

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

FACULTAD DE BELLAS ARTES

Departamento de Conservación y Restauración de Bienes Culturales

LA PRÁCTICA DE LA LIMPIEZA CON LÁSER EN MATERIALES METÁLICOS

HIERRO - COBRE - PLATA

TRABAJO FINAL DE MÁSTER

MARIA INÊS FOLGADO MARTINS

Bajo orientación de
MARIA TERESA DOMÉNECH CARBÓ

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

FACULTAD DE BELLAS ARTES

Departamento de Conservación y Restauración de Bienes Culturales

LA PRÁCTICA DE LA LIMPIEZA CON LÁSER EN MATERIALES METÁLICOS

HIERRO - COBRE - PLATA

TRABAJO FINAL DE MÁSTER

MARIA INÊS FOLGADO MARTINS

Bajo orientación de
MARIA TERESA DOMÉNECH CARBÓ

Valencia

2012

R E S U M E N

La constante y rápida evolución de las técnicas de limpieza de objetos con valor simbólico y de representación social-cultural-histórica-artística ha desembocado en una enorme variedad de posibles metodologías prácticas de limpieza. Sin embargo, una gran parte de las mismas suele ser, por defecto, un tanto invasivas, dejando con frecuencia huellas en los objetos. En este contexto cabe señalar la aplicación del láser en la Conservación y Restauración de Bienes Culturales, especialmente en el área de los metales. No obstante, a pesar de que la investigación ya lleva algunos años, es un tema todavía polémico y que suscita debate en el área, lo que ha motivado la elección del presente tema de investigación. Se centra la presente memoria en la recopilación de datos relativos a opciones de trabajo en el campo de los materiales metálicos, en función del tipo de metal y de la patología del objeto. Más que un estudio bibliográfico se pretende hacer un análisis en profundidad acerca de la problemática y de las condiciones prácticas de trabajo en limpieza a láser.

Factores ajenos imposibilitaron llevar a cabo experimentos prácticos de limpieza con láser y comprobar experimentalmente el estudio teórico. Sin embargo, se han efectuado análisis químicos pertinentes en una escoria arqueológica, utilizada como caso de estudio, de modo que se ha establecido el adecuado diagnóstico y caracterización que precede a cualquier intervención de limpieza, y en base a ese estudio preliminar se han definido experimentalmente los parámetros y condiciones a aplicar al caso de estudio.

A B S T R A C T

The constant and rapid evolution of the cleaning techniques of artifacts with symbolic value and with artistic, historic, cultural and social representation has led to a large variety of possible practical cleaning practices. However, a big amount of these practices have proven to be, by defect rather invasive, leaving traces on the objects. Hence, in the present context it seems rather relevant to mention the use of the laser technique in the Conservation and Restoration of Cultural Heritage artifacts, mainly the metallic types. Although investigation in this area of study has been ongoing for some years now, this is yet a polemical and debated matter, and for this reason we believe it in the great pertinence on the choice of the present study. The focus of this investigation lays on the recollection of data on the matter of work settings, in the ground of metallic material, depending on the type of metal and alteration products. More than bibliographic study we aim at accomplish a deep analysis on this subject as well as on the actual working conditions in laser cleaning technique.

Several factors made impossible to carry out practical laser cleaning experiments and thus verify the theoretical investigation. However, we have chosen a piece of archeological slag for the purpose of theoretical study case. Important chemical analyses were performed on the slag in order to establish the adequate diagnosis and characterization that precedes any cleaning intervention. Based on those previous analyses it became possible to establish experimental parameters and conditions in order to perform a laser cleaning.

RESUM

La constant i ràpida evolució de les tècniques de neteja d'objectes amb valor simbòlic i de representació social-cultural-històrica-artística ha desembocat en una enorme varietat de possibles metodologies pràctiques de neteja. No obstant, una gran part de les mateixes són, per defecte, un tant invasives, deixant amb freqüència petjades en els objectes. En este context cap senyalar l'aplicació del làser en la Conservació i Restauració de Bens Culturals, especialment en l'àrea dels metalls. No obstant, a pesar de que l'investigació ja porta alguns anys, és un tema encara polèmic i que suscita debat en l'àrea, a que ha motivat l'elecció del present tema d'investigació. El present estudi es centra en la recopilació de senyes relatives a opcions de treball en el camp dels materials metalls, en funció del tipus de metall i de la patologia de l'objecte. Més que un estudi bibliogràfic es pretén fer un treball d'anàlisi en profunditat al voltant de la problemàtica i de les condicions pràctiques de treball en neteja amb làser.

Factors aliens impossibilitaren dur a terme experiments pràctics de neteja en làser i comprovar experimentalment l'estudi teòric. No obstant, s'han efectuat anàlisis químics pertinents en una escoria arqueològica, utilitzada com cas d'estudi, de mode que s'ha establert l'adequat diagnòstic i caracterització que precedeix a qualsevol intervenció de neteja, i en base a eixe estudi preliminar s'han definit experimentalment els paràmetres i les condicions a aplicar al cas d'estudi.

ÍNDICE

	Pag.
Motivación	8
Objetivos	9
Capítulo 1. INTRODUCCIÓN A LA TÉCNICA DE LIMPIEZA CON LASER	
1.1. Breve descripción de los fundamentos teóricos y mecanismo de actuación	
1.1.1. Principios básicos de comprensión al funcionamiento del láser	10
1.1.2. El aparato láser	11
1.1.2.1. Principales componentes	11
1.1.2.2. Tipos de láser en la Conservación y Restauración de metales	14
1.1.2. Parámetros del láser	17
1.1.3. Procesos de ablación/limpieza	20
1.2. El láser en la Conservación y Restauración de materiales metálicos – breve revisión histórica y estado de la cuestión	24
1.3. ¿Por qué el laser? Ventajas e inconvenientes	26
1.4. Técnicas auxiliares de examen y análisis	27
1.4.1. Espectroscopia de Disociación Inducida por Láser (LIBS)	27
1.4.2. Espectroscopia de Fluorescencia (LIF)	29
1.4.3. Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)	29
1.4.4. Microscópio Electrónico de Barrido (SEM)	31
Capítulo 2. PARTE EXPERIMENTAL	
2.1. La práctica de la limpieza con laser de metales de valor patrimonial	
2.1.1. Breve descripción y características de los principales metales	32
2.1.1.1. Hierro	32
2.1.1.2. Cobre	34
2.1.1.3. Plata	35
2.1.2. Revisión de las condiciones operativas del láser	37
2.1.2.1. Tipo de láser	37
2.1.2.2. Longitud de onda	41
2.1.2.3. Fluencia	44
2.1.2.4. Duración de pulso	47

2.1.2.5. Conclusiones de la revisión bibliográfica	51
2.2. Propuesta de limpieza con laser en caso práctico – escoria arqueológica	
2.2.1. Contextualización y descripción de la escoria	52
2.2.1.1. Procedencia	52
2.2.1.2. La escoria	52
2.2.2. Caracterización del material	
2.2.2.1. Microscopía Óptica (MO)	55
2.2.2.2. Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)	57
2.2.3. Optimización de aspectos de la limpieza con láser	64
2.2.4. Condiciones operativas experimentales del láser para el caso de la escoria	66
2.2.4.1. Base teórica	67
2.2.4.2. Condiciones operativas y justificación teórica	67
Conclusiones	69
Diagrama de flujo	70
Bibliografía	71
Agradecimientos	77

MOTIVACIÓN

La constante y rápida evolución de las técnicas de limpieza de objetos con valor simbólico y de representación social-cultural-histórico-artístico ha desembocado en una enorme variedad de posibles metodologías prácticas. Sin embargo, una gran parte de las mismas suelen ser, por defecto, un tanto invasivas, dejando con frecuencia huellas en los objetos. Todo ello hace que la elección del tratamiento de limpieza del objeto sean en muchas ocasiones, compleja. En este contexto cabe señalar que la aplicación del láser en la Conservación y Restauración de materiales pétreos comienza en los años 70 y desde entonces su campo de aplicación se viene ampliando a otras áreas de estudio. En todo caso, éste es un tema todavía polémico y que suscita debate en el área.

Esta situación es la que me ha motivado a escoger el presente tema de investigación, el cual se centra en la recopilación de datos relativos a opciones de trabajo en el campo de los materiales metálicos, en función del tipo de metal y de la patología del objeto. Más allá del estudio bibliométrico se pretende hacer un trabajo de análisis en profundidad acerca de la problemática y de las condiciones prácticas de trabajo en limpieza a láser. Los resultados obtenidos entendemos que pueden, además, ser una herramienta de gran ayuda a la hora de elegir una metodología de limpieza con láser, ya que la información recogida y el protocolo de elección de condiciones experimentales son sustentados por la experiencia acumulada por un gran número de investigadores a nivel internacional a lo largo de varias décadas. No se pretende profundizar el tema del láser en el sentido de ir muy en detalle sobre los fundamentos físicos y cuánticos de la técnica. El entendimiento del funcionamiento del láser estará limitado a su aplicación concreta en el campo de la Conservación y Restauración, especialmente en el área de materiales metálicos.

La investigación llevada a cabo se divide en dos apartados fundamentales. En la **primera parte** se ha hecho una revisión bibliográfica que ha abarcado los trabajos de los últimos años de cada metal abordado en esta memoria. La búsqueda se ha centrado en analizar las condiciones de trabajo específicas usadas en cada caso para efectuar una sistematización y comparación. Concretamente, se intentó aclarar cuestiones como: qué tipo de laser y en qué condiciones y parámetros se aplican, dependiendo de qué material y de su estado de conservación; o qué factores influyen a la hora de elegir.

En una **segunda parte** se han aplicado esas condiciones y metodologías de intervención en un objeto escogido como supuesto práctico. Factores ajenos imposibilitaran llevar a cabo experimentos prácticos de limpieza con láser y comprobar experimentalmente el estudio teórico. Sin embargo, se han efectuado análisis químicos pertinentes para establecer el adecuado diagnóstico y caracterización que precede a una intervención de limpieza. En seguida, basándonos en ese estudio preliminar se han definido los parámetros y condiciones a aplicar al caso. Todo ello ha permitido evaluar la eficacia de los diagramas de flujo desarrollados con el presente Trabajo final de Máster.

OBJETIVOS

- Revisar y recopilar los métodos de limpieza con laser en objetos de interés patrimonial de tipo metálico, que se han propuesto en el pasado reciente.
- Sistematizar condiciones operativas *versus* características intrínsecas del objeto.
- Establecer un diagrama de flujo para cada material estudiado que permita evaluar, en un primer momento, condiciones de trabajo más idóneas en cada caso.

CAPITULO 1.

INTRODUCCIÓN A LA TÉCNICA DE LIMPIEZA CON LÁSER

1.1. Breve descripción de los fundamentos teóricos y mecanismos de actuación

1.1.1. Principios básicos de comprensión al funcionamiento del láser

Para entender los principios básicos del funcionamiento del láser, dejemos un momento la Conservación y Restauración y adentremos el contexto en de la Física. LASER, del inglés *Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*, significa en español *amplificación de luz por emisión estimulada de radiación* (ALEER). Esta amplificación lumínica es un fenómeno físico que consiste en las transferencias energéticas entre átomos (o moléculas). La luz láser es el resultado de la excitación inducida de átomos, que en el intento de volver a su estado fundamental o estacionario libertan fotones con unas características específicas y propias (figura 1.1). El fenómeno se realiza en un sistema cerrado y controlado (medio activo), que va a dictar las características del haz originado. Se podría, así, resumir qué es láser diciendo que es un aparato que permite controlar el modo el cual los átomos excitados libertan los fotones, su el intento por volver a su estado fundamental.

El fenómeno de excitación, absorción y emisión por inducción de radiación es del conocimiento de los expertos desde los inicios del siglo XX, por estudios de Max Planck y Albert Einstein, y por la consolidación de los fundamentos teóricos, por parte de Einstein, cerca del año 1916. Un átomo se dice excitado cuando uno o más de sus electrones están en una órbita de energía (capa de valencia) más arriba del de estado normal (fundamental o estacionario), lo que puede pasar de forma espontánea o induciendo el proceso de excitación. De este modo tenemos que en un sistema cerrado, donde hay una cantidad átomos excitados (E_2) -absorción-, si se hace incidir una fuente de radiación, los fotones incididos en el medio van a ser absorbidos por los átomos excitados, resultando en la emisión de fotones, y así volviendo los átomos excitados a su estado no excitado (E_1). El fotón se origina a partir de la variación de energía de un átomo al pasar del estado excitado a su estado fundamental ($E_2 \rightarrow E_1$).¹ Estos fotones emitidos van a tener

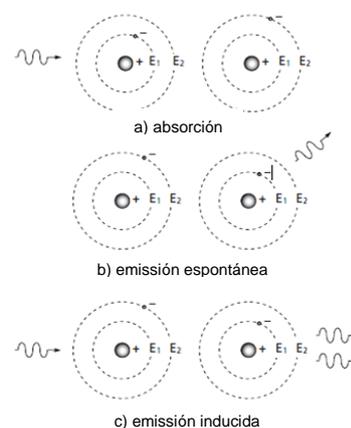


Fig. 1.1. Esquema de los fenómenos de a) absorción, b) emisión espontánea y c) emisión inducida.²

¹ STEEN, W. M., et al., *Laser Material Processing*, p.11

² "Introduction to Laser Technology", *Laser Cleaning – CVI Melles Griot 2009 Technical Guide* p. 10.

las mismas características que los fotones originales, esto es, misma energía, dirección y la misma fase de oscilación (o vibración). Significa el último que los átomos están todos en la misma fase de la vibración, lo que junto con la misma dirección y misma energía resulta en que el láser emita en solo un longitud de onda. Tenemos, entonces, que la energía de transición ente los estados E_1 y E_2 resulta en fenómenos de emisión (espontánea o simulada) o absorción de un fotón a la vez,^{3 4} y cuya frecuencia ν_0 se puede describir con la siguiente expresión matemática (1.1):

$$\nu_0 = \frac{(E_2 - E_1)}{h} \quad (1.1)$$

Donde h es la constante de Planck (de la ley de emisión de radiación espontánea e inducida). Esto se puede simplificar en (1.2) y (1.3):

$$\nu_0 h = (E_2 - E_1) \quad (1.2)$$

$$E = \nu_0 h \quad (1.3)$$

Sin embargo, el verdadero potencial de la interacción del láser con el material asienta en el facto de que este absorba fotones (luz) de una dada energía, cuya cantidad es característica de una dada longitud de onda.⁵ En este caso, la energía se puede expresar por las expresiones (1.4) y (1.5):

$$E = h \left(\frac{c}{\lambda} \right) \quad (1.4)$$

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (1.5)$$

donde h es una vez más la constante de Planck y c la constante de velocidad de la luz. A su vez, la capacidad de cada material de absorber la energía (absorbancia) de una dada longitud de onda dependerá de su composición química, y también de la intensidad luminosa, ángulo de incidencia y características de la superficie.

1.1.2. El aparato láser

1.1.2.1. Principales componentes

Ahora bien, para que se produzca el LÁSER, los principales componentes del aparato son:

- Medio activo: el medio activo o de amplificación es el “espacio” donde ocurre la amplificación de la luz. Es un medio formado por un material que puede ser solido, líquido, gas o plasma⁶ y

³ STEEN, W. M., *et al.*, op. cit, p. 14.

⁴ OSVALDO, S., *et al.*, “Lasers and Coherent Light Sources”, p. 643

⁵ SCHREINER, M., *et al.*, (eds.), *Handbook on the Use of Conservation and Conservation Science*, p. 1.1.2 [consulta en: 7.06.2012]

⁶ STEEN, W. M., *et al.*, op. cit., p. 12

cuyas características (pureza, dimensión, concentración, etc.) son controladas. Es también homogéneo, permitiendo que las ondas se propaguen a una velocidad constante.

- Láseres de **tipo sólido** tienen como medio activo un cristal dieléctrico aislante o de vidrio amorfo de tierra rara, dopados con un mineral también de tierra rara, como el caso del láser Nd:YAG. El bombeo suele ser óptico, por lámparas u otros láseres.⁷
- Los láseres de tipo sólido poseen la capacidad y ventaja de conseguir estados de excitación relativamente largos, lo que permite una mayor acumulación de energía en comparación con los láseres de gas, permitiendo, de este modo, actuar en el régimen Q-switch, lo que posibilita la emisión de pulsos cortos y muy energéticos.⁸
- En oposición, los **láseres de gas** utilizan como medio activo gases puros o mezclados, activados por descargas eléctricas, como es el caso del láser CO₂ y del láser Excimer.

Porque la excitación de los átomos es artificial en el caso del sistema láser, es necesaria una fuente constante de energía que produzca el fenómeno de excitación (*figura 1.2*). A esta fuente se denomina fuente externa o *fuentes generadora*.

- Fuente generadora: o también *bombeo*, es la fuente externa de energía que induce la excitación del medio activo, o sea, que induce los átomos al estado excitado. El aporte de energía puede ser por medio eléctrico (corriente eléctrica, descargas de electrones), óptico (como *tubos flash*) o otro láser. La intensidad de salida del haz es proporcional a la intensidad de la energía de bombeo. De este modo, una forma de controlar su intensidad es manipulando este componente.

Estos dos componentes son los que van a influir sobre la *inversión de población*. Para que la emisión inducida pueda pasar, tiene que haber un mayor número de átomos en estado excitado en el medio activo que en estado no excitado. De otro modo, el fenómeno de absorción sería predominante sobre el fenómeno de ampliación y no habría la emisión de luz láser. A esto fenómeno físico se denomina inversión de población.⁹

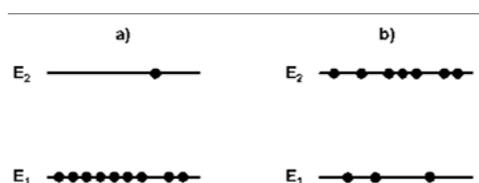


Fig. 1.2. Esquema de un estado de baja energía a), donde la mayoría de los átomos están en su estado fundamental, e un estado de energía alta o de inversión de población b), con más átomos en estado excitado.¹⁰

⁷ SCHREINER, M., *et al.*, (eds.), op. cit., p. 1.1.4 [consulta en: 23.05.2012]

⁸ STEEN, W. M., *et al.*, op. cit., p. 41

⁹ *Ibidem.*, p. 16

¹⁰ SCHREINER, M., *et al.*, (eds.), op. cit., p. 1.1.1. [consulta en: 23.06.2012]

- **Resonador óptico:** también llamado de *cavidad óptica*, es un elemento clave en la formación del láser. Dentro del resonador es donde está el medio activo y donde se da la amplificación de luz por emisión de radiación. Se compone, mínimamente, de dos espejos, uno en cada extremo, que hacen que la luz generada en el medio activo se quede detenida, reflejándose sucesivamente, y causando la amplificación (*figura 1.3*). Uno de los espejos es totalmente reflector y el otro es semitransparente, así que, en cada uno de los rebotes una fracción sale en forma de haz por el espejo semitransparente y la otra vuelve atrás, dando continuidad al proceso. La distancia entre los espejos es lo que va a definir la longitud de onda, o la *frecuencia de oscilación* y lo que se denomina *armónico*.

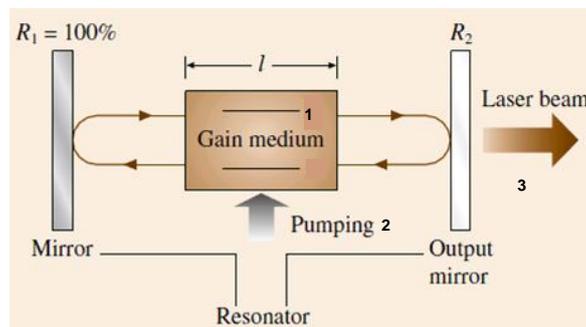


Fig. 1.3. Esquema simple de un resonador óptico del láser. 1. Medio activo; 2. Fuente generadora; R_1 . Espejo totalmente reflector; R_2 . Espejo semi-reflector de salida; 3. Salida de haz láser; l . longitud del medio activo.¹¹

La cavidad resonadora es también lo que va a dar a la luz sus principales características: ser monocromática, intensa, dirigida y coherente.^{12 13}

- **Monocromática:** la condición de la radiación resulta del medio activo y del resonador, haciendo con que emita solo en una frecuencia de onda. Esto resulta que la luz láser emita en una sola longitud de onda, siendo, por eso, monocromática ($k\lambda$).
- **Dirigida:** todos los fotones de la radiación están paralelos y dirigidos en la misma dirección.
- **Coherente:** los fotones están todos en la misma fase espacial y temporal, es decir, que al pasar el espejo de salida los fotones están todos en “sintonía” perfecta de tiempo de vibración y desplazamiento espacial.
- **Intensa:** o sea que la luz es muy energética por el fenómeno de inversión de población y el elevado número de átomos o molécula excitadas.

Hay dos tipos principales de resonadores: el estable y el inestable. El estable produce un solo haz de luz, convergente en el centro del espejo de salida; el segundo producirá un haz menos convergido y difundido por los bordes del espejo de salida.¹⁴ En la *figura 1.4* están ejemplificados un resonador estable y otro inestable.

