluencia de 1 J/cm², se consigue una ablación del polímero polimida de 0,38 mm por pulso.

3.- DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO EXPERIMENTAL

Sistema Raman con fibra óptica

En la figura 2 se presenta el diagrama de bloques del sistema de espectroscopía Raman con tecnología de fibra óptica disponible en el laboratorio de la U.P.C. Consta de dos fuentes monocromáticas (láser He-Ne y Ar), la radiación de una de las cuales es guiada a través de la fibra óptica de excitación hasta el cabezal óptico. En éste se realizan las funciones de filtrado, enfoque y detección.

Un filtro interferencial se encarga de eliminar tanto las bandas Raman introducidas por la propia fibra como las líneas plasma provenientes del láser. A continuación, un objetivo enfoca el haz de excitación sobre la muestra y se encarga de coleccionar la radiación dispersada por la materia. Mediante un doble filtro notch se elimina la línea Rayleigh, fracción de intensidad óptica reflejada que no aporta información acerca del material analizado, que enmascararía por completo a la señal Raman debido a su mayor intensidad.

La radiación resultante es guiada a través de la fibra de colección hasta el monocromador cuya función es la de separar espacialmente las diferentes componentes espectrales y dejar pasar únicamente un rango frecuencia dado. El conjunto de frecuencias seleccionado por el monocromador incide en el detector CCD que realiza la conversión de fotones en electrones.

Por último, esta corriente eléctrica es digitalizada y remitida a un PC para su visualización, almacenamiento y/o tratamiento. El sistema informático controla, además, los parámetros del monocromador y del CCD.

Láser pulsado de Nd:YAG y generador de armónicos ultravioleta

La estrategia utilizada para la generación de luz ultravioleta pulsada se basa en el uso de un láser muy extendido como es el de Nd:YAG que proporciona radiación infrarroja pulsada (1064 nm) y, mediante la

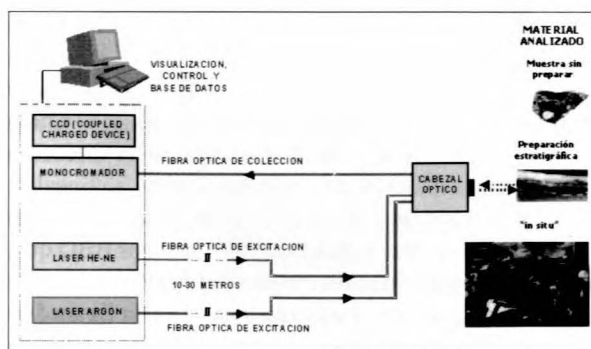


Figura 2. Diagrama de bloques del sistema de espectroscopía Raman con tecnología de fibra óptica.

inclusión de cristales activos no lineales, conseguir radiación pulsada visible y ultravioleta, es decir, el segundo, tercer y cuarto armónico (532, 355 y 266 nm, respectivamente).

El láser disponible en el laboratorio basado en esta estrategia es el modelo Polaris III de la empresa New Wave Research Inc. Sus parámetros característicos en función del armónico de trabajo se presentan en la Figura 3 [5].

	1064 nm	532 nm	355 nm	266 nm
Energía del pulso	90 mJ	50 mJ	11 mJ	10 mJ
Diámetro del spot	3.75 mm	3.5 mm	3.25 mm	3.25 mm
Duración del pulso	5-7 ns	5-6 ns	4-6 ns	4-6 ns
Divergencia del haz	< 4 mrad	< 4 mrad	< 3 mrad	< 3 mrad
Ritmo de repetición	1-10 Hz			
Requerimientos de potencia	100-240 VAC, 50/60 Hz, 250 W			

Figura 3. Características del láser pulsado Polaris III.

El láser está compuesto físicamente por tres unidades claramente diferenciables: la unidad de potencia, el panel de control y el cabezal láser (figura 4).