¹¹ OSVALDO, S., *et al.*, op. cit., p 643

¹² STEEN, W. M., *et al.* op. cit., p. 13

¹³ SCHREINER, M., *et al.*, (eds.), op. cit., p 1.1.4 [consulta en: 15.05.2012]

¹⁴ STEEN, W. M., *et al.* op. cit., p. 25

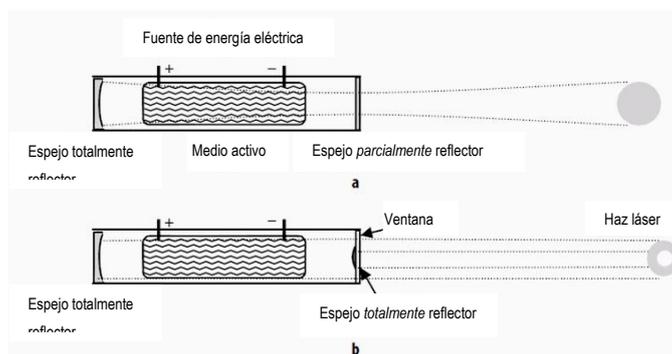


Fig. 1.4. Esquema de dos resonadores ópticos, donde a) es un resonador estable y b) es un resonador inestable.¹⁵

El haz láser se puede conducir de distintos modos: por acoplamiento directo, por brazo acoplado o por fibra óptica de cuarzo.

1.1.2.2. Tipos de láser en la Conservación y Restauración de metales

Se hará la descripción de los tipos de láser más utilizados, con base en la presente revisión bibliográfica, los cuales son: el láser Nd:YAG en su longitud de onda fundamental y sus tres armónicos ($\lambda=1064, 532, 355$ y 266 nm), el láser CO₂, emitiendo en una sola longitud de onda y el láser Excimer, dependiendo la longitud del mineral de dopaje usado (KrF a 248 nm y XeCl a 308 nm). La *figura 1.5* sitúa éstos en el espectro electromagnético y se los señala con estrellitas rojas.

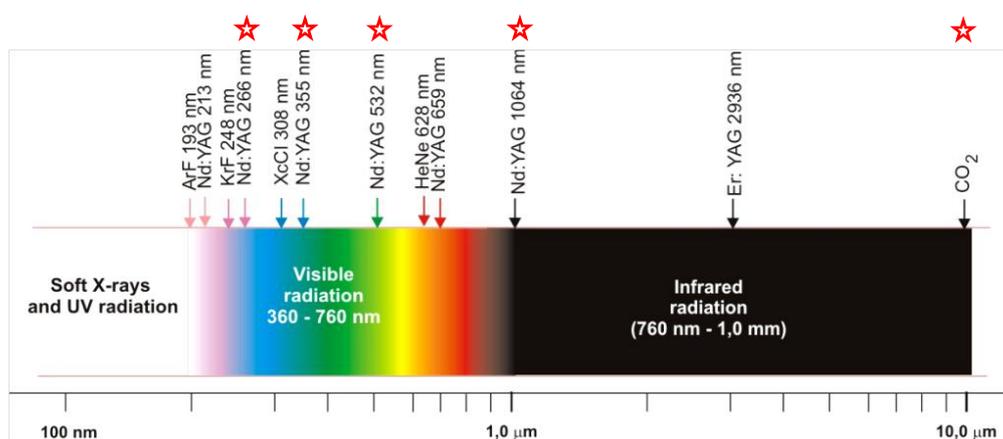


Fig. 1.5. Láseres más comunes en la Restauración y su localización en el rango del espectro de la radiación electromagnética. Señalados con una estrella están los láseres estudiados en esta memoria.¹⁶

¹⁵ STEEN, W. M., *et al.*, op. cit., p. 25

¹⁶ MARKZAC, J., *et al.*, "Characterization of Laser Cleaning of Artorks", p.6512

Láser Nd:YAG

El nombre significa *neodymium-doped yttrium aluminium garnet*, del inglés, con símbolo químico $\text{Nd:Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, que significa a la letra “*dopados con neodimio y el granate de itrio y aluminio*”. Es un sistema láser que genera y produce la ampliación de la radiación en medio sólido, dopando con neodimio a cristales de óxido aluminio e itrio con estructura de granate -un mineral silicatado- (*figura 1.6*). Sustituyendo 1% del itrio por átomos de neodimio (dopaje), el sistema pasará a poseer iones Nd^{+3} . Estos iones introducen las modificaciones que resultarán en que la radiación generada emita en el infrarrojo cercano, a 1064 nm.¹⁷ Utilizando módulos adicionales para la conversión de frecuencia en cristales no lineales se consigue también el segundo, tercero y cuarto armónico, a 532 nm, 355 nm y 266 nm.



Fig. 1.6. Imágenes del cristal de granate de itrio y aluminio a) y del mineral neodimio b)^{18 19}

Los láseres Nd:YAG necesitan de un sistema de refrigeración alrededor del cristal amplificador, una vez que calientan mucho en el proceso. El enfriamiento se consigue normalmente aplicando agua desionizada alrededor de la barra de YAG y de la lámpara. En general, los láseres suelen emitir en onda continuada (*free running* o *continuous wave*), con una duración de pulso en el rango de los milisegundos; o en el otro extremo en emisión pulsada, con duración de pulso en el rango de los pocos nanosegundo. Esto es posible por el acoplamiento de un sistema de atenuación de la emisión en el interior del resonador óptico del láser. Cuando el atenuador está actuando, la luz que sale del medio activo queda retenida en el atenuador y la radiación no es emitida. El Q-switch es un material que absorbe la energía hasta un umbral de saturación, momento en el cual emite una haz de luz altamente energético. El material puede ser un cristal iónico dopado como Cr: YAG, usado como Q-switch del Nd:YAG. En la *figura 1.7* vemos un esquema de un resonador óptico de un láser de rubí, pero se pretende ejemplificar cómo funciona el mecanismo Q-switch.

¹⁷ FISHBURN, J. M., et al., op. cit., p. 41

¹⁸ WebElements: the periodic table on the web <http://www.webelements.com/neodymium/pictures.html> [consulta en: 5.7.2012]

¹⁹ Surface.Net <http://www.surface.net.de/html/y3al5o12.html> [consulta en: 5.7.2012]

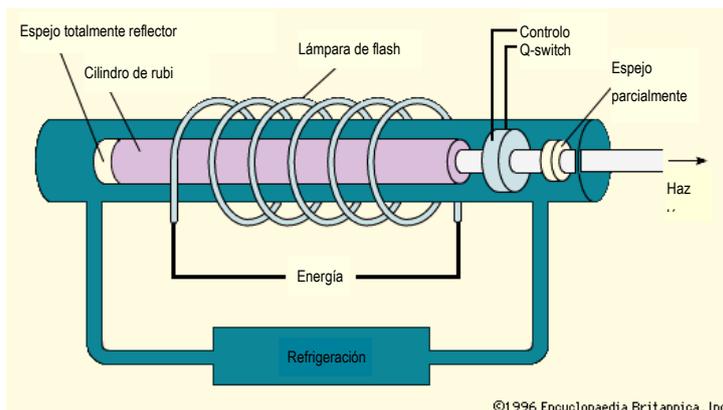


Fig. 1.7. Esquema de ejemplificación del sistema Q-switch en un láser de rubí.²⁰

Entre estos dos extremos han surgido variaciones de duración de pulso, adaptaciones de los dos principales modos de emisión de radiación, como se observa en la figura 1.8. Así, los regímenes intermedios son: *continuado de pulso corto (short free running)*; *quasi continuado de pulso corto (quasi continuous pulsed free running)*; el *continuado de pulso corto (short free running)*, y el *pulsado largo (long Q-switch)*.²¹

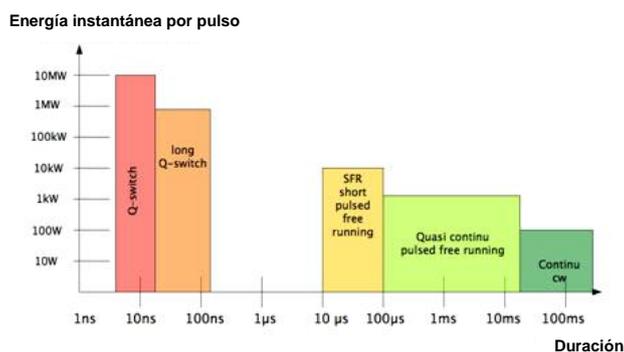


Fig. 1.8. Distintos regímenes de actuación del Nd:YAG, en función de la duración de pulso.²²

Láser CO₂

Se caracteriza por un medio activo compuesto de una mezcla gaseosa de helio, nitrógeno y dióxido de carbono, excitada por una descarga eléctrica, que transforma a esta mezcla de baja presión en plasma. Es decir, el medio activo del láser CO₂ es un plasma. Las principales características de este tipo de láser son la emisión en el infrarrojo medio en longitudes de onda alrededor de 10 μm y la emisión en modo continuado, con una potencia continua de la onda de

²⁰ Encyclopædia Britannica - Q-switch: using ruby laser
<http://www.britannica.com/EBchecked/topic/430370/optical-ceramics?overlay=true&assemblyId=2972>
[consulta en: 5.07.2012]

²¹ SCHREINER, M., *et al.*, *op.cit.*, p. 2.1.3 [consulta en: 15.05.2012]

²² BRODARD, V., "Le laser comme moyen de dégagement de produits de corrosion sur un objet archéologique : le cas de la dorure sur alliage cuivreux" [consulta en: 5.06.2012]

que va desde unos pocos vatios a más de 10 kW de alta potencia láser de CO₂ con el flujo de gas rápido.²³ Sin embargo, en este tipo de láser también es posible emitir en régimen pulsado, basándose en el sistema Q-switch, o en este caso también llamado de *TEA – Transverse Excited Atmospheric-pressure* (atmosfera de presión excitada transversalmente).²⁴

Láser Excimer (excímero)

El nombre es la junción de *excited dimer*, que son especies excitadas electrónicamente, como son algunos monómeros, dímeros o otros complejos y que solo existen en esta forma cuando están excitada. Los láseres Excimer se caracterizan por tiempos de radiación muy cortos, en el orden de los nanosegundos (entre los 10-20 ns). Hay diversas mezclas de gases para el sistema Excimer, pero en general se componen de gases haluros.²⁵ De este modo, el principio activo de este láser se basa en las cambios electrónicos de complejos como ArF, KrF, XeCl, resultado de la excitación de la mezcla gaseosa por descargas de alta tensión. Emiten en el rango de los ultravioleta, con longitudes de onda a 193 nm (ArF), 248 nm (KrF) y 308 nm (XeCl).

1.1.3. Parámetros del láser

En este apartado haremos referencia a los parámetros operativos del láser, que influyen a la hora de la limpieza. De todos modos, en esta memoria se tendrá en cuenta como los principales parámetros operativos la longitud de onda, fluencia (o densidad de energía) y duración de pulso.

Longitud de onda (nm o μm)

La fuente generadora de cada aparato láser definirá la longitud de onda emitida. Como comercialmente los láseres suelen emitir solo en una longitud de onda, ésta es en la mayoría de las veces el parámetro operativo base en función de los cuales se adecuarán los otros. Dependiendo de la longitud de onda, la radiación emitida será más o menos energética ($> \lambda \rightarrow < E$; $< \lambda \rightarrow > E$). Hay láseres que emiten en una sola longitud de onda, como es el caso del láser CO₂ ($\lambda=10600$ nm ó 1,06 μm). La unidad usada en esta memoria para caracterizar a la longitud de onda es el nanómetro o el micrómetro. Como se puede observar en la *figura 1.9* cada metal absorberá o reflejará más en diferentes rangos de longitud de onda, pero de modo general, la mayoría de los metales absorben poco en el infrarrojo lejano.

²³ OSVALDO, S., *et al.*, op.cit., p.673

²⁴ *Ibidem*, p. 692

²⁵ SCHREINER, M., *et al.*, op. cit., p. 1.1.4.1 [consulta en: 5.05.2012]

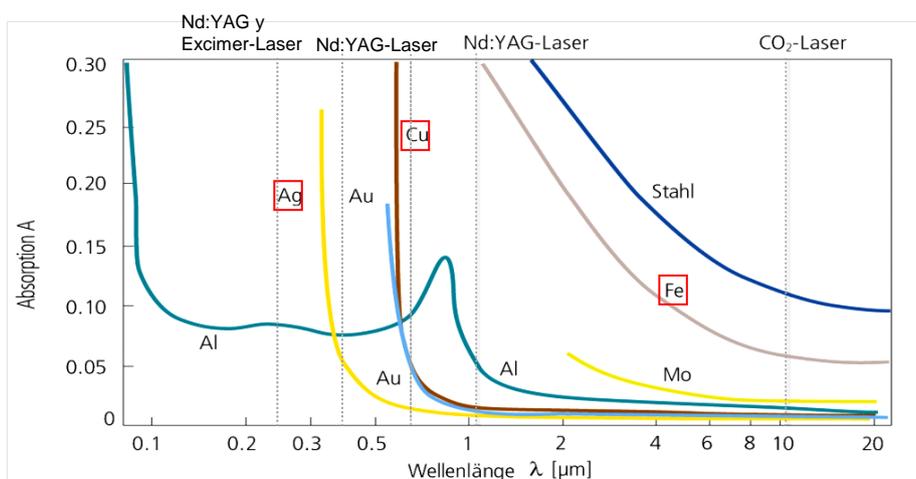


Fig. 1.9. Características de absorción de los diferentes metales en función de la longitud de onda.²⁶

Fluencia (densidad energética, J/cm²)

Se define como la energía por cada unidad de área (densidad energética por unidad de área) y se expresa para el efecto en Julios por centímetro cuadrado, (aunque hay casos donde también podrá venir en Watts por cm²). La fluencia no es fija y variará con la variación del tamaño del área de punto incidente y de la energía aplicada en el caso específico. No es un parámetro operativo directo, como es la longitud o la duración de pulso, ya que es la relación entre dos magnitudes.

Duración del pulso

Cada pulso tiene cierto un tiempo de duración, cuando no está emitiendo en modo continuado (*free running*). Ese tiempo de duración puede ser muy corto (rango de los nanosegundos o menos aún,²⁷ o hasta un duración de los milisegundos). Su acción tiene influencia directa en la limpieza (> Dpulso → < E, > calor propagado; < Dpulso → > E, < calor propagado). Los láseres Nd:YAG cambian el rango de duración de pulso al alternar el régimen (Q-switch, *long Q-switch*, *short free running*, *free running*).

Energía del pulso (J, mJ, eV o Wh)

Es la energía directamente aplicada en cada pulso, en Jules o miliJules. Puede también ser designada de potencia (electronvoltio, eV) o intensidad (vatio.hora, Wh), y aunque sean magnitudes distintas, todas sirven para describir la energía aplicada por cada pulso emitido. Es

²⁶ KOH, Y. S. (A) *Laser Cleaning as a Conservation Technique for Corroded Metal Artifacts*, p. 70

²⁷ BURMESTER, T., et al. *Femtosecond Laser Cleaning of Metallic Cultural Heritage and Antique Artworks*

la magnitud que va a condicionar la fluencia. La primera es la unidad fundamental del sistema métrico, y que tiene un carácter general; la segunda es indicativa de la energía de los fotones y electrones; la tercera expresa cómo se distribuye la energía en el tiempo.

Frecuencia (Hz)

Es la repetición de pulsos por segundo. Por ejemplo, una repetición del pulso de 2 Hz significa que se repite dos veces por segundo. Así, cuanto mayor es la frecuencia, menor es el tiempo de disipación de la energía del material, lo que resultará en un aumento pico de temperatura en el punto (*spot*) de incidencia.

Nº de pulsos

Es el número de veces que se aplican los pulsos con las características mencionadas (longitud de onda, duración de pulso, frecuencia y energía). Es un factor importante también y a tener especial consideración a la hora de intervenir.

Haz (forma, dimensión, distancia de salida)

Las características del haz dependen del resonador óptico, concretamente, del espejo de salida y de otros conceptos físicos y matemáticos, los cuales no se describirán aquí.^{28 29} Esto influirá en la forma (circular, cuadrangular, ovalados, de bordes lineares o difusos, etc.), y dimensión/área del punto (*spot*), la última, la cual podrá ser regulado también acercando o alejando la salida del haz de la superficie. El área se mide en cm^2 . Algunos ejemplos de forma en la *figura 1.10*.

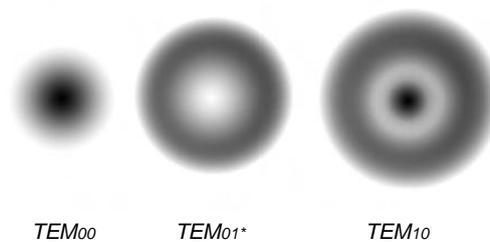


Fig. 3.10. Algunas formas circulares del haz láser (Low-order axisymmetric resonator modes)³⁰

Tiempo del tratamiento

Es el tiempo que tarda el proceso de limpieza, o sea, el tiempo mientras se hace incidir el haz láser con unas características específicas de los parámetros operativos descritos en este apartado. El tiempo de duración dependerá de cada caso y de las condiciones operativas elegidas, que podrá conllevar a tiempo más corto o más largo.

²⁸ STEEN, W. M., *et al.*, p. 99-101

²⁹ "Introduction to Laser Technology", *op.cit.*, p. 10.10

³⁰ *Ibidem*

Tratamiento en seco/mojado/atmósfera de gas

La introducción de un líquido (normalmente agua o alcohol) o de un gas (como el helio o argón³¹ o nitrógeno³²) -o más bien, una fase extra entre el objeto y el láser- en el sistema de limpieza puede conllevar a alteraciones en el modo de interacción del láser con la materia, acentuado o atenuando algunos fenómenos de acción, en comparación con una limpieza en “seco” (atmósfera normal, sin manipulación de fase entre la materia y el láser). La introducción de líquido parece ser más común que de un gas. Algunos autores refieren la aplicación de una capa fina sobre la superficie^{33 34 35 36}, mientras otros hablan de sumersión.³⁷

Mecanismo/fenómeno de limpieza

Está en un primer plano relacionado con las condiciones operativas de fluencia y duración de pulso, ya que dependiendo de sus valores resultarán en una acción mayoritariamente foto-termal o fotomecánica, o un compromiso entre ambas. Otros factores importantes son la repetición de pulsos y el tiempo de actuación.

1.1.4. Procesos de ablación/limpieza

Como hemos visto, el haz láser no es más que una onda lumínica, cuya principal interacción con la materia se hace por absorción-reflexión. Dependiendo de las características del sustrato y de los materiales a eliminar, el haz será absorbido o reflejado en mayor medida, caracterizando, de este modo, los procesos de limpieza. En condiciones ideales, el índice de absorción de la materia a eliminar será mayor que el del sustrato, resultando en un proceso de eliminación auto-controlado; o sea, la superficie del material a eliminar, irradiada a una determinada densidad de flujo de energía (o fluencia), absorberá la energía y se eliminará, mientras el sustrato nada o poco absorberá de esa energía y la reflejará. De este modo, después de eliminar las capas superficiales, el haz que llegue al sustrato no tendrá efecto y el proceso se detendrá -*vaporización selectiva*, según Asmus.³⁸ Los principales fenómenos de interacción del láser con la materia son foto-térmicos y fotomecánicos, aunque en la práctica hay varios mecanismos de actuación, que en ocasiones se combinan.

Fishburn, *et al.*³⁹ describen el proceso de remoción de material de la superficie de metales, basándose en tres principales mecanismos foto-térmicos; por *vaporización rápida*

³¹ DEGRIGNY, C., *et al.* “Laser Cleaning of Tarnished Silver and Copper Threads in Museum Textiles”, p. 153-154

³² KOH, Y., *et al.*, (B) *Surface Cleaning of Iron Artefacts by Lasers*, p.99

³³ KOH, Y., *et al.*, (C) “Cleaning of Corroded Iron Artefacts using Pulsed TEA CO₂- and Nd:YAG-Lasers”, p. 131

³⁴ BARRIO, J., *et al.* (A) “Estudio de los Análisis de Deterioro y Propuesta de Conservación y Restauración de Objetos de Hierro Recuperados del Fondo del Mar”, p.128

³⁵ SIATOU, A., *et al.* “A Comprehensive Study for the Laser Cleaning of Corrosion Layers due to Environmental Pollution for Metal Objects of Cultural Value: Preliminary Studies on Artificially Corroded Coupons”, p. 4

³⁶ DICKMANN, K., *et al.* *Archaeological Ironwork: Removal of Corrosion Layers by Nd:YAG-Laser*, p. 74

³⁷ CHAMÓN FERNÁNDEZ, *et al.*, (A) “El Láser De Ablación Como Herramienta de Limpieza en el Patrimonio Arqueológico”, p. 268.

³⁸ STEEN, W. M., *et al.* cit. p. 419, citado en.

³⁹ FISHBURN, J. M., *et al.*, “Study of the Fluence Dependent Interplay between Laser Induced Material Removal Mechanisms in Metals: Vaporization, Melt Displacement and Melt Ejection”, p. 5182

(*rapid evaporation*), por *desplazamiento de fundido (melt displacement)* o bien por *expulsión explosiva o volumétrica de fundido (explosive or volumetric melt expulsion)*. Concretamente, la radiación láser con duración de pulso en el rango de los nanosegundos incide en la materia y de aquí tenemos que si la energía absorbida está por encima del umbral de fusión, se va a formar una piscina de microfundido. Como consecuencia, a partir de este punto la eliminación de la materia podrá ocurrir de los tres modos referidos arriba, esquematizados en la *figura 1.11*:

- Vaporización rápida: por la fuerte intensidad de choque y súper calentamiento, la materia pasa de modo inmediato a estado gas ionizado (plasma)⁴⁰ y se elimina en forma de iones.
- Desplazamiento de fundido: el metal líquido es forzado a desplazarse a las regiones que rodean la zona de ablación por la presión inducida del haz incidente.
- Expulsión explosiva o volumétrica de fundido: el continuado calentamiento resulta en la eyección explosiva del fundido causada por alteraciones de fase, tal y como formación de burbujas de vapor en el baño de fundido sobrecalentado. Esas burbujas van aumentando de tamaño y acaban forzando la eyección de fundido en partículas expelidas. O sea, es la conversión de calor en energía cinéticas.⁴¹

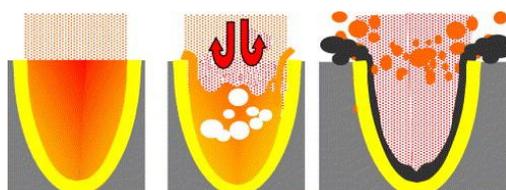


Fig. 1.11. Ilustración de los fenómenos de vaporización rápida (izq.), de desplazamiento de fundido (centro) y de expulsión explosiva o volumétrica de fundido (dcha).⁴²

Fernández, *et al.* han clasificado los fenómenos de ablación en función de la energía del láser, tal y como se resume en la *tabla 1.1*:

Tabla 1.1. Ablación en función de la energía

Energía	Fenómeno	Condiciones
Alta	Vaporización rápida y ionización	$E >$ umbral de vaporización
Media	<i>Spalliaton</i>	$E <$ umbral de vaporización
Baja	Tensiones de dilatación y contracción	$E <$ umbral de <i>spallation</i>

En la definición de *spallation*, los autores han juntado los fenómenos de desplazamiento de fundido y de expulsión explosiva o volumétrica de fundido previamente explicados, ejemplificado en la *figura 1.12*. Así, tenemos la vaporización rápida, el fenómeno de *spallation*

⁴⁰ CHAMÓN FERNÁNDEZ, *et al.*, (A), op. cit., p. 267.

⁴¹ *Ibidem.*

⁴² FISHBURN, J. M., *et al.*, op. cit., p. 5183

y los fenómenos fotomecánicos, éstos como resultado de mecanismos de dilatación y contracción de las zonas irradiadas o cercanas a estas, o debido a ondas acústicas de choque.⁴³

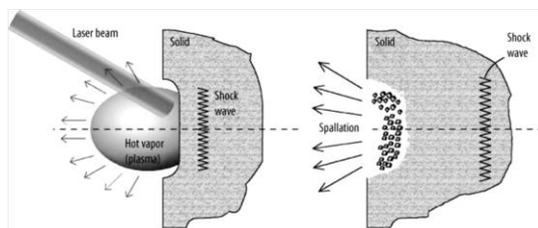


Fig. 1.12. Esquema del fenómeno de spallation como resultado de ondas de choque por incidencia de pulso altamente energético.⁴⁴

Steen y Mazumder⁴⁵ agrupan los procesos de ablación en tres grupos principales, indicados en la *tabla 1.2*:

Tabla 1.2. Principales procesos de ablación

Proceso	Fenómeno/mecanismo
Evaporación	Vaporización selectiva, ablación
Impacto	<i>Spallation</i> , vaporización rápida, limpieza en seco y por vía húmeda, y limpieza por choque
Vibración	Limpieza angular (ángulo < 90°); calentamiento temporario superficial

Volvemos a referir que es importante tener en cuenta que muchos de los fenómenos tienen lugar al mismo tiempo o en un mismo instante, aunque no sea forzoso que ocurran simultáneamente. En realidad, la calificación hecha por estos dos autores es meramente cualitativa, ya que algunos de los procesos descritos son fenómenos de interacción directa de la radiación y otros son modos de llevar a cabo la limpieza. Por ejemplo, la limpieza en seco o por vía húmeda no es un fenómeno, es más bien un método o parámetro de la limpieza, que condicionará los fenómenos de ablación. Dicho de otro modo, si sabemos qué tipo de fenómenos ocurre en cada tipo de limpieza, podremos condicionar la elección de estos parámetros, de acuerdo con el tipo de fenómeno que queremos que prevalezcan.

Steen y Mazumder mencionan también al trabajo de Asmus⁴⁶ en el estudio del efecto de la limpieza húmeda y de cómo él ha observado el aumento de eficacia de la absorción de la radiación láser por parte de los objetos que habían sido cubiertos con una fina película de líquido -en este caso, agua- a la hora de limpiar. El líquido, lo que hace es interponerse entre

⁴³ CHAMÓN FERNÁNDEZ, *et al.*, (A) op. cit., p. 267

⁴⁴ STEEN, W. M., *et al.*, op. cit., p. 424

⁴⁵ *Ibidem*, p. 419

⁴⁶ *Ibidem*, p. 439, citado en.

la partícula y el sustrato, aflojando su interacción y facilitando la interacción y la absorción de radiación. Lo mismo ocurre con la limpieza angular. Al disminuir el ángulo a menos de 90°, el punto de unión material-sustrato se queda más accesible a la radiación láser (figura 1.13).⁴⁷

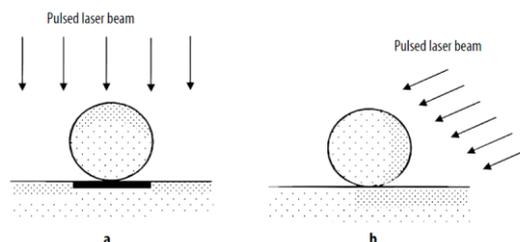


Fig. 1.13. Esquema de los principios de actuación de la limpieza angular.⁴⁸

Para que la limpieza sea eficaz, la radiación emitida tiene que ser capaz de remover y eliminar el material exógeno. Es un hecho, pero para que se logre tal objetivo hay que tener presente que cada objeto tiene sus especificidades, tanto estructurales, como al nivel del material a eliminar, que hay que estudiar e investigar en profundidad antes de intervenir, tal como en cualquier otra intervención de Restauración. En seguida se resumen las principales características a tener en cuenta a la hora de elegir unas condiciones operativas del láser óptimas (tabla 1.3):

Tabla 1.3. Principales características de los materias (sustrato metálico) a tener en cuenta a la hora de intervenir y elegir los parámetros

Tipo	Hierro Cobre (y bronce) Plata Plomo
Propiedades	Físicas, químicas, temperatura de fusión, color, conductividad térmica, densidad, capacidad calorífica
Productos de alteración	Óxidos, carbonatos, cloruros, silicatos, sulfatos, sulfuros
	Incrustaciones Concreciones
	Orgánicas; inorgánicas

De un modo general, cada tipo de material tiene un nivel o umbral a partir del cual la irradiación láser produce efecto. Hablamos de material de soporte (metal) y del material a eliminar (concreciones, productos de oxidación, etc). A este umbral se le llama *umbral de daño/alteración (damage/alteration treshold)*, aunque se haga una distinción entre el umbral de daño (del soporte) y el *umbral de ablación (ablation treshold)* referente al material a eliminar. El éxito de la limpieza será mayor cuánto más información se poseer sobre estos materiales y sobre el sustrato, bien como sus umbrales. Lo ideal será que el umbral de ablación esté por

⁴⁷ STEEN, W. M., *et al.*, op. cit., p. 433

⁴⁸ *Ibíd.*, p. 434.

debajo del umbral de daño del sustrato -de este modo se logra la eliminación con unos valores de energía y fenómenos de ablación seguros para la pieza-, pero no siempre es así y aquí está la gran problemática de la limpieza con láser. En la *tabla 1.4* se puede consultar un ejemplo cualitativo de efectos de en el material por encima del umbral de ablación y de alteración.⁴⁹

Tabla 1.4. Ejemplo cualitativo de lo que puede pasar en los materiales metálicos en función de su estado de conservación y de los umbrales de ablación y de alteración en hierro y cobre

Superficie metálica	Superficie sin corrosión	Superficie cubierta con suciedades, tintas o otros recubrimientos
Definición de umbral		
De alteración	Cambios graduales de color y de textura	Cambios graduales en el color
De ablación	Cambios graduales de material del soporte	Cambios de pérdida del material en la superficie

1.2. El láser en la Conservación y Restauración de Bienes Culturales metálicos – breve revisión histórica y estado de la cuestión

Apunte histórico

El primer concepto de amplificación de radiación se ha inventado en principios de los años 50 del siglo XX, por Charles Towns, llamado de *MASER – Microwave Amplificación by Stimulated Emission of Radiation*, pero no tuvo mucho suceso y no se difundió el concepto. Solo algunos años más tarde que Towns, junto Arthur Schawlowand consiguieran el primer *LASER* al final de la misma década, con emisión de longitud de onda en el rango del infrarrojo.

Desde aquel momento que el láser ha ganado cada vez más importancia y un destaque cada vez mayor por su amplitud de aplicación en muchas áreas de la vida cotidiana (*scanners* de códigos de barras, impresoras a láser, los lectores DVDs, etc.) y del mundo industrial (en la soldadura y corte de metales, etc.).⁵⁰ Sin embargo, para empezar la historia de la aplicación del láser en el campo de la Conservación y Restauración de Bienes Culturales hay que irse al inicio de los años 70 del siglo XX, época en la cual John Asmus ha logrado la primera intervención con láser en la limpieza de la fachada de mármol de la Catedral de San Marcos, Venecia⁵¹ y incluso al final de la década publica sus primeros estudios de limpieza de incrustaciones calcáreas en plomo.⁵² En la década de 90 hay algunos estudios puntuales y surge en 1998, por autoría de Cooper *Laser Cleaning in Conservation – an Introduction*, de espectro general, donde dedica un capítulo sobre la limpieza de metales.⁵³ Sin embargo, no es hasta el inicio de 2001 que se

⁴⁹ MOTTNER, P., *et al. Laser Cleaning of Metal Surface - Laboratory Investigations*, p. 80

⁵⁰ STEEN, W. M., *et al.*, op. cit., p. 2, Léase más sobre el tema en.

⁵¹ CHAMÓN FERNÁNDEZ, J., *et al.*, (A) op. cit., p. 265, citado en.

⁵² PINI, R., *et al.* "Tests of Laser Cleaning on Archeological Metal Artefacts", p 129

⁵³ CHAMÓN FERNÁNDEZ, J., (B) *Arqueometría, Conservación y Restauración De Los Metales Dorados Medievales*, p. 309.; Cooper, M.. *Laser cleaning in conservation, an introduction*. Ed. Butterworth-Heinemann, Oxford, Inglaterra, 1998, pp. 39-56.

logra la primera gran limpieza de metales de suceso con láser, por las manos del grupo de Florencia dirigido por Salvatore Siano, en la *Porta del Paradiso* (1429-1452), de Lorenzo Ghiberti, en cobre sobredorado.⁵⁴ Pini, *et al.*, por esta altura también había publicado un artículo muy extenso y profundizado de los estudios en la limpieza con láser de materiales metálicos arqueológicos comparando el láser Nd:YAG, régimen Q-switch con el láser CO₂.⁵⁵ Lee, *et al.*, estudiaba experimentalmente el efecto de la longitud de onda en la limpieza de hilos metálicos de plata también con el láser Nd:YAG.¹ Se destaca un estudio de la limpieza de unos daguerrotipos del siglo XIX.⁵⁶ O sea que desde el final de los años 90 el estudio de la aplicación de la técnica láser comenzaba a expandirse a otras áreas además del metal, como papel^{58 59 60}, textiles⁶¹, fósiles^{62 63} o también de vidrio histórico.^{64 65}

Pero volviendo al campo de los metales, siguen las investigaciones por parte de varios grupos internacionales: aquí en España, en Italia, Polonia, o Grecia, son los países que más se destacan, con especial enfoque para el grupo de investigación de Italia, Florencia. En 2005, se introduce en el ámbito de investigación un láser de Femtosegundos.⁶⁶ Los encuentros de grupos de investigadores iniciado por Asmus en 1997, de nombre *Laser in Conservation of Artwork*, o LACONA, de carácter bianual viene teniendo desde entonces un importante papel de agregación y divulgación de los estudios e investigaciones llevadas a cabo en el área de la limpieza con láser. Además de la limpieza, todo lo que se relacione con exámenes y análisis de bienes culturales.

Así, el método de limpieza de bienes metálicos de valor patrimonial es ya aceptado como una herramienta de limpieza.^{67 68} Sin embargo, a pesar de esta aceptación, hay todavía mucha polémica en la comunidad científica y incluso otros autores que alertan para las muchas cuestiones aún sin respuesta, con respecto a la eliminación de capas superficiales y la preservación de la superficie original, la formación de alteraciones resultantes de la interacción con el láser o cambios en la aspecto del metal después de la irradiación.⁶⁹

⁵⁴ AGNOLETTI, S., *et al.*, *Current Work in Laser Cleaning of the Porta Del Paradiso*

⁵⁵ PINI, R., *et al.*, *op. cit.*

⁵⁶ LEE, JM; *et al.*, (A) "Experimental Study on the Effect of Wavelength in the Laser Cleaning of Silver Threads"

⁵⁷ GOLOVLEV, V., *et al.* "Laser Characterization and Cleaning of Nineteenth Century Daguerreotypes"

⁵⁸ DUARTE, J., *et al.*, "Limpieza Com Laser De Excimeros De Papéis e Pergaminhos Com Lama"

⁵⁹ KAUTEK, W., *et al.* "Laser Interaction with Coated Collagen and Cellulose Fibre Composites: Fundamentals of Laser Cleaning of Ancient Parchment Manuscripts and Paper"

⁶⁰ OCHOCIŃSKA, K., *et al.*, "Experimental Investigations of Stained Paper Documents Cleaned by the Nd:YAG Laser Pulses"

⁶¹ STRLIČ, M., *et al.* "Surface Modification during Nd:YAG (1064 Nm) Pulsed Laser Cleaning of Organic Fibrous Materials"

⁶² JOHN F, A., "Laser Divestment for Natural History Museum Collections"

⁶³ LANDUCCI, F., *et al.* "Laser Cleaning of Fossil Vertebrates: A Preliminary Report"

⁶⁴ HILDENHAGEN, J., "Excimer Laser for Fundamental Studies in Cleaning Hewn Stone and Medieval Glass"

⁶⁵ FEKRSANATI, F., *et al.* "Investigations regarding the Behaviour of Historic Glass and its Surface Layers Towards Different Wavelengths Applied for Laser Cleaning"

⁶⁶ BURMESTER, T., *et al. op. cit.*

⁶⁷ BARRIO, J, *et al.*, (A), *op.cit.*

⁶⁸ SIANO, S., *et al.* *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*, p. 419

⁶⁹ GARBACZ, H, *et al.* (A) "Effect of Laser Treatment on the Surface of Copper Alloys", p. 7369

1.3. ¿Por qué el láser? Ventajas e inconvenientes

Desde el momento en que ha comenzado a aplicarse el láser en la limpieza de materiales de valor histórico, la principal ventaja de esta técnica ha sido la posibilidad de una intervención sin contacto directo con los objetos, como pasa con los métodos tradicionales. En muchos casos los objetos a limpiar están fragilizados y/o tienen capas muy duras y adheridas, así que la acción mecánica resultante del empleo de métodos tradicionales de limpieza (escalpelo, vibroincisor, microtornos o chorros de arena) puede tener consecuencias dañinas, como roturas, pérdida de material, rascaduras en la superficie o incluso alteración del aspecto de la superficie original. De referir también la limpieza química o electrolítica, que introduce el factor agua, lo que en metales puede llevar a procesos de oxidación. En el campo de los metales arqueológicos, Barrio explica⁷⁰ como el láser ofrece ventajas en comparación con otros métodos tradicionales, por ejemplo, por la mayor capacidad de retirada de concreciones muy adheridas y producto de corrosión (hidróxidos, cloruros y carbonatos), al mismo tiempo que ofrece una posibilidad de selectividad y secuencia del tratamiento, sin afectar a la superficie sana, o de pátina. Lo afirma Barrio, pero también Drakaki⁷¹ y Siano, *et al.*⁷² Además, la utilización del láser dispensa el uso de productos químicos tóxicos tanto para el Restaurador, como para el medio ambiente.^{73 74}

Sin embargo, se puede resumir como principal inconveniente de la técnica láser, su acceso todavía limitado a algunas instituciones, por lo que en el medio académico persisten los métodos tradicionales. Además, es una técnica que, a pesar de la investigación hecha hasta el día de hoy, sigue siendo muy novedosa y aún levanta más cuestiones de las respuestas que ofrece. En oposición, los métodos tradicionales, aunque con todos los inconvenientes mencionados, su elección a la hora de intervenir puede ser más precisa y rápida.⁷⁵

La conclusión es que la técnica láser es efectivamente una técnica promisor de resultados óptimos y en mayor escala que aquellos conseguidos con las técnicas tradicionales, y es verdad esta técnica ha permitido lograr niveles de limpieza y precisión solo conseguidos con algunos métodos químicos muy agresivos.⁷⁶ Sin embargo, como destacan algunos autores,⁷⁷ hay todavía mucho que investigar sobre la limpieza de objetos de valor patrimonial, especialmente en el campo de los metales.

⁷⁰ BARRIO MARTÍN, J., (B) "La Tecnología Láser Aplicada a Los Procesos De Conservación y Restauración De Objetos Metálicos Arqueológicos"

⁷¹ DRAKAKI, E., *et al.* "Laser Cleaning on Roman Coins"

⁷² SIATOU, A., *et al.*, op. cit..

⁷³ KOH, Y, *et al.*, (C), po.cit., p. 139

⁷⁴ GARBACZ, H, *et al.* (B) "Optimized Laser Cleaning of Metal artworks—evaluation of Determinants", p. 456

⁷⁵ PEREIRA, G, PIRES, M, COSTA, B, *et al.* "Selectividade Da Limpeza por Laser Aplicada a Objectos Museológicos Em Ferro"

⁷⁶ STEEN, W. M., MAZUMDER, J., op. cit., p.371

⁷⁷ GARBACZ, H, *et al.* (B), op., cit.

1.4. Técnicas auxiliares de examen y análisis

La gran evolución tecnológica de los últimos años, ha permitido el aporte de muchas de esas tecnologías al área de Restauración, logrando un conocimiento cada vez más detallado y en profundidad de los materiales, con planos y diagnósticos cada vez más exactos y cada vez más ampliados en nuestra escala de observación. Mucho más allá del examen con microscopia de baja ampliación, hoy en día hay la posibilidad de llegar a niveles de detalle como nunca antes.

Como en cualquier intervención de conservación y restauración, con especial enfoque en operaciones de limpieza, hay que conocer en profundidad el objeto y sus características propias, y las del material a eliminar, no solo antes de la intervención, sino durante todo el proceso. Esto es un aspecto en el cual seguiremos insistiendo a lo largo del trabajo, -nos referimos a que cada caso es diferente y que hay que considerarlo determinante a la hora de intervenir. A tal efecto se pueden utilizar aparatos con mayor o menor grado de especificidad, dependiendo del caso y de la disponibilidad de estos aparatos en ese momento. Sin embargo, nuestro papel como conservadores-restauradores no pasa necesariamente por saber manejar esos instrumental -existen técnicos especialistas-. A nosotros nos compete saber cómo implementar esos conocimientos adquiridos en la elección de condiciones óptimas de intervención. En el caso concreto del láser, elegir las condiciones óptimas del láser, es decir, las que sean más eficaces e idóneas para la pieza. No hay que olvidar que nosotros, seres humanos somos también un poderoso instrumento de análisis y diagnóstico y pese a que contamos con los aparatos que son un poderoso medio auxiliar de observación, somos nosotros, los conservadores-restauradores que tendremos la última palabra.

Este apartado tiene como objetivo describir a las tecnologías que se utilizan para efectuar el seguimiento del proceso de limpieza, en concreto, las tecnologías basadas en el sistema láser, ya que esto permite en acoplamiento de los varios equipos, ofreciendo información el tiempo real.^{78 79 80}

1.4.1. *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy* LIBS (Espectroscopia de Disociación Inducida por Láser)

También denominado Espectroscopia de Plasma Inducido por Láser, una vez que el sistema funciona por la inducción de plasma en la superficie al hacer incidir pulsos muy cortos y altamente energéticos, que resultan en la vaporización de una minúscula cantidad de materia y así se forma el plasma. Es una técnica analítica semi-cuantitativa, con un tipo de

⁷⁸ MARKZAC. J., *et al*, op.cit

⁷⁹ ZUCCHIATTI, A., *et al*. "IBA Analysis of a Laser Cleaned Archaeological Metal Object: The San Esteban De Gormaz Cross (Soria-Spain)"

⁸⁰ SALIMBENI, R., *et al*, "Achievement of Optimum Laser Cleaning in the Restoration of Artworks: Expected Improvements by on-Line Optical Diagnostics"

⁸¹ MARKZAC. J., *et al*, op. cit., p. 6515

espectroscopia de emisión atómica, ya que los átomos quedan en estado excitado después de incididos con el haz láser y por eso emitiendo radiación electromagnética.⁸¹ Dependiendo de la profundidad del material sobre el cual se pretende la información, se inciden uno más pulsos. Hay que aplicar un sistema de retardo del sensor, una vez que los primeros microsegundos son “ruido” por la formación del plasma, y solo después de un enfriamiento inicial la información captada será de los átomos excitados de la materia. La radiación es captada por el sensor y el espectro aparece en la pantalla, en tiempo real.^{82 83} No necesita de preparación de muestras, aunque produzca ablación en el punto de incidencia del haz láser, como se puede observar en la *figura 1.14*, y en la *figura 1.15* se muestra un ejemplo de un espectro LIBS y la respectiva identificación de bandas, que corresponderán al elemento atómico.