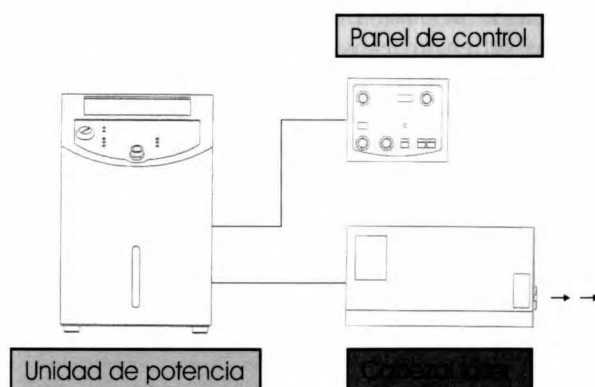


Figura 4. Diagrama de bloques del láser pulsado Polaris III.

La unidad de potencia contiene la electrónica propia del sistema y controla el circuito cerrado de refrigeración por agua. Por su parte, el panel de control, permite controlar todas las variables del láser, es decir, la energía relativa

por pulso, el ritmo de repetición, la modalidad de disparo y la carga de la lámpara de bombeo. Por último, el cabezal láser aloja la cavidad láser propiamente dicha, el atenuador variable, los cristales activos no lineales y varios filtros dicróicos para filtrar y desviar el haz en la dirección correcta. Se dispone de tres cristales activos no lineales: un KTP que permite duplicar la frecuencia natural del láser obteniéndose el segundo armónico y dos BBO que, utilizándolos individualmente junto al KTP, permiten la generación del tercer y cuarto armónico. En la figura 5 se muestra el cabezal láser con una configuración de KTP+BBO para la generación del cuarto armónico.

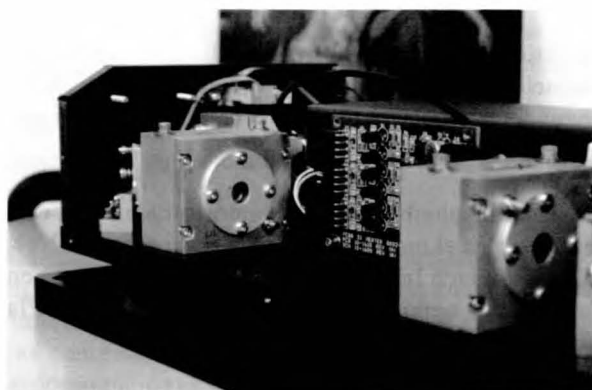


Figura 5. Configuración, KTP + BBO, para la generación del cuarto armónico.

4.- RESULTADOS EXPERIMENTALES

Se ha analizado la aplicación de la luz ultravioleta pulsada en la eliminación de la capa de barniz de obras pictóricas [6]. El interés en la eliminación de esta capa reside tanto en cuestiones de conservación como de estética de la obra. Los barnices, con el paso del tiempo, sufren procesos de degradación debido a agentes externos que provocan que el barniz deje de cumplir los objetivos por los que fue aplicado, es decir, proteger la obra y ensalzar los colores.

Cabe destacar, que una consecuencia de esta investigación experimental es la posibilidad de mejorar la relación señal a ruido de un espectro Raman debido a la reducción de fluorescencia que se consigue al eliminar el barniz superficial [6,7].

Eliminación de barniz con láser UV pulsado

Sobre una placa de vidrio de 7,5 cm de largo por 2,5 cm de ancho se depositó una fina capa de pigmento massicot aglutinado con aceite de linaza. La mezcla se dejó secar al sol durante 5 horas. Posteriormente se aplicó una capa de barniz sobre el pigmento aglutinado y se dejó reposar la muestra durante 15 días. En la figura 6 se presenta un esquema estratigráfico de la muestra preparada.



Figura 6. Muestra preparada para la limpieza de barniz con luz ultravioleta pulsada.