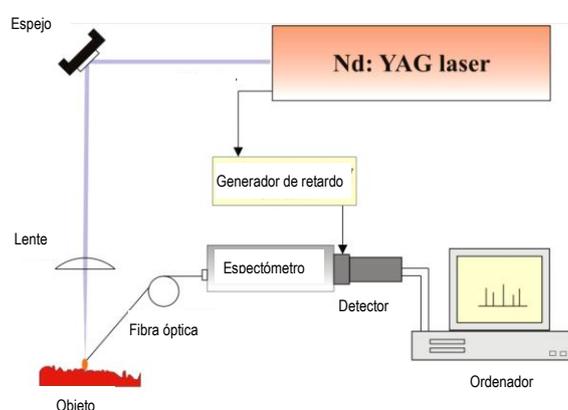


Fig. 1.14. Esquema del conjunto láser Nd:YAG acoplado con el LIBS.⁸⁴

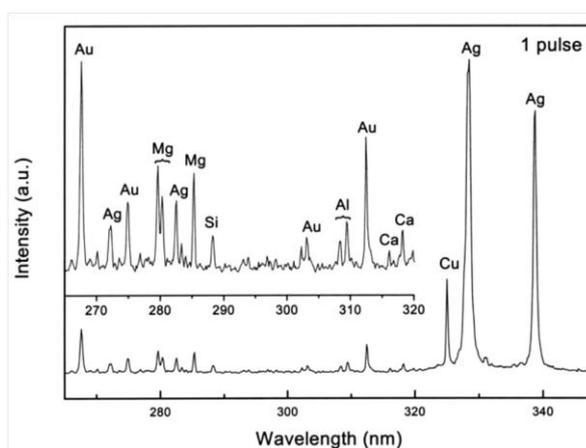


Fig. 1.15. Ejemplo de espectro LIBS que se hizo a la superficie de un daguerrotipo, donde se identifican los elementos captados por el sensor del láser.⁸⁵

⁸¹ MARKZAC. J., *et al*, op. cit., p. 6515

⁸² GARBACZ, H, *et al*. (A), op. cit..

⁸³ GOLOVLEV, V, *et al.*, op. cit..

⁸⁴ MARKZAC. J., *et al*, op. cit., p. 6514

⁸⁵ GOLOVLEV, V, *et al.*, op. cit., p. 135

1.4.2. Laser Induced Fluorescence LIF (Espectroscopia de Fluorescencia)

La espectroscopia de fluorescencia, es un tipo de espectroscopia electromagnética que analiza la fluorescencia de una muestra. Tiene como fuente de excitación de la materia un láser, emitiendo en el rango del ultravioleta, que es una longitud de onda muy energética y capaz de imprimir gran cantidad de energía con un solo pulso en el rango de los pocos nanosegundos. Su principio es similar al del LIBS, pero en el caso de LIF, la energía captada es energía de rayos X (de fluorescencia) y no necesita de preparación de muestra. En la *figura 6.16* se observa un ejemplo de espectro LIF.

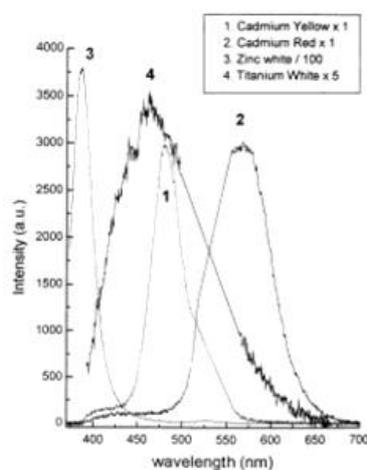


Fig. 1.16. Ejemplo de un espectro LIF de una muestra de pigmentos naturales.⁸⁶

1.4.3. Fourier Transform Infrared Spectroscopy FTIR (Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier)

La Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier posibilita la identificación de los principales grupos funcionales de la estructura molecular de un compuesto, que se traducen gráficamente en *bandas de absorción*, dependiendo la mayor o menor absorción por parte del material a la radiación emitida en el rango del infrarrojo. Cada banda corresponde a una vibración que aparece, a una determinada longitud de onda, que permite identificar los grupos funcionales existentes. Las bandas serán mayores (altura de banda y área) cuanto mayor cantidad haya de un determinado compuesto. Se toman porciones mínimas de material para el análisis, como se observa en la *figura 1.17*. se muestra un ejemplo de espectro FTIR en la *figura 1.18*.

⁸⁶ SCHREINER, M., *et al.*, (eds.), op. cit., p. 1.1.4 [consulta en: 10.06.2012]

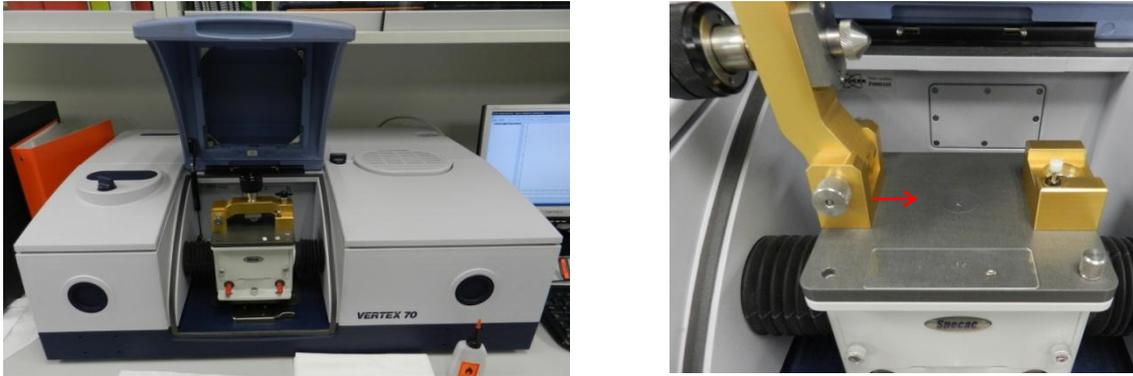


Fig. 1.17. Equipo del FTIR del IRP, Universidad Politécnica de Valencia. La flecha señala donde se coloca la muestra, de dimensiones muy reducidas

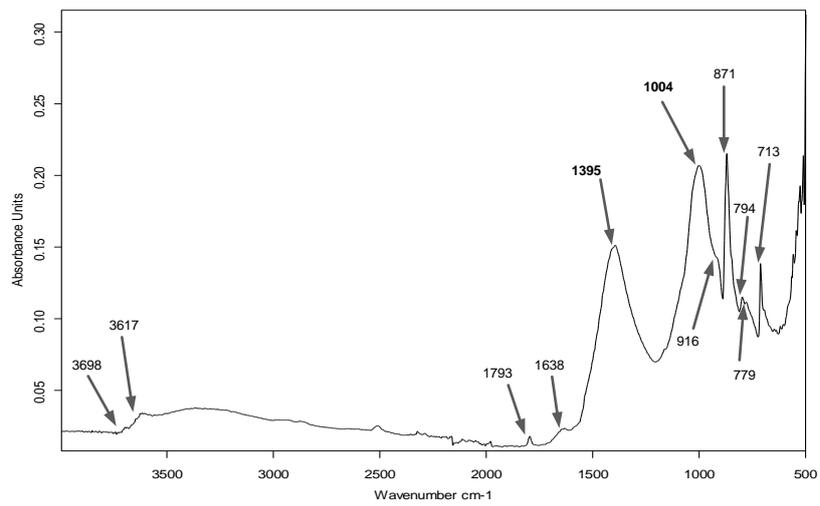


Fig. 1.18. Espectro FTIR de capa de depósito terrestre de una escoria, con las bandas principales señaladas

1.4.4. Scanning Electronic Microscop SEM (Microscópio Electrónico de Barrido)

El Microscópio Electrónico de Barrido utiliza electrones en lugar de luz, por lo que la imagen resultante es *electrónica* y a negro y blanco. Es sistema consiste en incidir un haz de electrones en la superficie, que van a reaccionar con los átomos de los materiales, y resultando en el desprendimiento de energía. Esa energía es captada y transformada en imagen, que se podría definir como *topográfico*, poseyendo gran profundidad de campo. Las muestras tienen que ser electrónicamente conductoras, por lo que son cubiertas con una capa de carbón u oro, de modo a crear esa conductividad en muestras no conductores, como es el caso de material biológico. Al SEM se acopla una máquina fotográfica, que permitirá registrar la información en imagen. Alguna de la energía producida en el proceso es de rayos X, pudiéndose construir un espectro de difracción de rayos X (Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy, EDS o EDX), que va a permitir también la identificación elemental de los constituyentes. Se observan ejemplos de imágenes del SEM y de espectro EDS en la *figura 1.19*.

Por lo general, la microscopía electrónica de barrido, se utiliza como la herramienta adicional de examen, ya que las variaciones topográficas se correlacionan con la eliminación de material de la superficie y, por tanto, evalúa cómo la limpieza va avanzando.⁸⁷

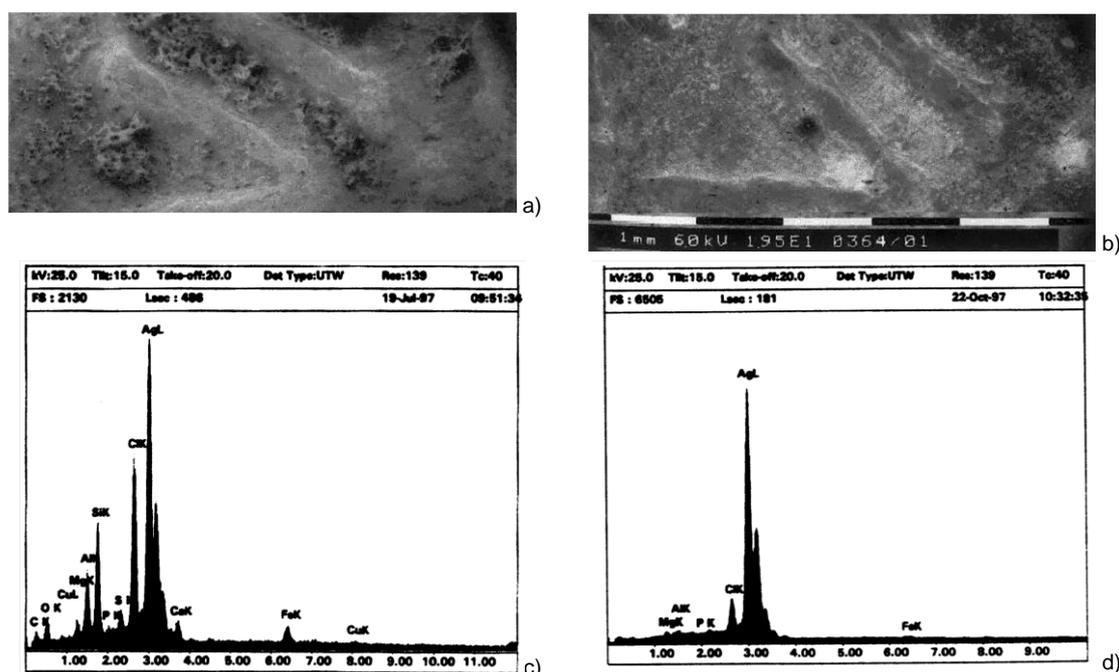


Fig. 1.19. Ejemplo de imágenes del SEM (a y b) y del correspondiente espectro EDS (c y d) de una muestra antes (a y c) y después (b y d) de la limpieza con láser.⁸⁸

⁸⁷ MARKZAC, J., *et al*, op., cit., p. 6542

⁸⁸ PINI, R., *et al*, op. cit., p. 135-136

CAPITULO 2.

PARTE EXPERIMENTAL

2.1. La práctica de la limpieza con láser en metales de valor patrimonial/histórico

2.1.1. Breve descripción y características de los principales metales

A continuación se hará una breve descripción de los principales metales mencionados previamente en esta memoria -arqueológicos y no arqueológicos-, refiriendo sus principales características, modos habituales en qué los podemos encontrar y principales forma de deterioro.

2.1.1.1. Hierro

Características generales

El hierro es un de elemento químico con símbolo Fe, que tiene número atómico 26 y se sitúa en el grupo de metales de transición de la tabla periódica, de carácter no ferroso. Es uno de los elementos metálicos más abundantes en la corteza terrestre y en muy común encontrar a este elemento en su forma oxidada, en la Naturaleza, tal como en forma de hematitas (óxido rojo) y su componente hidratada, la limonita (óxido ocre). Estas poseen alto porcentaje de metal y son fáciles de trabajar, obteniéndose un buen hierro. Su color es claro a marrón (*figura 2.1*).



Fig. 2.1. Mineral de hierro⁸⁹

Acero es otro nombre que designa al hierro ya en un estado trabajado. El acero se constituye de hierro aleado a carbono (C) en un porcentaje reducido, que le confiere unas propiedades físico-químicas buenas para ser trabajado, como son, mayor dureza. Se podría decir que el acero es el *hierro* forjado antiguo, al cual se añadía carbono por el método de extraer y forjar, por la quema de madera y carbón vegetal. Añadiendo cromo (Cr) a este sistema binario se obtiene el acero inoxidable, inventado a principios de lo siglo XX. En cuanto puro, el hierro es blando y dúctil, pero que dependiendo del modo de trabajarlo, tendrá unas características propias y distintas (mecánicamente o por fundido). Funde a temperaturas entre 1528-1535 °C, un rango de temperatura más alto, en comparación con el cobre y la plata.

⁸⁹ Lenntech – Water Treatment Solution <http://www.lenntech.es/periodica/elementos/fe.htm>
[consulta en: 10.7.2012]

El hierro es un metal muy reactivo por sí y sobre todo si en contacto con humedad/agua. Casi todos los metales tienden a volver a su estado mineral, pero el hierro es uno de los que más reacciona, lo que suele causar graves problemas a la hora de la restauración. Su conductividad térmica es baja, comparando con la del cobre y de la plata. Todo el proceso de tratar el metal es complejo. Sin embargo, sus características peculiares y abundancia de mineral hicieron que éste ha sustituido gradualmente en importancia y empleo a otros metales, como el cobre o el bronce, al difundirse poco a poco por el Medio Oriente y Europa. Incluso, su importancia fue tal, que designa un período histórico de la evolución del Hombre, la Edad de Hierro.

Alteración

Los objetos de hierro raras veces forman pátinas estables o sufren una pasivación de modo natural. Sus productos de corrosión suelen ser muy pronunciados, resultando en deformaciones importantes de los objetos, en especial, en la superficie. En muchos casos, la corrosión es de tal forma profunda que se observa la total mineralización, es decir, la completa destrucción de mucho del hierro, que se transforma en magnetita. Los productos de corrosión ferrosos más comunes son los óxidos de hierro, cuyas características se resumen en la *tabla 2.1*, cuando expuestos a la humedad o enterrados en terrenos húmedos.

Tabla 2.1. Características de los principales óxidos del hierro

Óxidos	Características
Hematita	Óxido férrico (Fe_2O_3). Color rojo sangre/oscuero
Magnetita	Óxido ferroso-férrico (Fe_3O_4). Pátina noble y protectora. Color negro brillante. Puede sustituir totalmente el núcleo de hierro.
Goetita y variantes alotrópicas	Óxido férrico hidratado ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Color marrón/ocre. Aspecto compacto a terroso y pulverulento.

La presencia del ion cloruro (Cl^-) también es de relevancia en el proceso de corrosión del hierro, una vez que además de acelerar el proceso en presencia de agua, contribuye para la disolución de los óxidos de hierro. En la *figura 2.2* se esquematiza la formación de las capas de corrosión en un objeto de hierro, de la superficie hacia el interior.

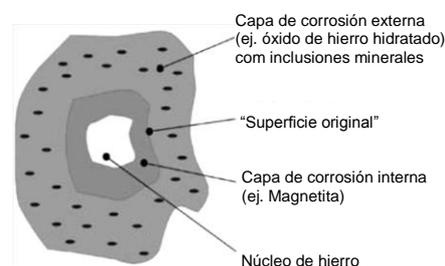


Fig. 2.2. Esquema de formación de las costras de corrosión en vista transversal.⁹⁰

⁹⁰ DICKMANN, K., *et al.* op. cit., p. 72

El hierro reacciona también en contacto con el azufre (SO₂) del medio ambiente, dando origen a una serie de otros compuestos de corrosión, como piritita ((S₂Fe) o sulfato férrico (SO₄)₃. O aún, se combina con silicio, resultando en la formación de silicatos, como la Feyalita (Fe₂SiO₄).

2.1.1.2. Cobre

Características generales

El cobre tiene como símbolo representativo Cu, de número atómico 29 y tal como el hierro y la plata, es igualmente un metal de transición, no ferroso. Existe en la Naturaleza en estado nativo y en pequeñas cantidades, junto a minerales de cobre, como óxido y sulfuros, estos últimos en mayor escala. Es rojizo, y por sus características generales es muy usado en diversas áreas, ya sigue teniendo mucha procura (figura 2.3). Se resumen las principales formas minerales del cobre encontradas en la Naturaleza en la tabla



Fig. 2.4. Mineral de cobre⁹¹

Tabla 2.2. Principales formas minerales del cobre y combinadas con cobre encontradas en la Naturaleza.

Minerales del cobre	Características
Cuprita	Óxido cuproso (Cu ₂ O)
Calcopirita	Sulfuro de hierro y cobre (CuFeS ₂)
Calcosina	Sulfuro de cobre (Cu ₂ S)
Malaquita	Carbonato básico de cobre (CuCO ₃ • Cu(OH) ₂)
Azurita	(Bi) carbonato básico de cobre (2CuCO ₃ • Cu(OH) ₂)

Sus principales aleaciones son bronce y el latón. El cobre se caracteriza por su óptima conductividad térmica y eléctrica (parecida con la de la plata, aunque menos), bien como por sus otras propiedades como material, como la estabilidad. Igual que el hierro, también por la importancia que alcanzó el cobre en historia del Hombre (antes que el hierro), se ha llamado a ese período de Edad del Cobre. Por su disponibilidad en forma nativa en la Naturaleza, es probable que haya sido el primer metal a ser trabajado y aplicado a la vida cotidiana ya que era de fácil acceso.

Alteración

El cobre reacciona muy poco con el agua, pero mucho con el oxígeno de la atmósfera, resultando en la formación de capas marrones oscuras en la superficie, estables (tenorita).

⁹¹ Wikienergía – Museu da electricidade <http://wikienergía.com/~edp/index.php?title=Cobre> [consulta en: 10.7.2012]

Estas capas de oxidación van a reaccionar con la humedad del aire y el CO₂, transformándose en formas de carbonatos hidratados (malaquita y azurite), que impiden que el proceso de extienda hacia el interior del objeto, quedando una capa verdosa en la superficie, *cardenillo* o *patina*, muy estable y que al final protege la superficie.

Sin embargo, la lista de productos de corrosión del cobre es extensa, ya que estando muchas veces en aleaciones, reacciona de formas diferente por las mezclas con los otros componentes. Se van a resumir los tipos de corrosión del cobre en la *tabla 2.3*.

Tabla 2.3. Características de los principales productos de corrosión del cobre

	Características
Tenorita	Óxido de cobre (CuO). Color oscuro. Se forma por reacción con el oxígeno.
Cuprita	Óxido de cobre (Cu ₂ O). Color rojo. Es un estado más avanzado de la tenorita, con más presencia de agua.
Malaquita	Carbonato de cobre (CuCO ₃ • Cu(OH) ₂). Color verde oscuro.
Azurita	Carbonato de cobre (2CuCO ₃ • Cu(OH) ₂). Várias tonalidades de azul. Es químicamente similar a la malaquita, pero con menos agua en su constitución.
Atacamita	Cloruro de cobre (Cu ₂ (OH) ₃ Cl). Color verde esmeralda a verde oscuro. Se forma a partir de otros minerales de cobre primarios, como los sulfuros.
Brocantita	Sulfato de cobre (Cu ₄ (SO ₄)(OH) ₆). Color verde. Está asociado a un estrato inferior de la cuprita.

2.1.1.3. Plata

Características generales

La plata tiene como símbolo químico Ag, con número atómico 47, perteneciendo también al grupo de metales de transición de la tabla periódica. Es un metal pesado, pero noble y “precioso”, de color blanco y textura brillante (*figura 2.4*). Se puede encontrar en estado nativo, aunque sea un elemento escaso. En la mayoría de los casos, se lo encontramos en combinación con otros metales, en forma de mineral asociado a otras menas, como del como oro, cobre o plomo. Véase en la *tabla 4.4* los principales minerales de plata:



Fig. 2.4. Mineral de plata⁹²

⁹² Lenntech – Water Treatment Solution <http://www.lenntech.es/periodica/elementos/ag.htm>
[consulta en: 10.7.2012]

Tabla 2.4. Minerales de plata más comunes en la Naturaleza

Minerales de plata	Características
Argentita	Sulfuro de plata (Ag_2S)
Querargirita	Cloruro de plata ($AgCl$)
Bromargirita	Bromuro de plata ($AgBr$)
Lodargirita	Ioduro de plata (AgI)

La plata es muy dúctil, maleable y quebradiza, y se suele utilizar en aleaciones con el cobre. Químicamente es poco activa, pero tiene una conductividad térmica muy elevada, más que el cobre, usada en ocasiones como fio conductor. Su temperatura de fusión se sitúa en torno de 962 °C. Por su valor y características de trabajo se ha empleado y se sigue empleando para la manufactura de utensilios, adornos, joyas, pero también como base de trocas comerciales (acuñación de moneda). El proceso de trabajo de la plata es relativamente simple, pudiendo ser en frío o en caliente, dependiendo del cual y si es pura o alead, la plata tendrá unas condiciones propias.

Alteración

Siendo químicamente muy estable, la plata no se oxida fácilmente o sufre procesos de corrosión tan pronunciados, como en el caso de hierro, por ejemplo. Sin embargo, es muy reactiva en presencia de azufre (medio ambiente). Su grado de alteración dependerá, además, de la presencia de otros metales -si es una aleación- así que no es raro encontrar objetos de plata con producto de corrosión del cobre, con lo cua esté aleada. La *tabla 4.5* resume los principales productos de oxidación de la plata y sus principales características.

Tabla 2.5. Principales productos de oxidación de la plata

Minerales de plata	Características
Argentita	Sulfuro de plata (SAg_2). Por contacto con el azufre (medio ambiente), se corroe superficialmente, empañándose y cubriéndose con una fina película negra, pero estable. Es casos muy extremos el grado de corrosión puede ser un tal que la materia ve vuelve quebradiza y negra, con aspecto parecido con el cuero antiguo.
Querargirita	Cloruro de plata ($ClAg$). Resulta en una capa de color gris terroso en la superficie, que pueden resultar de enterramientos en suelos ricos en sale minerales.

2.1.2. Revisión de las condiciones operativas del láser

A pesar de la evolución técnica constante de la técnica láser, los estudios hechos hasta hoy ya permiten establecer algunas conclusiones relativas a la limpieza de metales de valor patrimonial/histórico.

En un primer momento, hay que empezar por separar metales arqueológicos -o que en algún momento hayan estado enterrados o bajo agua (mar, río, etc.)-, de metales que hayan estado expuestos a factores meteorológicos. Esto es, porque los procesos de formación de los productos de alteración, bien como los propios productos que originaran la alteración son significativamente distintos. Sin embargo, en nuestra revisión se han estudiado las tres tipologías (atmósfera, enterramiento y subacuático) en conjunto y si hay algún detalle que sea específico o característico de un u otro tipo de metal, se hará la debida referencia. La intención fue, también, poder hacer una comparación más completa y considerar cómo las condiciones específicas de cada tipo pueden condicionar en el momento de especificar las condiciones operativas.

Para el análisis bibliográfico se han revisados los parámetros considerados para esta memoria por separado. Sin embargo, esta separación es artificial y tiene únicamente el propósito de simplificar la comprensión a este nivel teórico, ya que ellos se correlacionan de modo directo.

2.1.2.1. Tipo de láser

Se ha comenzado por agrupar los tipos de láser referidos en los artículos para cada de los tipos de metales diferentes. Así se puede decir que los metales más habituales entre los estudiados son hierro, cobre y plata. Los denominaremos por el metal predominante, aunque nos refiramos, en esta memoria, a los metales y sus aleaciones. Las gráficas de la *figura 2.5*, *2.6* y *2.7* muestran el porcentaje de utilización de los tipos de láser. Dado que algunos artículos relatan más de un caso de estudio, se hace, en ocasiones, la distinción entre número de artículos y número de casos.

Es evidente el predominio del láser Nd:YAG en el campo de la Restauración, específicamente, usado en el régimen Q-switch. El láser Nd:YAG ha evolucionado tecnológicamente a lo largo de los años, ofreciendo un rango de posibilidades de actuación que otros láseres, como el láser pulsado de CO₂ no permite: el cambio de longitudes de onda, los diferente regímenes (Q-switch, etc.), que influyen en la duración de pulso, o el facto de ser portátil y posibilitar el trabajo *in situ*. Igualmente, por su aplicación en nuestro campo, se han tornado más accesibles comercialmente, y al ser más accesible que otros tipos de láser, más gente lo ha comprado por su disponibilidad.

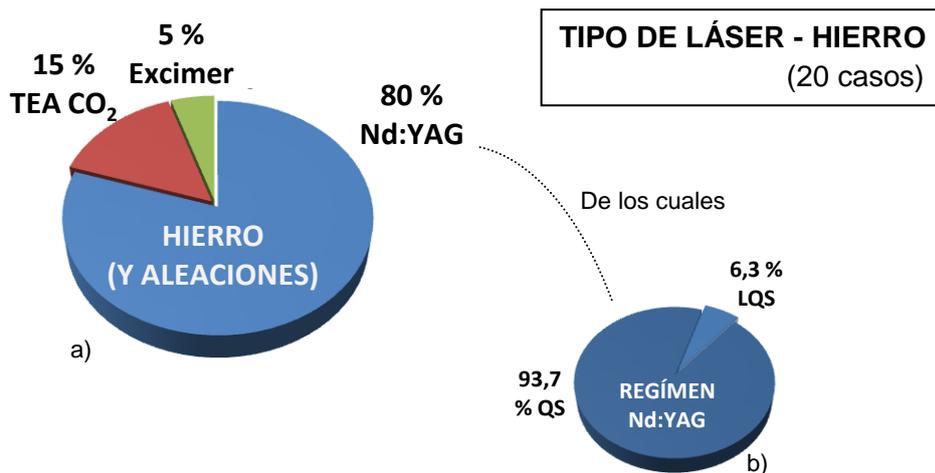


Fig. 2.5. Gráfica de distribución porcentual (%) de utilización del **tipo del láser** en el total de casos estudiados en limpieza del **hierro** a), con la especificación del tipo de régimen del Nd:YAG b).

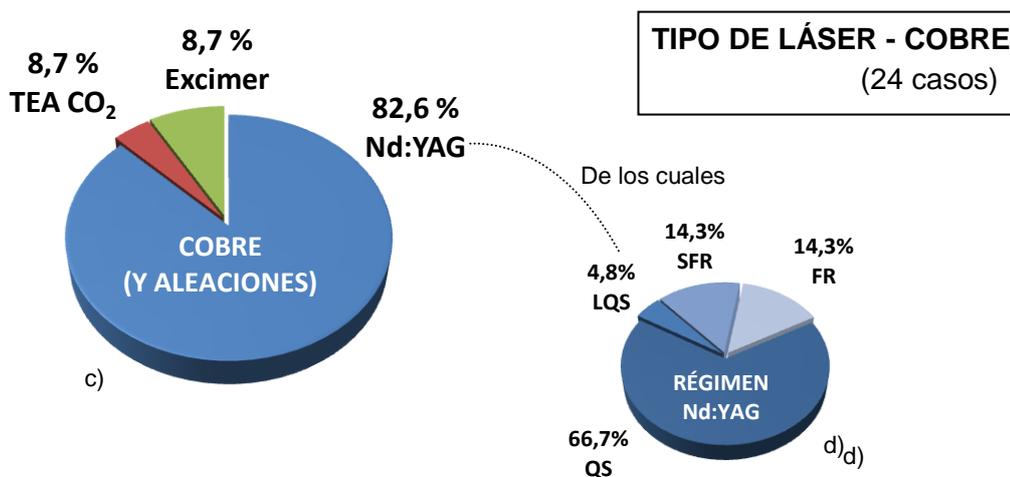


Fig. 2.6. Gráfica de distribución porcentual (%) de utilización del **tipo del láser** en el total de casos estudiados en limpieza del **hierro** c), con la especificación del tipo de régimen del Nd:YAG d).

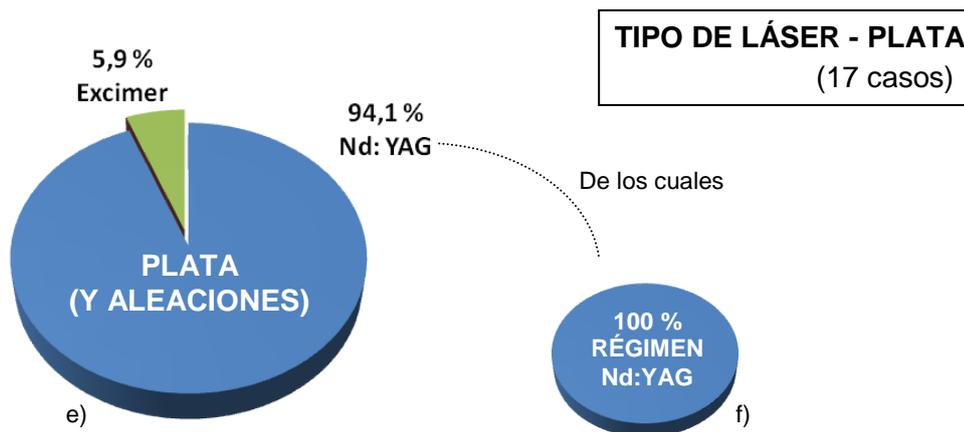


Fig. 2.7. Gráfica de distribución porcentual (%) de utilización del **tipo del láser** en el total de casos estudiados en limpieza del **hierro e)**, con la especificación del tipo de régimen del Nd:YAG f).

Sin embargo, en el caso del cobre se ha verificado una mayor aplicación de distintos regímenes del Nd:YAG, a $\lambda=1064$ nm, comparando con los otros materiales. Se ha elaborado una gráfica con esos datos (figura 2.8) y comparando con la gráfica d) de la figura 2.6, se observa que los diferentes regímenes se utilizaran solo en esta longitud de onda ($\lambda=1064$ nm).

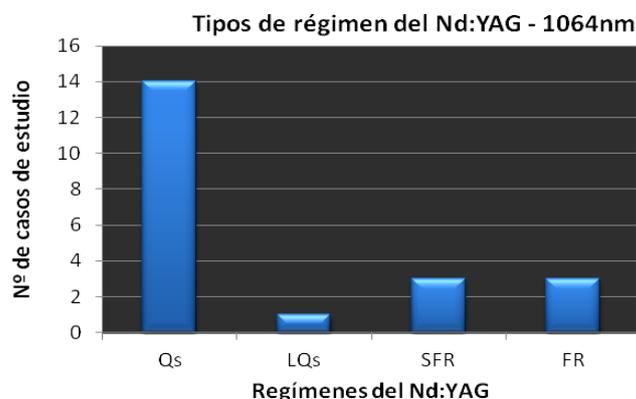


Fig. 2.8. Gráfica de los tipos de regímenes del Nd:YAG, $\lambda=1064$ nm, usados en los casos de estudio.

De los estudios efectuados, vemos en la tabla 2.6, que en el caso de Q-switch, más de la mitad de los casos fueron de suceso, aunque vemos por la facción de “reservas” o de resultados incluyentes, que todavía hay que seguir estudiando e investigando.

Tabla 2.6. Resultados de los estudios (por artículo) para el láser Nd:YAG

	Nd:YAG							
	Q-switch		LQ-switch		SFR		FR	
	Casos	(%)	Casos	(%)	Casos	(%)	Casos	(%)
Buenos resultados	9	47,3	2	100	3	100	1	33,3
Adecuado con reservas	5	26,3	-	-	-	-	-	-
Inconcluyente	5	26,3	-	-	-	-	-	-
Láser no es aplicable	-	-	-	-	-	-	2	66,7
Total	19	100	2	100	3	100	3	100

La primera vez que se ha aplicado el régimen *long* Q-switch ha sido en la limpieza de la *Porta del Paradiso*, Florencia, en finales de 2001, con duración de pulso ajustable entre la decena de nanosegundos hasta algunos microsegundos.^{93 94}

Se observa que también el láser CO₂, (*tabla 2.6-1*) parece ser menos aplicado, sin que esto signifique que no produzca resultados adecuados, como muestran Koh,^{95 96} y Pereira.⁹⁷ Solo en un caso, un objeto de cobre, los estudios se han demostrado inconcluyentes.⁹⁸

Tabla. 2.6-1. Resultados para el láser CO₂

	CO ₂
Buenos resultados	3
Adecuado con reservas	-
Inconcluyente	1
Láser no es aplicable	-

Los estudios hechos con los láseres Excimer (KrF⁹⁹ y XeCl¹⁰⁰) (*tabla 2.6-2*) han sido apenas pruebas preliminares y los autores concluyen que hay que profundizar la investigación de su aplicación, ya que a pesar de que la eliminación es específica (en el objeto de cobre en cuestión), este tipo de láser parece ser demasiado lento para usos prácticos.¹⁰¹ En el estudio hecho por Siatou,¹⁰² basándose en la limpieza de muestras de plata alteradas artificialmente, simulando factores atmosféricos deteriorantes, la plata ha resultado limpia de la corrosión superficial, pero con un aspecto opaco.¹⁰³

⁹³ AGNOLETTI, S., *et al.*, op. cit..

⁹⁴ SIANO, S., *et al.* op. cit., p. 426

⁹⁵ KOH, Y., (B), op.cit..

⁹⁶ KOH, Y., (C), op.cit..

⁹⁷ PEREIRA, G., op. cit..

⁹⁸ RAKAKI, E., *et al.*, op.cit..

⁹⁹ SIATOU, A., *et al.*, op. cit.,

¹⁰⁰ PINI, R., *et al.*, op.cit..

¹⁰¹ *Ibidem*, p. 136.

¹⁰² SIATOU, A., *et al.*, op. cit.,

¹⁰³ *Ibidem*, p. 6

Tabla. 2.6-2. Resultados para el láser Excimer

	Excimer	
	KrF	XeCl
Buenos resultados	-	-
Adecuado con reservas	1	1
Inconcluyente	-	-
Láser no es aplicable	-	-

La elección del tipo de láser debería basarse en el tipo de material a intervenir y no al revés. Sin embargo, esto es una situación por veces irreal, ya que cada centro de investigación suele tener un tipo de láser con sus características propias. Algunos estudiosos del campo investigan también modos de alterar los láseres, lo que también ha incrementado la variedad de los tipos de láser, o régimen, en el campo de la Restauración. Se refiere el ejemplo de Pini *et al.*, y el comercialmente llamado de *Smart Clean*,¹⁰⁴ que es el láser Nd:YAG en el régimen *short free running*. Esto ha permitido un mayor margen entre los tiempos de modo continuado (*free running*) en el rango de las muchas micras y de los milisegundos, y del modo Q-switch, en el rango de los pocos nanosegundos. Como para los otros parámetros, la elección del tipo de láser se debería de hacer concordantemente con las características de los objetos. En este campo, tal y como hemos visto anteriormente, el láser Nd:YAG tiene la ventaja de posibilitar diferentes longitudes de onda en el mismo equipo, mediante la utilización de aparatos que alteran la longitud de emisión y esto podría ser un de los motivos por lo cual el Nd:YAG fue de los más utilizado.

Como hemos dicho, el régimen, influye en la duración del pulso, por lo que se detalla un poco más este parámetro en el apartado de la duración de pulso. (2.1.2.4)

2.1.2.2. Longitud de onda

Hemos seguido considerando los parámetros del láser y en lo que respecta a la longitud de onda, vemos que el valor más habitual en todos los materiales se sitúa a 1064 nm, en el infrarrojo cercano y luego detrás, en el rango del visible, a 532 nm (vede infra *figura 2.10*).

Observamos en la *figura 2.9*, que los láseres CO₂ y Excimer son menos utilizados, comparando con el láser Nd:YAG.

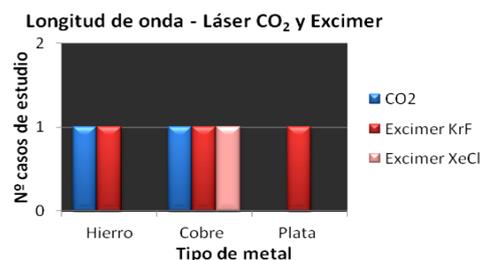


Fig. 2.9. Gráfica de los casos de utilización de los láseres CO₂ y Excimer en los diferentes metales.

¹⁰⁴ PINI, R., *et al.*, op.cit..

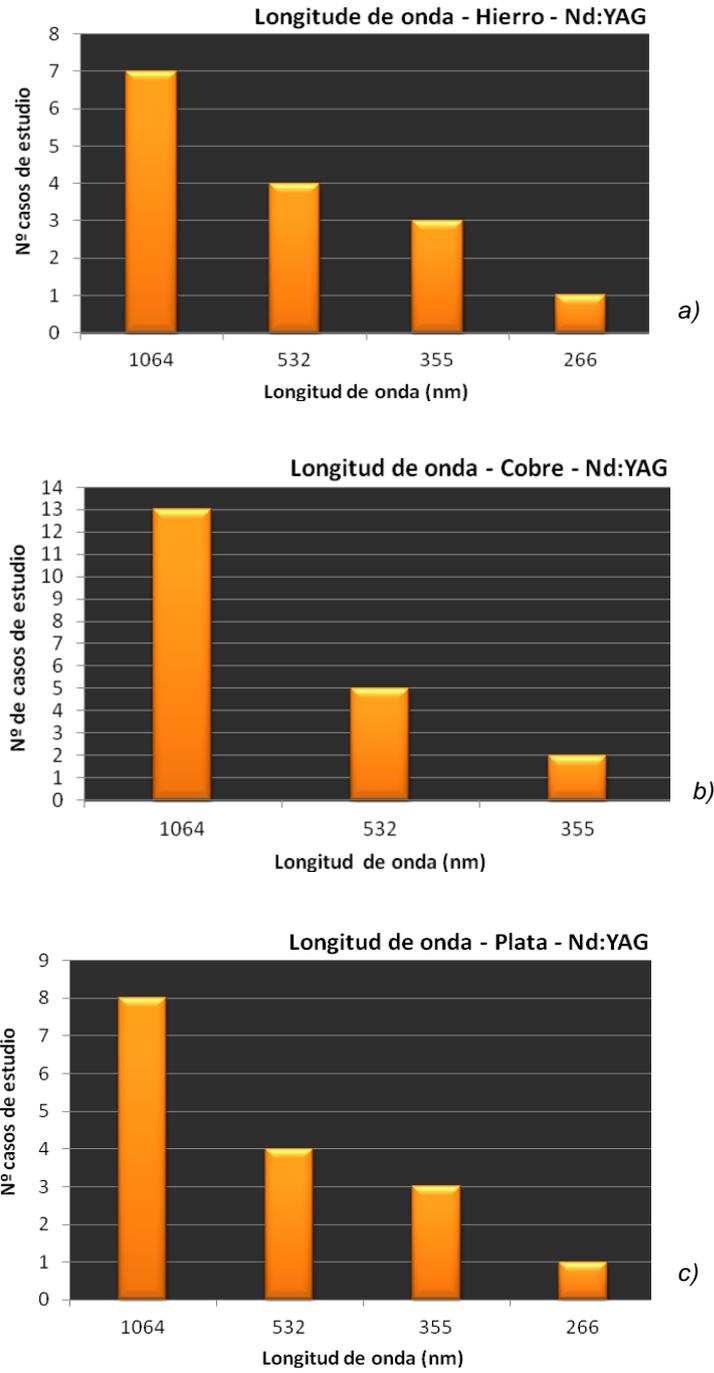


Fig. 2.10. Gráficas con la distribución de las longitudes de onda de Nd:YAG en los diferentes metales aquí tratados: a) hierro, b) cobre, c) plata.

Muchos de los estudios que se han llevado a cabo en los últimos años, referentes a la aplicación del láser en la Restauración, han resultado del progresivo interés observado en esta técnica y a su aportación a otras áreas además de la piedra. Las posibilidades que ofrece el Nd:YAG relativo a la adaptación de sus condiciones ha conllevado a una crecida de número de estudios, probando condiciones en los materiales y comparando resultados, y por eso se observa una coincidencia en algunas condiciones operativas, especialmente a inicios de la década de 2000, cuando se ha observado la creciente incidencia en el estudio de los metales. De esas condiciones operativas probadas, la longitud de onda fue uno de los parámetros en función del cual se han probado los restantes parámetros.