Transcurrido este tiempo, se procedió a la limpieza de la capa superficial de barniz. Se experimentó sobre diversas áreas de la muestra para observar la dependencia de los parámetros del láser en el proceso de fotoablación. En concreto, se experimentó con la energía del pulso y el número de pulsos. En cada caso se procedió de la siguiente forma: se trató la muestra mediante luz UV pulsada con unos parámetros fijos del láser pulsado y se observó mediante el microscopio el resultado de la interacción luz-materia. A continuación se obtuvo una fotografía de la zona irradiada mediante el videoprint conectado al microscopio.

a) Energía del pulso

Para estudiar el efecto de la energía por pulso en el proceso de eliminación de barniz sobre la muestra preparada se mantuvo fijo el número de pulsos, en este caso uno, y la frecuencia de repetición, 1 Hz. La longitud de onda de la radiación pulsada fue de 266 nm (UV) y la muestra se colocó a 4 cm de la salida del láser pulsado. Con ello se pretendió calcular empíricamente el umbral de ablación (fluencia o densidad de energía a partir de la cual se produce fotoablación) del barniz utilizado. Los resultados experimentales obtenidos irradiando sobre diferentes zonas de la muestra fueron:

- 1) Para una energía del pulso menor o igual a 6 mJ, es decir, fluencia menor o igual a 72,46 mJ/cm², la muestra no sufrió ningún cambio o transformación.
- 2) Para una energía de 7 mJ por pulso, fluencia de 84,44 mJ/cm², se observa una ligera eliminación del barniz. Este es el umbral de ablación del barniz empleado. En la figura 7 se muestra la imagen obtenida con dichos parámetros. El hecho de que sólo la zona equivalente a la parte central del spot se haya ablacionado se debe al perfil energético gaussiano del pulso generado por el Polaris III.
- 3) Para un pulso de energía 8 mJ, es decir, fluencia de 96,50 mJ/cm², se observa como la fotoablación afecta a una zona mayor del área iluminada por el pulso ultravioleta (figura 8). Esto concuerda con los estudios teóricos acerca de la fotoablación que pre-

dicen un aumento logarítmico de la profundidad de ablación al aumentar la fluencia de trabajo (Ec. 1).

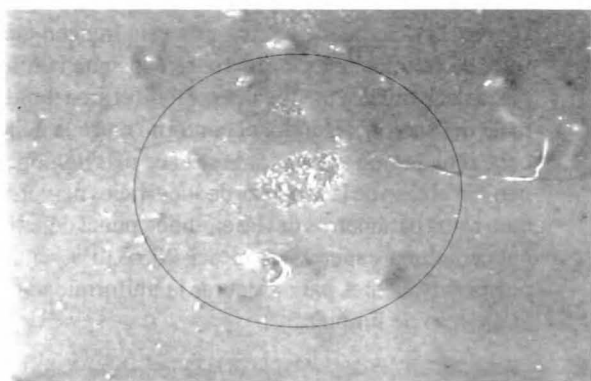


Figura 7. Muestra tratada con pulso de fluencia 84,44 mJ/cm².

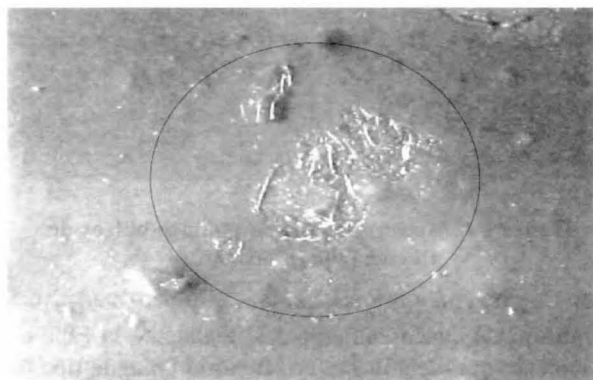


Figura 8. Muestra tratada con pulso de fluencia 96,50 mJ/cm².

4) Procediendo de igual forma que en los casos anteriores, se obtuvieron las imágenes de la superficie de la muestra cuando ésta es irradiada con 9 mJ (108,57 mJ/cm²) y 10 mJ (120,63 mJ/cm²), figuras 9 y 10, respectivamente. Se evidencia como el área y la profundidad de ablación sigue creciendo progresivamente. Cabe destacar, por un lado, que parte de la capa de pigmento más aglutinante ya se encuentra en contacto con el medio exterior y, por otro lado, que en ningún momento se observan cambios ni transformaciones en zonas que no haya sido iluminadas.

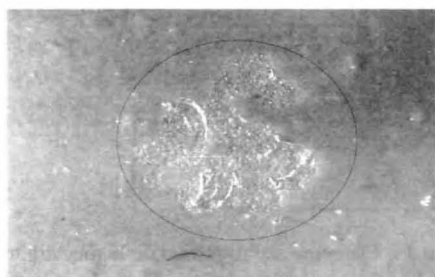


Figura 9. Muestra tratada con pulso de fluencia 108,57 mJ/cm².

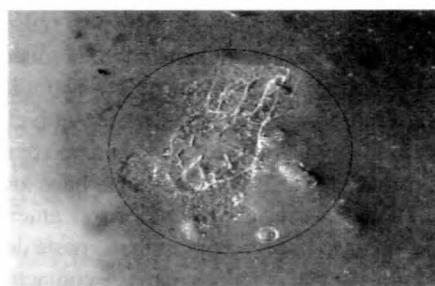


Figura 10. Muestra tratada con pulso de fluencia 120,63 mJ/cm².

b) Número de pulsos

Para observar el efecto del número de pulsos en el proceso de fotoablación del barniz se procedió de la siguiente forma. Primero se escogió una energía por pulso tal que estuviera por encima del umbral de ablación que como se vio anteriormente se midió entorno a 7 mJ por pulso. En este caso, se optó por irradiar la muestra con 7,5 mJ por pulso, o lo que es lo mismo, con una fluencia de 90,48 mJ/cm². A continuación se hizo incidir sobre una zona intacta de la muestra, es decir no irradiada, un pulso con dicha fluencia y se obtuvo una fotografía. Posteriormente, y sobre la misma zona, se hizo incidir otro pulso y se obtuvo, de nuevo, una fotografía. Actuando de esta forma se obtuvieron las imágenes de la superficie de la muestra cuando se irradió con 1, 2, 3 y 15 pulsos en total. En todos los casos la fluencia fue de 90,48 mJ/cm², la longitud de onda de 266 nm y se trabajó a una distancia del cabezal láser de 3,5 cm.

El objetivo de este experimento fue observar la evolución de la fotoablación del barniz en función del número de pulsos cuando la fluencia de trabajo se sitúa por encima de la fluencia umbral de ablación. Los resultados se detallan a continuación.

1) Con un pulso de fluencia de 90,48 mJ/cm² se obtuvo la imagen que se muestra en la figura 11. Se constata de nuevo como parte de la capa de barniz ha sido eliminada a la vez que la zona más afectada es la que corresponde a la parte central del spot del láser debido a su perfil energético gaussiano.

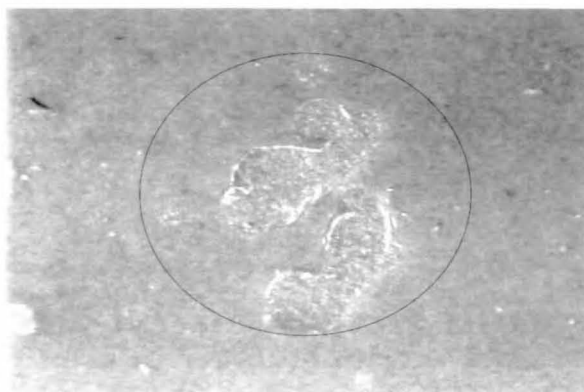


Figura 11. Muestra tratada con pulso de fluencia 90,48 mJ/cm².

2) A continuación se hizo incidir otro pulso con la misma fluencia exactamente sobre la misma zona. De esta forma, el número de pulsos acumulados fue de 2. En la figura 12 se puede ver cómo el área de barniz ablacionado ha crecido al mismo tiempo que la profundidad en la zona central se hace más intensa. Tanto en este caso como en el anterior (1) todavía no se llegó a dejar ninguna parte de la capa de pigmento más aglutinante en contacto con el medio externo.

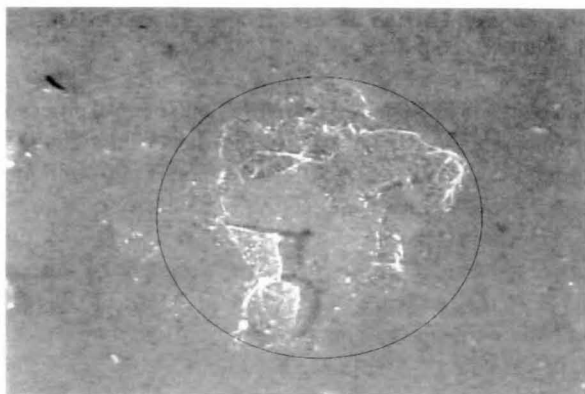


Figura 13. Muestra tratada con tres pulsos de fluencia 90,48 mJ/cm².