Teniendo presente el rango de absorbancia de la radiación electromagnética por parte de los metales (ver *figura 1.9*) y de los materiales a eliminar a la hora de determinar en qué longitud de onda emitir, se debería elegir una que, de base, interfiriera lo menos posible con los metales. Cuando esto no es posible, se pueden ajustar los otros parámetros de modo que la limpieza sea lo más idónea posible¹⁰⁵. Pero esto ni siempre es así y en ocasiones, y aunque se manipulen los otros parámetros, hay casos donde no se ha logrado una limpieza idónea -se ha eliminado los productos de alteración, pero se observaron también cambios importantes en el sustrato-. De la bibliografía se menciona otro caso de estudio en plata¹⁰⁶, donde se ha probado limpiar este metal aplicado en textiles, como fina capa de hilos de seda. La plata tenía la superficie oxidada (*tarnish*), mostrándose oscurecida. Se utilizó el láser Nd:YAG (Q-switch) al $\lambda=1064$ nm y sus dos armónicos (532 nm y 266 nm), con unos valores de fluencia y duración de pulso idénticos (fluencia entre 2,5 y 2,5 J/cm² y duración de pulso a 10 ns). Los autores descalificaron la utilización de $\lambda=1064$ nm y desaconsejaron la $\lambda=532$ nm, porque, a pesar de haber sido eliminada la oxidación, se han causado alteraciones en la superficie de la plata (fusión, irregularidad de textura, blanquecimiento¹⁰⁷ y porque además, por inducción de calor excesivo se han inducido daños en el tejido. En oposición, concluyen que la utilización de una menor longitud de onda como la de 266 nm no ha afectado ni a la superficie de la plata, ni al soporte textil.

Sokhan et al.,¹⁰⁸ a su vez, en un estudio semejante en hilos de tejido cubiertos con metal, también con el láser Nd:YAG en el régimen Q-switch, testando la limpieza a $\lambda=1064$ nm y 532 nm, concluye que el la limpieza a $\lambda=532$ nm es eficaz y que las alteraciones inducidas en la superficie de la plata son muy pequeñas, solo observadas por medio de sistemas de análisis de ampliación microscópica.¹⁰⁹ A pesar la misma longitud de onda (532 nm), lo que ha cambiado de un estudio para otro han sido los otros parámetros, como la fluencia (a 0,61 J/cm²) y la duración de pulso (a 6 ns). De este modo, vemos como cómo con la misma longitud de

¹⁰⁵ A pesar de ser posible cambiar la longitud de onda, ante el uso de aparatos, comercialmente los láseres se venden emitiendo, generalmente, en una sola longitud, como es el caso del láser del Servicio de Conservación, Restauración y Estudios Científicos del Patrimonio Arqueológico (SECYR), de la Universidad Autónoma de Madrid.

¹⁰⁶ LEE, J. M., *et al*, (A) op. cit.

¹⁰⁷ *Ibidem*, p.158

¹⁰⁸ SOKHAN, M.; *et al*, *Surface Analysis of the Laser Cleaned Metal Threads*

¹⁰⁹ *Ibidem*, p. 244

onda, los resultados pueden variar al cambiar los otros parámetros operativos u otros. Longitudes de onda más cortas son más energéticas¹¹⁰, pero inducen menos calor al sustrato y requieren menos energía aplicada, por lo que también se reduce el pico de temperatura en el momento del impacto del haz con la superficie, con fenómenos termales poco acentuados.

A pesar de estos beneficios, dependiendo del tipo de material a eliminar, podrá ser necesario aplicar más calor, y en este contexto, la forma de hacerlo es aumentando la duración de pulso, lo que conllevará a un aumento de la temperatura en la superficie y, dependerá del tipo de metal y su conductividad térmica y temperatura de fusión. Además, láseres como los Excimer, que son más energéticos, no permiten duración de pulso más allá de los pocos nanosegundos.

Sabiendo teóricamente que los metales absorben poco en el infrarrojo cercano, sería de esperar más estudios o limpiezas con el láser CO₂. Sin embargo, este es un buen ejemplo donde se observa que la elección de los parámetros operativos del láser depende de muchos factores. Así, los metales absorben poco en el infrarrojo lejano, pero longitudes de onda más largas producen más calor. Cada metal tiene su umbral de absorción calor sin sufrir alteraciones, que está directamente relacionado con su temperatura de fusión y conductividad térmica. Sabemos que la plata y el cobre son materiales sensibles a la temperatura, y por este motivo nos parece evidente el por qué de en esta revisión no se encontraron casos de limpieza de plata con el láser CO₂ y el único caso de estudio en cobre no haya sido muy eficaz.¹¹¹

2.1.2.3. Fluencia

Este es uno de los parámetros determinantes en el proceso de limpieza y que podrá dictar su suceso o fracaso.¹¹² Pero la fluencia no vale solo por sí, o sea, que no es como la longitud de onda que se establece como base de una limpieza. La fluencia está relacionada con los valores de energía (energía o intensidad) por cada pulso, por lo que es muy influenciada por la duración de pulso y, a su vez, influye en la duración de pulso. Valores de fluencia iguales pueden tener efectos distintos incluso en la misma superficie, ya que dependen también del área de punto (*spot*) de incidencia del haz láser. Se podría considerar la fluencia como un parámetro de “separación”, una “línea de bisagra”, entre una limpieza eficaz y no eficaz o/y dañina. Los valores-umbral se determinan y se describen con la fluencia, o sea, se evalúan los efectos del haz incidente por unidad de área. De hecho, la noción de “fluencia mínima” dependerá de cada caso, ya que significa la aplicación de unos valores de intensidad de energía justo por encima del umbral de ablación de los depósitos a eliminar. Barrios define para el láser Nd:YAG, a $\lambda=1064$ nm unos valores alta de fluencia a 1 J/cm^2 y baja fluencia a fluencias entre $0,3-0,5 \text{ J/cm}^2$.¹¹³

¹¹⁰ ESPLUGAS, *et al.*, *Fundamentos de Transmisión de Calor – Textos Docentes*, p 109

¹¹¹ DRAKAKI, E., *et al.*, *op. cit.*.

¹¹² *Ibidem*, p. 1111

¹¹³ BARRIO MARTÍN, J., (B) *op. cit.* P.85

Analizando la fluencia, a pesar de la diferencia de valores, es evidente que para el láser Nd:YAG la mayor actividad se sitúa en el rango de 0,1-1 J/cm², especialmente a $\lambda=1064, 532$ y 355 nm, en las tres áreas de metales (figura 2.11).

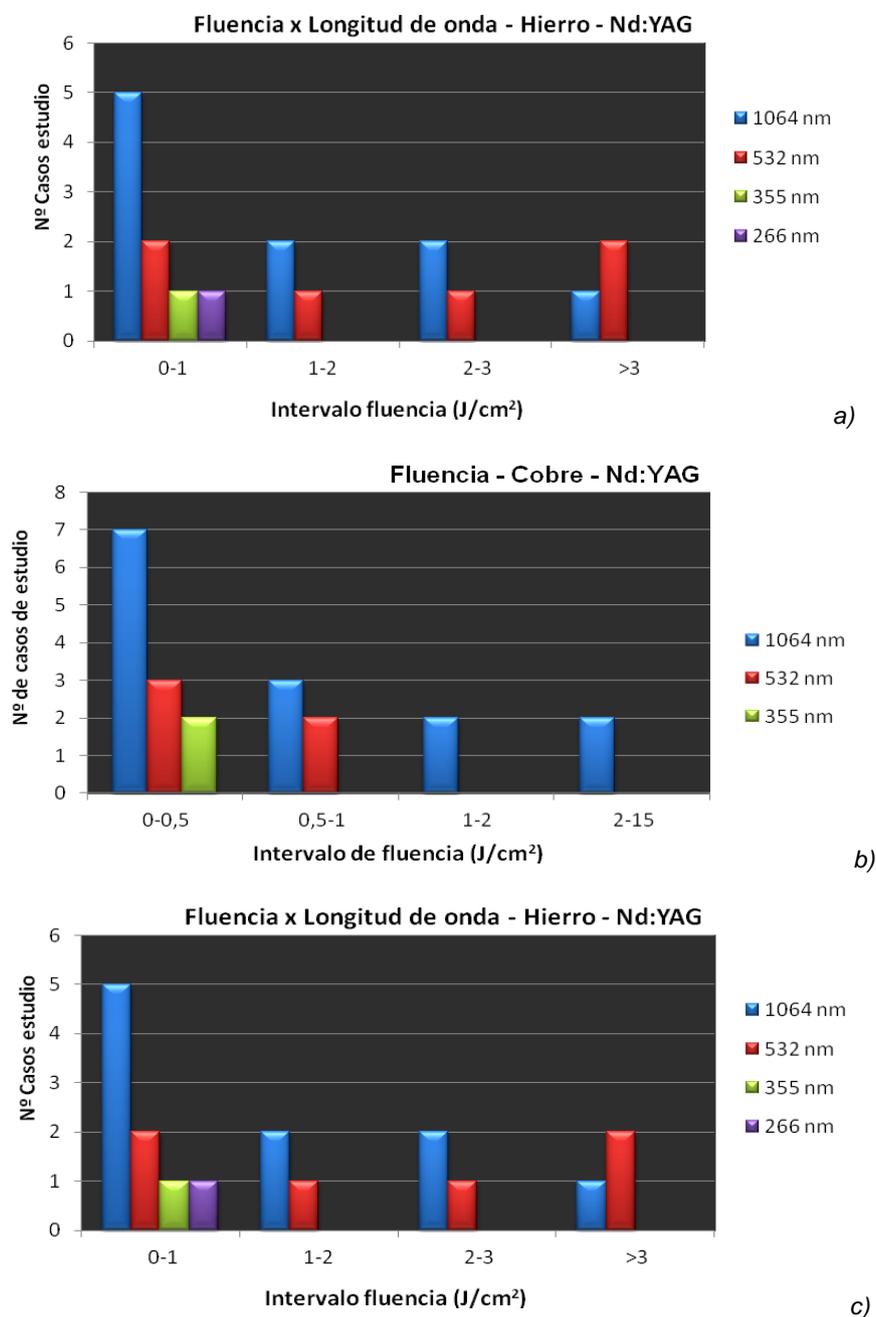


Fig. 2.11. Gráficas con la distribución de las fluencias del Nd:YAG en los diferentes metales aquí tratados: a) hierro, b) cobre, c) plata.

Comparando con los valores del láser CO₂, el rango de fluencia de este último es mucho más alargado y se extiende por un mayor intervalo de valores (figura 2.12). Hemos observado que una mayor longitud de onda produce más calor, pero es menos energética. De este modo, hay que aplicar más energía al láser para regular la fluencia.

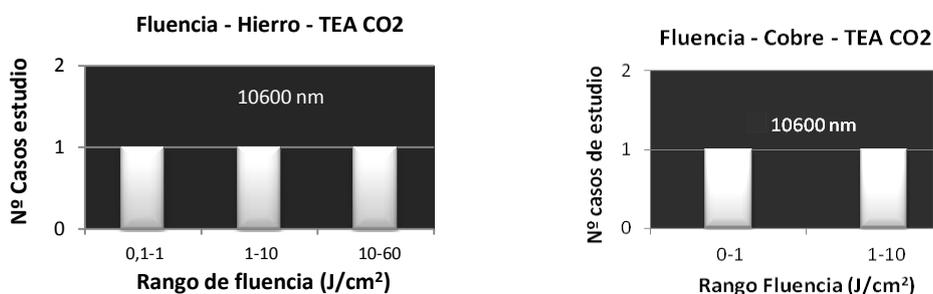


Fig. 2.12. Gráficas de las fluencias en los tres tipos de metales para el láser CO₂.

Darakaki *et al.*, concluye en su estudio de limpieza de unas monedas arqueológicas, que la importancia relativa de los mecanismos de actuación depende de la fluencia, de la naturaleza de las capas de concreciones inorgánicas (especialmente) y de las capas de productos de corrosión del metal.¹¹⁴ Pini.¹¹⁵ afirma también que para los metales que absorben en el rango visible, en estas condiciones hay que buscar a unos valores de fluencia relativamente bajos (<1J/cm²), minimizando de este modo el riesgo de inducir daños al sustrato.

Para el caso del láser Excimer, se han encontrado pocos casos de estudio con este láser, pero en los tres casos se observa que la fluencia máxima se sitúa a 0,5J/cm² (figura 2.13). Además, acordamos que los casos estudiados eran todavía de investigación preliminar. Como mencionado previamente, las longitudes de onda cortas son más energéticas, por lo que no es necesario aplicar valores de energía altos para tener los mismos resultados que con fluencias más altas, a longitudes de onda más largas.

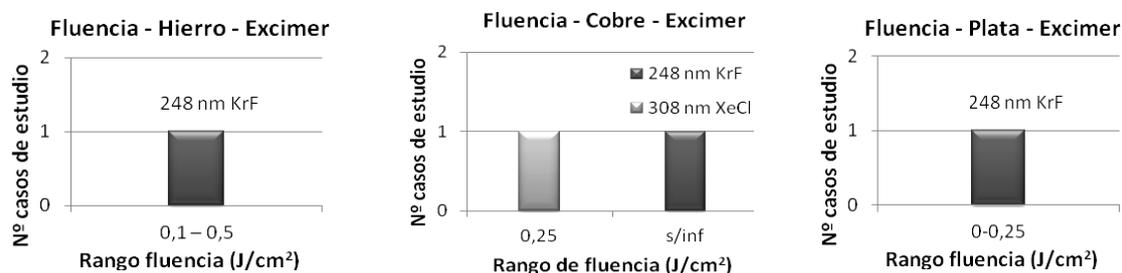


Fig. 2.13. Gráficas con las fluencias en los tres tipos de metales para el láser Excimer.

¹¹⁴ DRAKAKI, E., *et al.*, op. cit., p. 1111

¹¹⁵ PINI, R., *et al.*, p. 130

Tal como se ha hecho en la revisión de la longitud de onda, para el caso del cobre se hizo también la distinción de la fluencia utilizada para los varios tipos de régimen a $\lambda=1064$ nm, láser Nd:YAG, en cada caso de estudio.

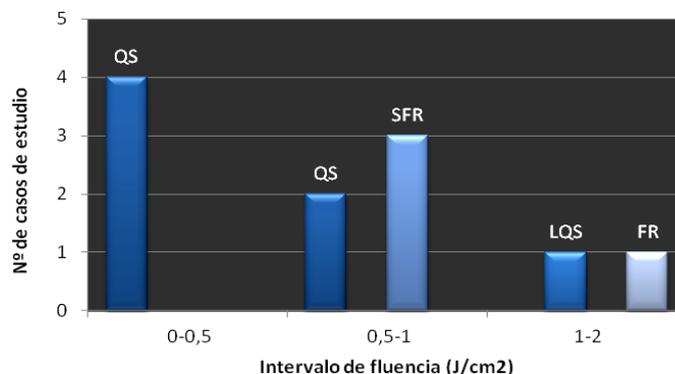


Fig. 2.14. Gráfica de los tipos de regímenes del Nd:YAG, por fluencia, $\lambda=1064$ nm, usados en los casos de estudio.

En la gráfica de tipos de régimen de la *figura 4.14* queda muy evidente que a longitudes de onda más largas, valores de fluencia más largos, también. Sin embargo, en el caso de estudio donde se ha utilizado el régimen de modo continuo (FR) del láser Nd:YAG en objetos de cobre,^{116 117} los resultados no fueron los adecuados y los autores terminan concluyendo que todavía hay que seguir investigando. En el estudio, la utilización de este régimen ha provocado la fusión acentuada del sustrato.

2.1.2.4. Duración de pulso

La duración de pulso y la fluencia son dos parámetros que permiten caracterizar genéricamente el haz láser, juntamente con la potencia (o energía).¹¹⁸ Analizando las gráficas de los rangos de duración de pulso (*figura 2.15*) para el láser Nd:YAG, se puede observar que la mayor actividad se sitúa en el intervalo de los 5 a 10 ns, una vez más, con preponderancia de la longitud $\lambda=1064$ nm. En el caso del hierro solo se han verificado casos en éste intervalo. Autores como Salibeni et al.,¹¹⁹ establecen unos valores estándar de duración de pulso entre 5 y 20 ns, lo que parece confirmarse en esta revisión.

¹¹⁶ GARBACZ, H, *et al.*, (A) op, cit..

¹¹⁷ GARBACZ, H, *et al.*, (B) op, cit..

¹¹⁸ GOLOVLEV, V, *et al.* op.cit., p.137

¹¹⁹ SALIMBENI, R., *et al.*, "A Variable Pulse Width Nd:YAG Laser for Conservation", p. 72

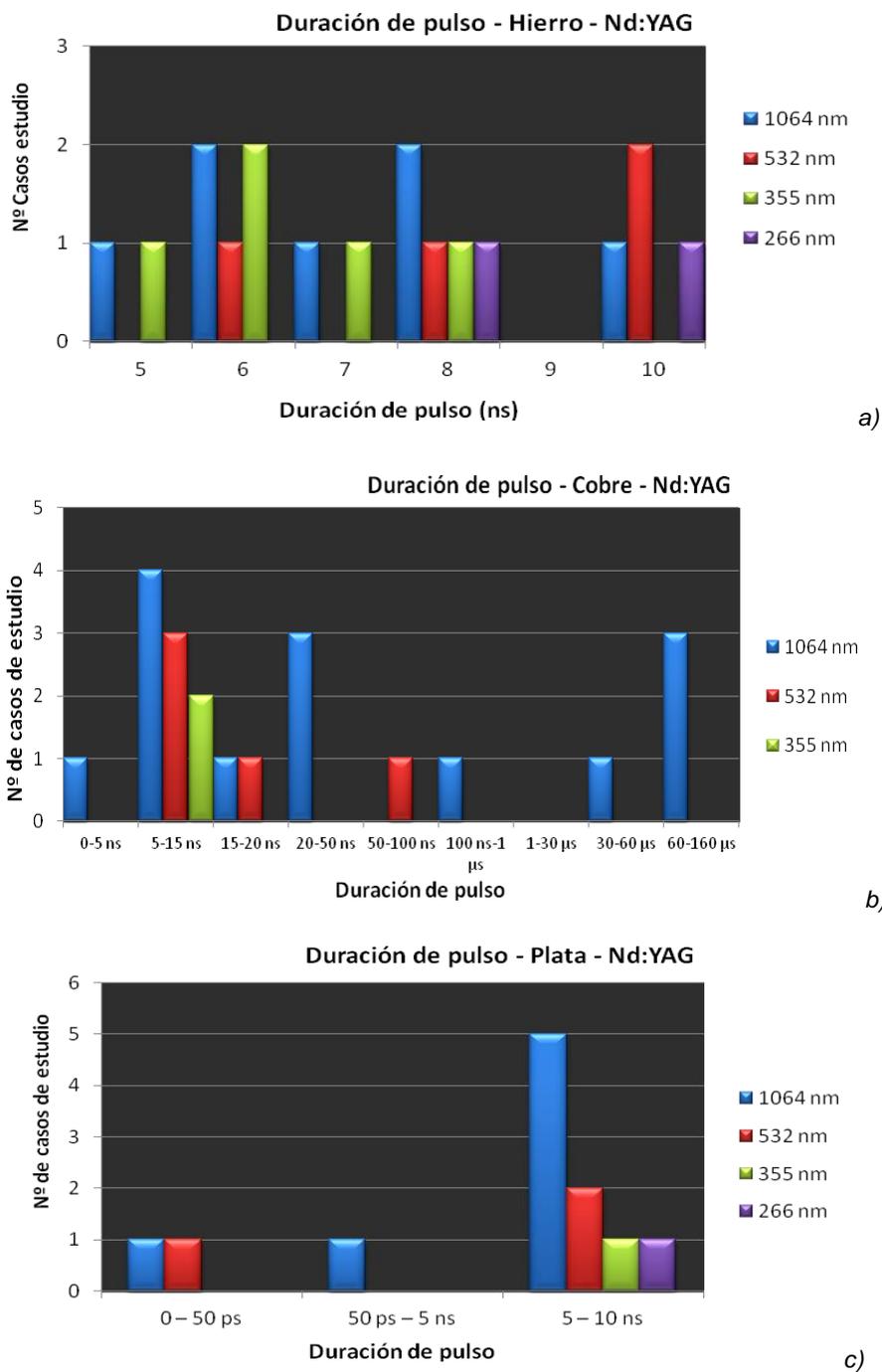


Fig.2.15. Gráficas de la duración de pulso del Nd:YAG en los diferentes metales aquí tratados: a) hierro, b) cobre, c) plata.

De los estudios hechos con el láser CO₂, (figura 2.16) solo en las pruebas en objetos de hierro se obtuvieron resultados adecuados,^{120 121 122} contrariamente a los de cobre, en que los autores han expresado algunas reservas.¹²³

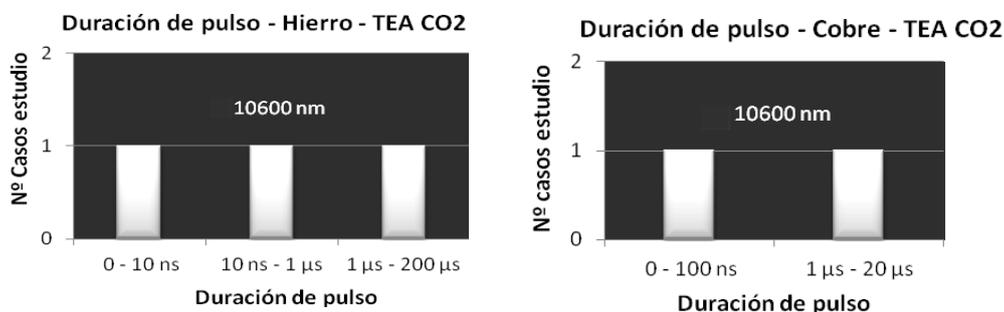


Fig. 2.16. Gráficas de las fluencias en los tres tipos de metales para el láser CO₂.