3) Sobre la misma zona de los casos anteriores (1 y 2) se hizo incidir otro pulso más. Así, el número de pulsos acumulados fue de 3. La imagen se muestra en la figura 13. En ella se puede ver como una pequeña zona de la capa de pigmento más aglutinante ya está en contacto con la atmósfera exterior. Es decir, que bajo estos parámetros del láser pulsado, ya se logra una cierta eliminación completa de la capa de barniz. A pesar de ello, se hicieron incidir algunos pulsos más para ver la evolución de la superficie de limpieza y comprobar si el pigmento sufría algún tipo de cambio o transformación.

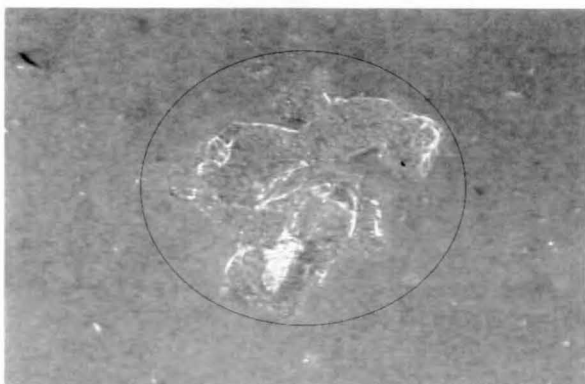


Figura 12. Muestra tratada con dos pulsos de fluencia 90,48 mJ/cm².

4) Procediendo de igual forma que en los casos anteriores, se hizo incidir sobre la muestra 12 pulsos de la misma fluencia, con lo que el número de pulsos acumulados sobre la misma zona ascendió a 15 (figura 14). Se pueden extraer de esta imagen una serie de conclusiones: primero, se consigue la limpieza del barniz en prácticamente todo el área iluminada del spot y, segundo, el contorno entre la zona ablacionada y no ablacionada se hace más homogéneo. En el caso de la limpieza de superficies mayores bajo estos parámetros del láser, únicamente debería aplicarse una superposición del 20 o 30 % entre pulsos adyacentes para asegurar la uniformidad en el proceso de limpieza.

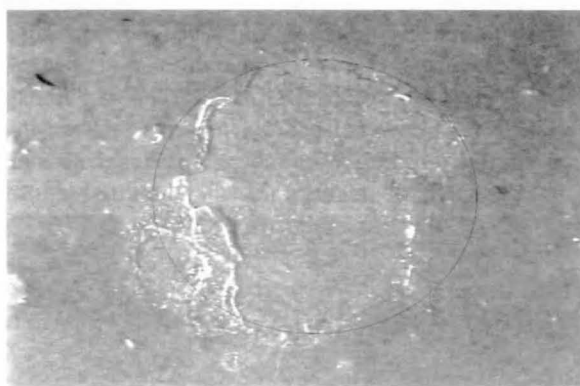


Figura 14. Muestra tratada con quince pulsos de fluencia 90,48 mJ/cm².

Únicamente queda comprobar si realmente la capa de pigmento más aglutinante no ha sufrido ningún tipo de transformación que no pueda ser detectada mediante la inspección microscópica. De esta forma, se procedió a tomar el espectro Raman de la zona ablacionada en el último caso, es decir, cuando se hizo incidir sobre la muestra 15 pulsos a 90,48 mJ/cm² para una longitud de onda de 266 nm. Por otro lado se tomó un espectro Raman de una zona no ablacionada para poder compararlo con el espectro anterior. En la figura 15 se muestra el esquema estratigráfico de la muestra irradiada y los lugares dónde se tomaron los espectros Raman.

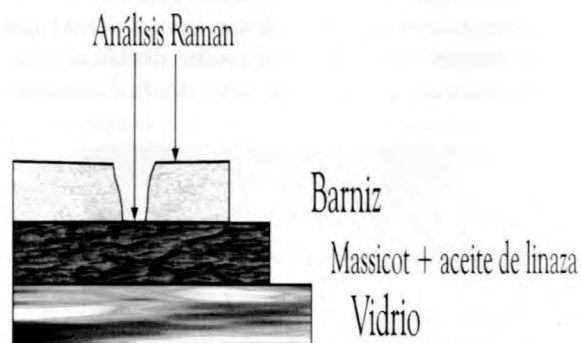


Figura 15. Esquema estratigráfico de la muestra tras ser pulsada. Las flechas indican las zonas donde se tomaron los espectros Raman.



Figura 16. Espectro superior: zona no pulsada de la muestra (tiempo de adquisición de 20 seg); espectro inferior: zona pulsada, barniz ablacionado (tiempo de adquisición de 30 seg).

Como se puede comprobar en la figura 16, no sólo el pigmento más aglutinante ha quedado intacto (misma posición de las bandas Raman) sino que además se ha reducido el nivel de fluorescencia del espectro debido a la eliminación de la capa de barniz, lo que se transforma en una mejora de la relación señal a ruido del espectro.

5.- CONCLUSIONES

La espectroscopía Raman ha demostrado ser una técnica analítica idónea para observar y monitorizar los procesos involucrados en la interacción de la luz UV pulsada y los materiales artísticos. Ello es debido a la no destructividad y gran especificidad que presenta el análisis Raman y a la accesibilidad que ofrece la fibra óptica.

La combinación del láser pulsado Polaris III, de New Wave Research Inc., más óptica no lineal, presenta unas excelentes prestaciones en cuanto a manejabilidad, flexibilidad, elección de rango óptico y energía suficiente, que permiten llevar a cabo una fotoablación no térmica de forma totalmente controlada.

Por primera vez en una universidad española se ha confirmado la efectividad de los pulsos UV en la eliminación de barnices superficiales. El umbral de fotoablación del barniz utilizado se midió entorno a una energía por pulso de 7 mJ, lo que equivale a una fluencia de 84,44 mJ/cm², para una longitud de onda de 266 nm y trabajando a una distancia de 4 cm entre la muestra y la salida del Polaris III.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo se enmarca dentro del proyecto de investigación "Aplicaciones del Láser a la Investigación Analítica Global de Obras de Arte (ALIAGO)", ref. TIC-2000-1045 (CICYT)

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] S. Ruiz-Moreno, J.M. Yúfera, M.J. Manzaneda, M.J. Soneira, P. Morillo, T. Jawhari, "La Ciencia al Servicio del Arte. La Espectroscopía Raman Aplicada a la Identificación de Pigmentos", *Mundo Electrónico*, 265, (1996)
- [2] S. Ruiz-Moreno, C. Sandalinas, R. Pérez, A. Gabaldón, M.J. Soneira, "Raman Laser Fibre Optic Strategy for Non-destructive Pigment Analysis. Identification of a New Yellow Pigment (Pb,Sn,Sb) of the Italian XVII Century", *Journal of Cultural Heritage*, (pendiente de publicación)
- [3] B.J. Garrison, R. Srinivasan, "Ablative Photodecomposition of Polymers", *J. Vac. Sci. Technol*, A 3, (1985)
- [4] S. Küper, J. Brannon, K. Brannon, "Threshold Behavior in Polyimide Photoablation: Single-Shot Rate Measurements and Surface-Temperature Modeling", *Appl. Phys A*, 56, (1993)
- [5] <http://www.new-wave.com/products/polaris.html>
- [6] PFC de Alejandro López-Gil Serra (enero 2003), ETSETB, UPC
- [7] S. Ruiz-Moreno, A. Gabaldón, A. López-Gil, M.J. Soneira, "Signal to Noise Improvement in Raman Spectra with Pulsed UV Laser", *Applied Spectroscopy*, (pendiente de aceptación).

AUTOR



Alejandro López-Gil Serra es Ingeniero Técnico Superior de Telecomunicación y doctorando del departamento de Teoría de la Señal y Comunicaciones de la Universidad Politécnica de Catalunya.