El reducido número de casos de estudios de limpieza con el láser Excimer no permiten establecer conclusiones (figura 2.17), pero, basándonos en lo que hemos considerado hasta aquí sobre las condiciones operativas de láser para cada parámetro, se podría suponer que a una longitud de onda corta, con bajos valores de fluencia, la duración de pulso debería ser más larga, pero tal no es posible y, además podría resultar en impactos demasiado energéticos, lo que podría dañar irreversiblemente al sustrato, por fenómenos fotomecánicos e de ondas de choque en la superficie.

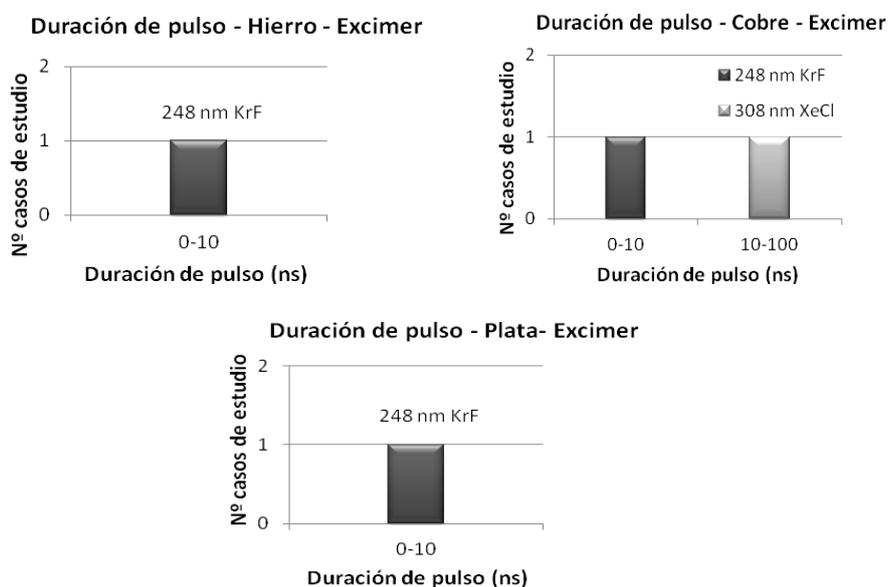


Fig. 2.17. Gráficas duración de pulso en los tres tipos de metales para el láser Excimer.

¹²⁰ KOH, Y., (B), op. cit..

¹²¹ GARBACZ, H, *et al.* (B), op. cit..

¹²² PEREIRA, G, *et al.*, op. cit..

¹²³ DRAKAKI, E., *et al.*, op. cit..

Hemos observado previamente que la limpieza con el régimen Q-switch actúa por incidencia de pulsos cortos (rango de los nanosegundos) y bastante energéticos, que elevan el pico de la temperatura en el punto de contacto, y actuando por fenómenos fotomecánicos. Más bien, el calor no tiene tiempo de propagarse al sustrato, vaporizándose la materia y formándose una nube de plasma y, de este modo, evitándose la propagación de calor al sustrato. Esto es de especial importancia para los metales con alta conductividad y baja temperatura de fusión:¹²⁴ Si el sustrato tiene una mayor conductividad térmica en comparación con la de los productos de corrosión a eliminar, será necesario una mayor cantidad de pulsos para completar la limpieza, una vez que la energía aplicada se difundirá rápidamente al sustrato, por lo que la energía concentrada en la corrosión no será la suficiente para alcanzar el umbral de ablación. Esto verificase también en el caso de laminados metálicos.¹²⁵

Por otro lado, si la energía es demasiado intensa, los fenómenos mencionados podrán inducir daño en la superficie debido a la explosión del material por absorción del sustrato de las ondas de choque, potenciando, también el oscurecimiento de la superficie. Así, que haya autores que defiendan la utilización de pulsos más largos, en el intervalo de los microsegundos, evitando de este modo el estrés mecánico en la superficie, reduciendo la temperatura de pico y actuando por fenómenos foto-termales, controlando también un poco más los fenómenos de oscurecimiento al nivel de la superficie.¹²⁶ ¹²⁷ Dependiendo de la intensidad a que se pretendan esos fenómenos, la duración de pulso se acercará más del rango de los nanosegundos o de los microsegundos. Garbacz, *et al.*¹²⁸ han hecho estudios en objetos de cobre, probando duraciones de pulso hasta los milisegundos, en el sistema continuado (*free running*), pero concluyen que no ha sido eficaz, ya que a pesar de eliminar las capas, causó intensa fusión en la superficie de la muestra.

Observando los regímenes del Nd:YAG para objetos de cobre (*figura 2.18*) y comparando con la grafica de la fluencia (*figura 2.14*), concluimos que para regímenes de pulso más largo, también la fluencia tiende a subir.

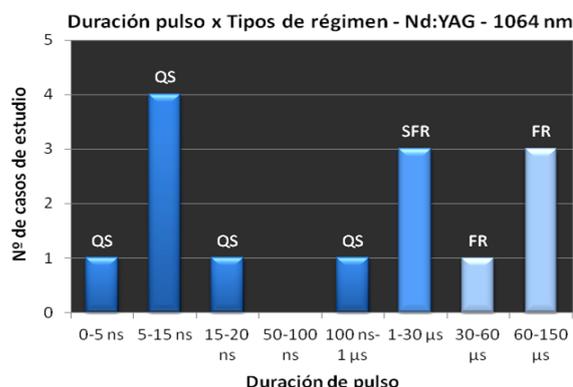


Fig.2.18. Gráfica de los tipos de regímenes del Nd:YAG, por fluencia, $\lambda=1064$ nm, usados en los casos de estudio.

¹²⁴ DRAKAKI, E., *et al.* op. cit., p. 1114

¹²⁵ *Ibidem*

¹²⁶ KOH, Y, *et al.*, (C) op.cit., p.132

¹²⁷ SIANO, S., *et al.*, op. cit., p. 443

¹²⁸ GARBACZ, H, *et al.*, (A) op. cit..

2.1.2.5. Conclusiones de la revisión bibliográfica

De esta revisión concluimos lo siguiente con relación a la limpieza con láser:

- Se puede utilizar el láser para una gran variedad de materiales, con diferentes características (delicados o con capas gruesas, por ejemplo).
- Parece ser aceptado por la comunidad científica el hecho de que el nivel de limpieza (nivel de ablación) dependerá en buena parte del tipo de metal en cuestión: para materiales como el hierro y cobre, y sus aleaciones, se suele llevar la eliminación al nivel de la capa de óxido más cerca de la superficie -la patina-, mientras que en el caso de metales como la plata y sus aleaciones, se suele bajar el nivel hasta la superficie original.
- De los tres metales estudiados (hierro, cobre y plata), el hierro parece ser el más resistente y la plata el más sensible.
- Objetos de hierro soportan mejor longitudes de onda más largas que objetos de plata o de cobre.
- Eliminar materiales gruesos y finos requiere condiciones operativas distintas. Su composición también influirá en la selección de las condiciones operativas de láser, ya que materiales orgánicos y materiales inorgánicos absorben a longitudes de onda distintas. Hay que considerar también el espesor, la densidad, la capacidad calorífica y la conductividad térmica del sustrato.
- Los fenómenos de limpieza con el láser están estrictamente relacionados con las condiciones operativas, bien como con las características de cada objeto y de las particularidades de cada caso –pulsos muy cortos pueden causar daños mecánicos en la superficie por la fuerte presión, pero pulso demasiado largos causan daños térmicos por la propagación del calor al sustrato.

Especificando un poco más:

- En una gran parte de los casos la limpieza con láser ha resultado en un oscurecimiento de la superficie y que es este un fenómeno difícil de controlar y evitar totalmente.
- Algunas de las huellas que el láser pueda dejar en los objetos son de dimensión microscópica y solo visible por medio de aparatos de ampliación, por lo que cabrá al Restaurador evaluar la real importancia o relevancia en el objeto, dependiendo de cada caso.

2.2. Propuesta de limpieza con láser en caso práctico – escoria arqueológica

2.2.1. Contextualización y descripción de la escoria



Fig. 2.19. Fotos de vista general de la escoria.

2.2.1.1. Procedencia

El objeto elegido como caso de estudio es una escoria hallada en un yacimiento en Ródenas, Comarca de Teruel. Se ha hallado en una zona que se cree ser un basurero, ya que estaba en la cuesta un monte, que algunos historiadores dicen haber habido un castillo musulmano, en el siglo XIII¹. Sin embargo, junto con la escoria, había muchos trozos de cerámica de épocas anteriores y posteriores a la ocupación musulmana, por lo que sin otras análisis, no es posible decir con seguridad su época. La zona se caracteriza geológicamente por la existencia de pizarras, areniscas de tonos rojizos (rodeno).

2.2.1.2. La escoria

La escoria es el producto resultante de la fundición de los minerales (mena), en el proceso de purificación de los metales. Suele ser una mezcla de óxidos y silicatos, y incluso impurezas no metálicas. Pueden tener un aspecto más vítreo o más denso, de acuerdo con la mayor o menor facción de sílice existente en la composición. Por este motivo posee una forma y textura irregular, dependiendo en gran medida de los materiales constituyentes. Los procesos pueden ser ferrosos y no ferrosos, conforme aprovechen el hierro o no.

Nuestra escoria (*figura 2.19 y 2.20*) tiene como medida más grande 5'5 cm y pesa 0,400 kg. Su color es oscuro, de antracita, y su textura es muy irregular, con pequeños agujeros por toda la superficie, de dimensiones y profundidad que van de los pocos centímetros a los pocos micrómetros. A pesar de los agujeros, es muy densa y consistente. Los detalles en la *tabla 2.7*.



Fig. 2.20. Otra vista general de la escoria. Es posible observar su forma y textura irregulares.

Está cubierta por una capa fina de color rojo-anaranjado, que se distribuye de modo irregular por la superficie, que corresponderá a óxidos de hierros. Además de los óxidos, la escoria tiene asociada una fina capa de material terroso, de color grisáceo-marronazo, también dispuesta de modo heterogéneo. El material terroso se ha depositado en algunos de los agujeros y está concrecionado en algunos puntos de la superficie (*figura 2.21 y 2.22*). Puntualmente, hay también material orgánico, que parece ser de nidos de insectos o arácnidos. El material es leve, de color blanco y espesor fino.

Tabla 2.7. Características formales de la escoria

Dimensiones generales (cm)	5'5 x 5 x 3'5 (forma irregular)
Peso (kg)	0,400
Color	Oscuro; Antracita
Textura	Muy irregular (<i>figura 4.20</i>) Pequeños agujeros por toda la superficie, de dimensiones y profundidad que van de los pocos centímetros a los pocos micrómetros
Consistencia	Densa
Materiales superficiales	Fina capa de óxidos rojizos-anaranjados Fina capa de material terroso grisácea-marronaza Material orgánico (nidos) de color blanco y espesor fino



Fig. 2.21. Detalle de la escoria, donde se puede observar los agujeros -algunos con depósitos- y la capa grisácea-marronazo.



a)



b)

Fig. 2.22. Detalles de la escoria; a) y b) aquí se puede ver la capa terrosa en el borde superior derecho.

En situación real de intervención, se considerarían todos los materiales depositados en la superficie. En nuestro caso práctico se ha restringido la investigación al depósito terroso. Sin embargo, interesa señalar que la intención es encontrar unas condiciones operativas óptimas para la limpieza experimental de la escoria y que del mismo modo que hemos estudiado en profundidad la capa terrosa, se tendría que hacer lo mismo para los otros materiales, separadamente, ya que cada uno tiene unas características propias y las condiciones de intervención con el láser (parámetros) podrían ser diferentes en cada una de las situaciones. En este trabajo final de máster se propone una metodología operativa de intervención que se va a describir en las siguientes secciones.

2.2.2. Caracterización de la escoria

2.2.2.1. Microscopia Óptica (MO)

En una observación más en detalle al MO, vemos que los depósitos son de constitución heterogénea, con granos de cuarzo agregados por una matriz fina, microcristalina (*figuras 2.23 a 2.25*). Dependiendo de los sitios, la capa presenta más o menos granos de cuarzo. Hay granos de hábito cúbico o paralelepípedo, y granos de formato más irregular, de formas redondeadas/romboidales, como se especifica en la *tabla 2.8*. El brillo que se observa en algunos granos minerales junto a la estructura laminar de los mismos podrá indicar la presencia de micas (filosilicatos).

Tabla 2.8. Características de la capa de depósito terroso

	Características (zonas)	Dimensiones (μm)
Matriz	Fina; Homogénea; Rugosa; Heterogénea	-
Granos	Paralelepípedos/cúbicos Romboidales/redondeados	Entre 15 y 120

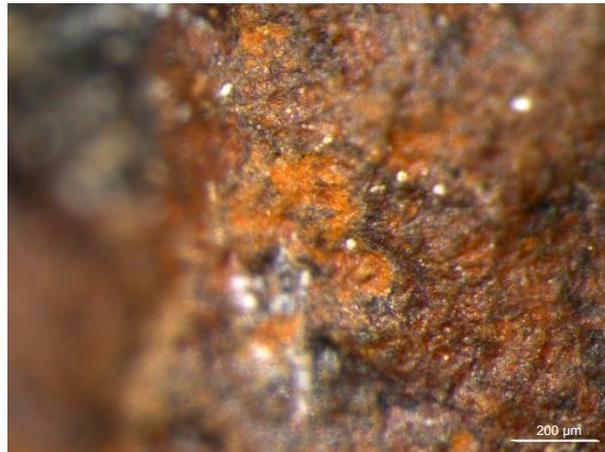


Fig. 2.23. Foto al MO; ampliación x50. Detalle de la capa de óxidos.

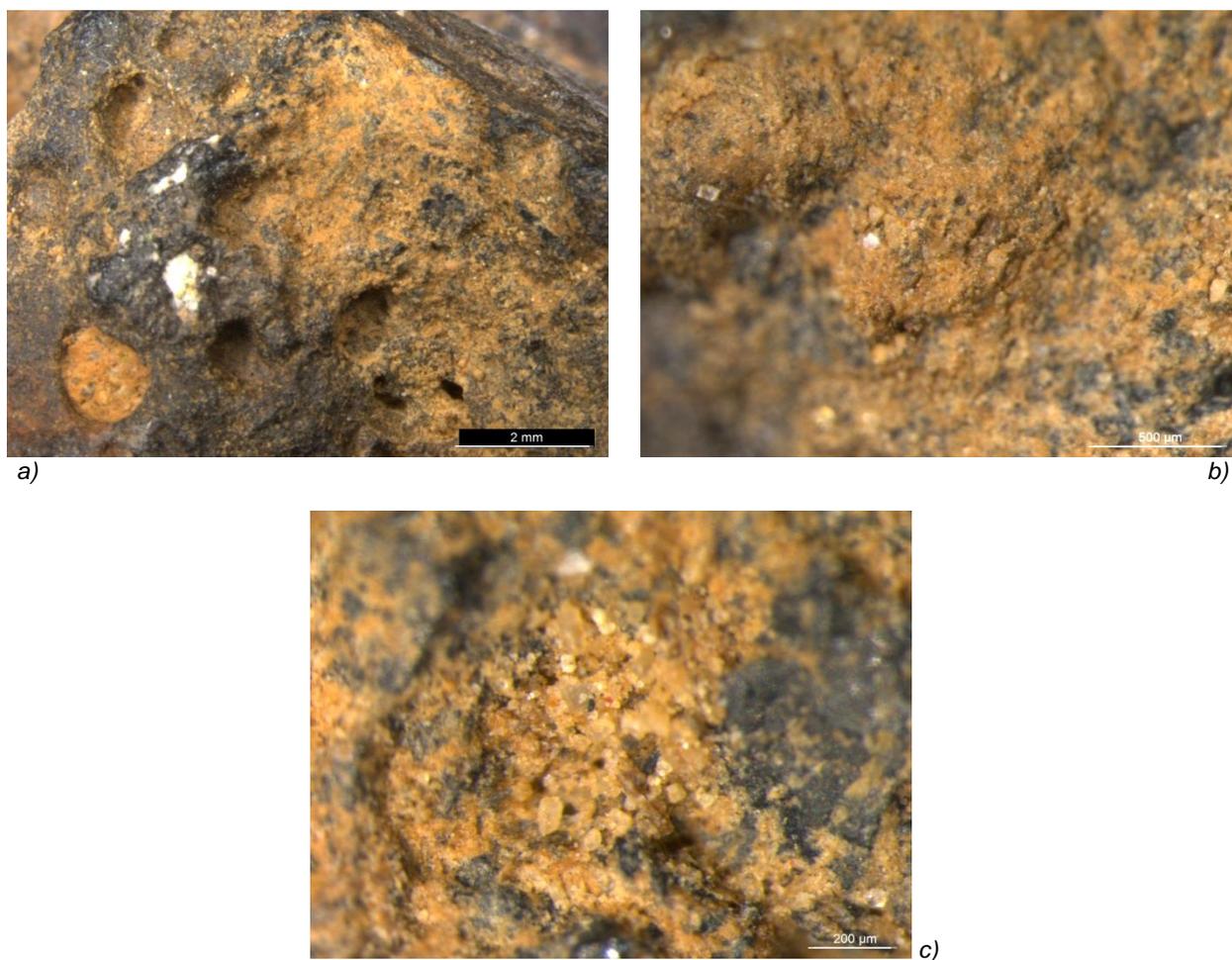


Fig. 2.24. Fotos al MO de la capa terrosa; a) ampliación x8; detalle de la capa terrosa en la superficie y en el agujero; b) ampliación x50; detalle de la textura (es posible ver granos de cuarzo); c) ampliación x50; detalle de la irregularidad de la capa terrosa y la heterogeneidad de sus granos.



Fig. 2.25. Foto al MO; ampliación x12. Detalle del material orgánico (nido).

2.2.2.2. Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

Instrumentación

Espectmetro FTIR-ATR Vertex 70. Detector DGTS. N°scans 32. Resolución 4 cm^{-1} .

Análisis cualitativos

Con el propósito de caracterizar cualitativamente la capa de depósitos terrosos de la escoria, se han hecho, también, análisis FTIR. En el espectro FTIR de la capa de depósito de nuestra muestra (*figura 2.26*), se identificaron dos principales bandas, asociadas a la presencia de carbonato (CO_3), a $\lambda = 1398 \text{ cm}^{-1}$ y a la presencia de arcillas (Si-O), a $\lambda = 1004 \text{ cm}^{-1}$. Se ha evidenciado también bandas asociadas a óxidos de hierro (Fe-O), cerca del $\lambda =$

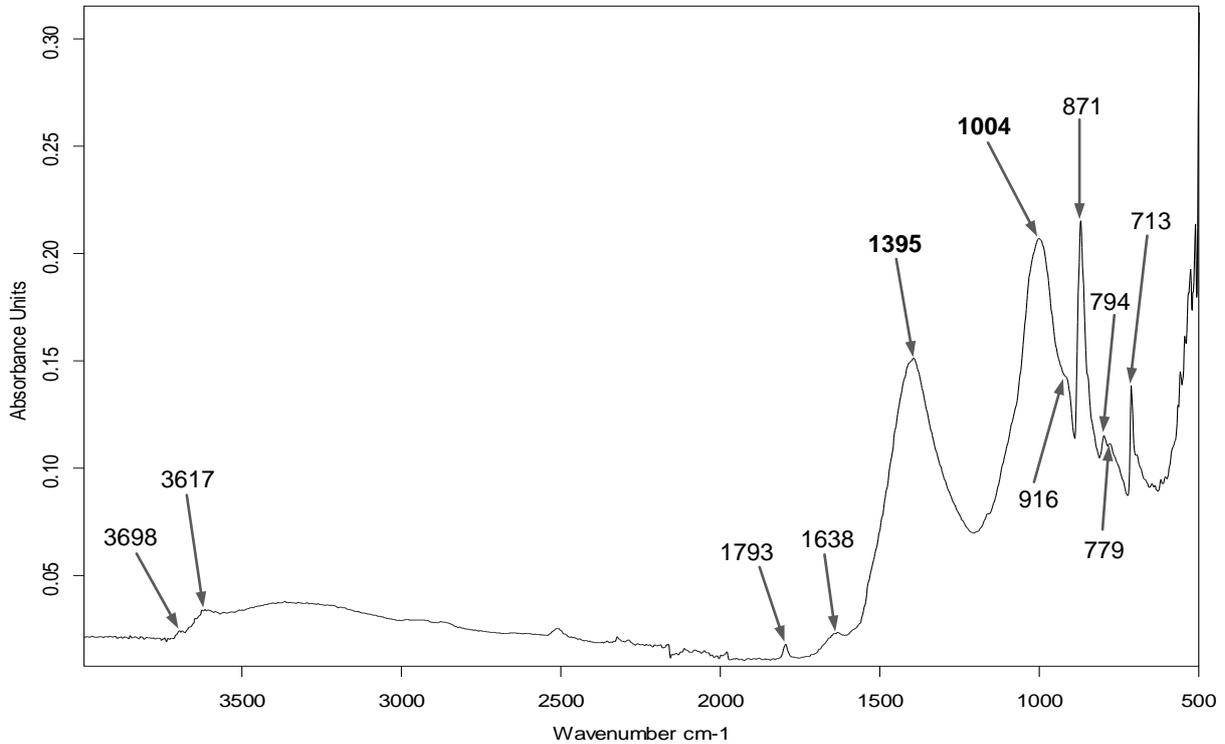


Fig. 2.26. Espectro de infrarrojo de la capa de depósito terrestre de la escoria. Se observan dos principales picos de vibraciones a $\lambda = 1395$ y a 1004 cm^{-1} .

La *tabla 2.9.* resume las principales bandas de infrarrojo identificadas y su correspondiente asignación a modos de vibraciones de calcita y cuarzo/silicatos.

Tabla 2.9. Valores de los picos resultantes del FTIR, asignaciones y interpretación

Muestra	Número de ondas (cm ⁻¹)	Asignación	Interpretación
Escoria	3690, 20	Vibraciones tensión OH (agua fijada estructuralmente en arcillas)	La capa de depósitos superficiales de la muestra de escoria está mayoritariamente integrada por minerales arcillosos y calcita.
	3400-200	Vibraciones tensión OH (agua fijada físicamente en arcillas)	
	1798	Vibraciones de grupo carbonato $\nu_1 + \nu_4$	
	1636	Vibraciones flexión OH arcillas	
	1398	Vibraciones tensión asimétrica CO ₃ ν_3	
	1165, 1004	Vibraciones tensión Si-O arcillas	
	919	Vibraciones deformación OH (Al(OH)) arcillas	
	874,	Vibraciones tensión asimétrica CO ₃ ν_2	
	797, 779	Vibraciones tensión Si-O, Si-O-Al arcillas	
	710	Vibraciones tensión simétrica CO ₃ ν_4	
	528	Vibraciones deformación Si-O-Si arcillas, Fe-O óxidos de hierro	

Con estos resultados podemos concluir, cualitativamente, que la capa de depósitos terrosos se constituye de materiales inorgánicos, mayoritariamente calcita y minerales arcillosos.

Análisis cuantitativos

Sin embargo, hemos visto a lo largo de esta memoria que para encontrar unas condiciones operativas óptimas hay que estudiar con detalle y profundidad las características de la pieza y los materiales a eliminar. En concreto, tanto la composición como el espesor de los depósitos influyen considerablemente en la elección de los parámetros del láser. La capa de nuestra muestra tiene un bajo espesor, que oscila entre 1-10 μm . Por este motivo, otros parámetros que hemos considerado también en la caracterización de la capa a eliminar ha sido su densidad (ρ). A efectos de la limpieza láser, no es lo mismo tener una capa de material de baja o acentuada densidad a igualdad de espesor, ya que además, se sabe que los materiales inorgánicos suelen ser más difícil de eliminar que los orgánicos por su mayor nivel de absorción de la radiación electromagnética.¹³⁰ Por esta razón, se ha desarrollado un modelo teórico para determinar los la densidad promedio y, de aquí, la conductividad promedio y capacidad calorífica promedio del depósito a eliminar.

¹³⁰ SIANO, S., *et al.*, op. cit., p. 427

Para determinar el valor promedio de estas magnitudes se debe conocer la composición de dichos depósitos superficiales. Esto último, a su vez, va a ser importante en la elección de las condiciones operativas de láser.

Objetivo

El objetivo de esta fase de esta memoria ha sido establecer un método teórico que permita conocer y averiguar la proporción relativa de los dos principales componentes de la capa de depósito terroso a eliminar y, a su vez, su densidad y conductividad térmica aproximada. A tal efecto, se ha elegido un sistema binario de calcita-caolinita, que constituye una aproximación idealizada más simple de la capa de depósitos hallados en la escoria (*tabla 4.10*).

Tabla 2.10. Composición del sistema binario utilizado como referencia para calcular la composición de los depósitos de la escoria.

Constituyentes del depósito	Componentes usados en el sistema binario de referencia	Densidad (g/cm ³)	Conductividad térmica (W/mK)	Capacidad calorífica (J/KgK)
Calcita	Calcita (C) ¹³¹	2,71	3,60	840
Arcilla	Caolinita (K) ¹³²	2,5	0,16	920

Procedimiento experimental

El procedimiento ha consistido en preparar mezclas binarias de los dos componentes en diferentes proporciones y luego analizarlos por espectroscopia FTIR.

En el procedimiento desarrollado se han efectuado los siguientes pasos:

1. Pesado en la balanza analítica de las cantidades correspondientes de los minerales de referencia en un rango de concentraciones que variaba de 0 a 100% de cada uno de ellos (*tabla 2.11*).
2. Homogenización de la mezcla en mortero de ágata.
3. Obtención del espectro infrarrojo de cada mezcla de referencia.
4. Selección de las bandas de absorción infrarrojas de calcita y caolinita más idóneas para llevar a cabo el estudio cuantitativo.
5. Selección del método de integración basado en la medida de la altura de bandas h_C (altura de banda de calcita), h_K (altura de banda de caolinita).
6. Cálculo de la proporción relativa de la altura de bandas h_C/h_K .
7. Construcción de la curva de calibrado h_C/h_K vs. concentración calcita (%) (*figura 2.32*).
8. Estimación de la composición de los depósitos ferrosos de la escoria a partir de la curva de calibrado construida.

¹³¹ BESOAIN, E., *Mineralogía de Arcillas de Suelos*, p 295

¹³² *Ibidem*, p. 338

Tabla 2.11. Proporción de los constituyentes del sistema binario de referencia.

Composición en peso (%)	
Calcita (C)	Caolinita (K)
100	0
80	20
60	40
50	50
40	60
20	80
0	100

Resultados y discusión

La *tabla 2.12* resume los resultados obtenidos en la serie de mezclas binarias de referencia para el cociente de alturas de banda h_C/h_K . Se han escogido para la calcita la banda a 1394 cm^{-1} y para la caolinita la banda a 1004 cm^{-1} .

Tabla 2.12. Valor Promedio y Desviación standard de la mezcla de fases (C-K) y de la capa de la escoria

Composición en peso (%)	h_{1394}/h_{1004}	
	Valor promedio	Desviación standard
100		
80	1,00	0,16
60	0,57	0,04
50	0,34	0
40	0,28	0,03
20	0,14	0,02
0		
Capa escoria	0,91	0,15

En la *figura 2.26* y *2.27* se indican con color de la línea base a izquierda y derecha de cada banda seleccionadas para efectuar las integraciones.

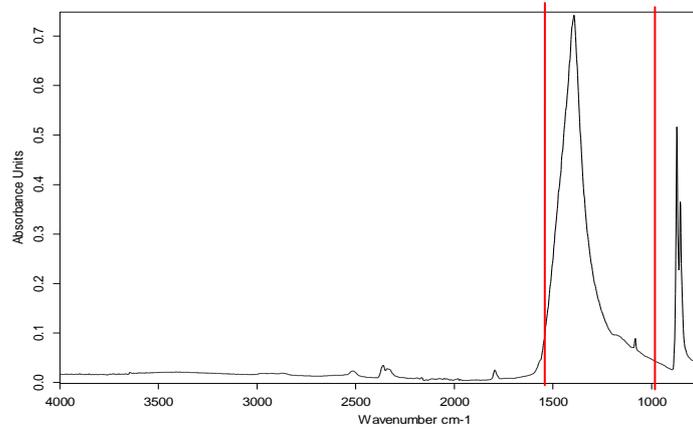


Fig. 2.27. Espectros de infrarrojo FTIR de la calcita pura.

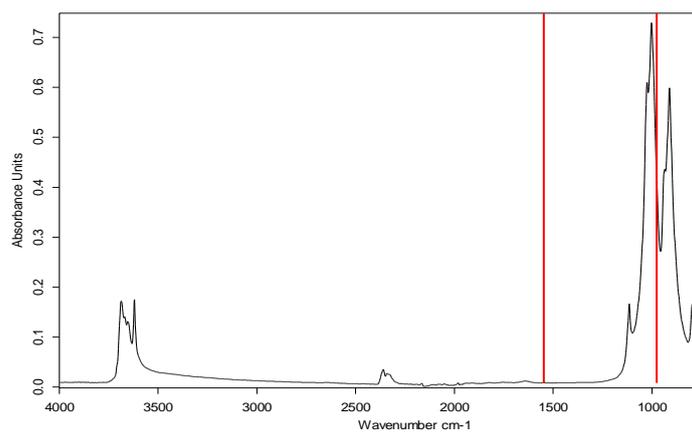


Fig. 2.28. Espectros de infrarrojo FTIR de la caolinita pura.

La figura 2.29 muestra el conjunto de espectros infrarrojos obtenidos en la serie de mezclas binarias C-K. La figura 2.29 muestra dos espectros infrarrojos correspondientes a las mezclas al 60% y 80% de calcita, en los que se observa la diferencia en alturas de banda (señaladas a gris) a la medida que cambia la proporción la muestra.

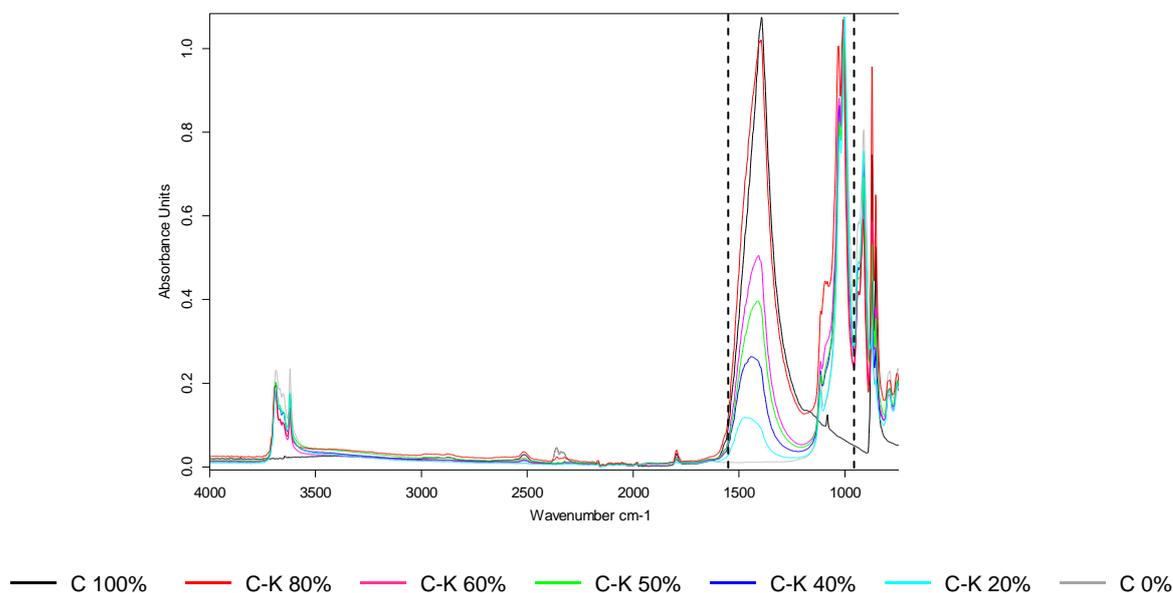


Fig. 2.29. Espectros de infrarrojo FTIR de la creta de 0 a 100%.

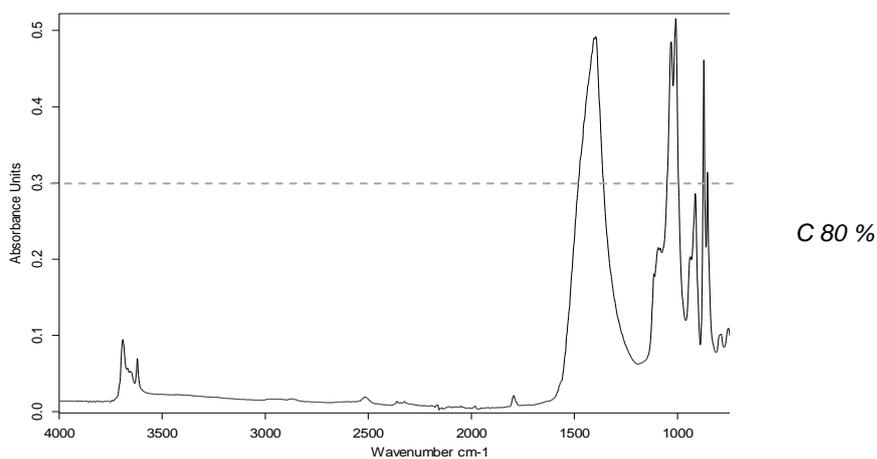
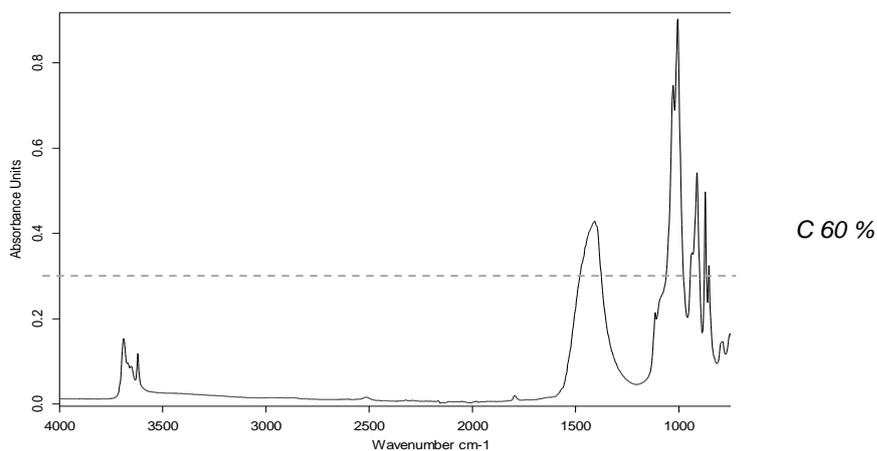


Fig.2.30. Comparación de la altura de bandas de los espectros C 80%, C 60%.



(continuación) Comparación de la altura de bandas de los espectros C 80%, C 60%.

Del mismo modo, la *figura 2.31* muestra es espectro infrarrojo obtenido en los depósitos terrosos de la escoria.

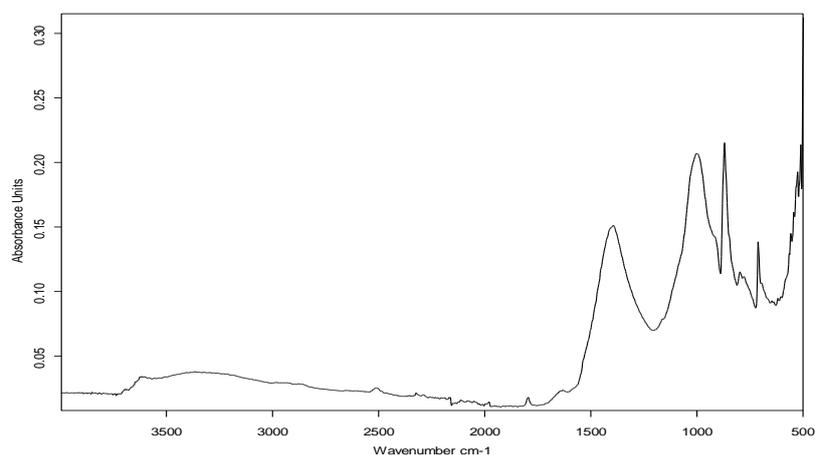


Fig. 2.31. Espectro infrarrojo de la capa de depósitos de la escoria.

Con los resultados obtenidos se ha procedido a construir la curva de calibrado (*figura 2.32*) en lo que se representa el cociente h_C/h_K frente a la proporción de calcita. En dicha gráfica se aprecia un buen ajuste de los valores experimentales que siguen una ley matemática exponencial crecente. Este comportamiento es típico en espectroscopía FTIR. Una vez construida la curva de calibrado se procedió a representar en ello el valor de h_C/h_K obtenido en la muestra real (*tabla 2.13*), que también se representa en la *figura 2.32*.

Se concluye que la capa terrosa tiene una una composición aproximada de de 75% de calcita y 25% de caolinita.

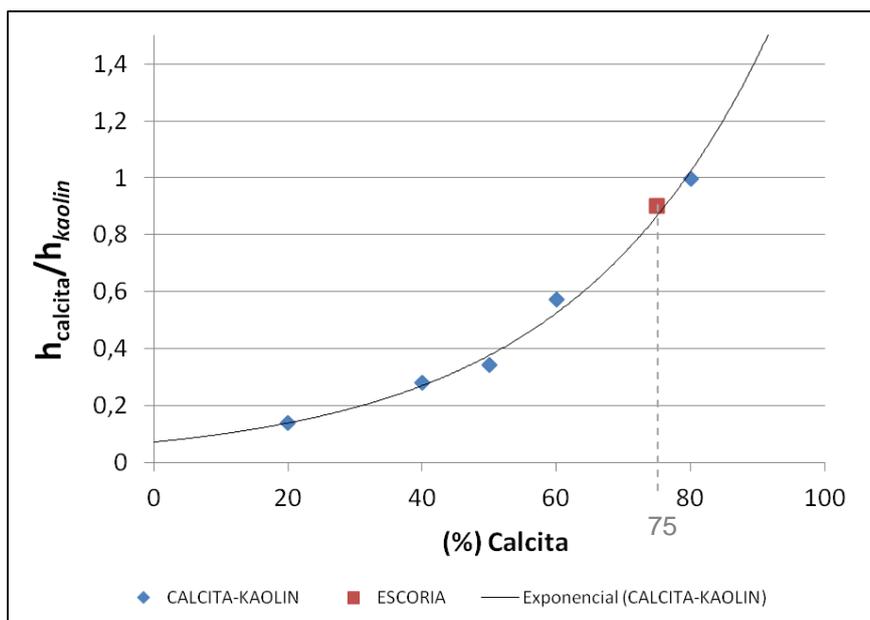


Fig. 2.32. Gráfica de la evolución exponencial de promedios del sistema binario probado en comparación con el valor de la capa de depósito de la escoria.

Tabla 2.13. Valores de absorbanza del análisis a la costra de la escoria en el FTIR

	h_{1394}	h_{1004}
Capa escoria	0,102	0,054

2.2.3. Optimización de aspectos de la limpieza con láser

Hemos visto previamente la importancia de conocer las características de los materiales (sustrato y depósitos) a intervenir y como esto va a influir a la hora de elegir unas condiciones operativas óptimas del láser. De esas características se destaca la conductividad térmica y, a su vez, la densidad. De hecho, los valores de conductividad térmica, capacidad calorífica específica y densidad directamente determinan la variación de la temperatura producida en punto de incidencia del haz láser en el momento de la limpieza (vide infra). Estos valores son de gran interés, porque permiten ajustar de forma precisa las condiciones de trabajo del equipo láser a cada caso. De ahí es la importancia de los métodos semi-empíricos que permitan la estimación *à priori*, de estas magnitudes de particular relevancia en capas de depósitos de composición compleja (mezclas binarias, terciarias, etc.).

Según Siano, et al., la optimización de la limpieza de los objetos metálicos se basa en gran parte en la estimación de la variación de temperatura en el punto de limpieza en la superficie metálica del sustrato (cuando esta esté descubierta y sin fenómenos de mineralización acentuados).¹³³

¹³³ SIANO, S., et al., op. cit., p. 427

Con la expresión matemática (2.1), los autores describen la dependencia de la variación de la temperatura en la superficie, correlacionando las diferentes variables propias del material de que está constituida la capa de concreciones o depósitos a eliminar. Además, el espesor (l), flujo de calor proveniente de una intensidad de absorción homogénea del láser ($I_a(t) = (1 - R)I(t)$), la reflectancia (R), de la superficie metálica y la intensidad de incidencia del láser, en espacio (z) y tiempo (t):

$$\Delta T(z, t) = \frac{1}{K_m} \sqrt{\frac{D_m}{\pi}} \left\{ \int_0^t I_a(t-t') \frac{e^{-\frac{z^2}{4D_m t'}}}{\sqrt{t'}} dt' + \sum_{n=1}^{\infty} \int_0^t \frac{I_a(t-t')}{\sqrt{t'}} \left[e^{-\frac{(2nl-z)^2}{4D_m t'}} + e^{-\frac{(2nl+z)^2}{4D_m t'}} \right] dt' \right\} \quad (2.1)$$

Si nos fijamos en el primer término de esta expresión D_m que aparece dentro de la raíz cuadrada, comprobamos que es un parámetro directamente dependiente de la densidad, conductividad térmica y capacidad calorífica del sustrato, como se aprecia en la expresión (2.2),

$$D_m = \frac{K_m}{\rho_m C_m} \quad (2.2)$$

donde D_m es la difusividad, K_m es la conductividad térmica, ρ_m es la densidad y C_m es la capacidad calorífica del material.

El cálculo de la densidad promedio de los depósitos se efectúa a partir de la expresión matemática (2.3) y (2.4) en que se utilizan los valores medios de densidad de la calcita y arcilla recogidos de la bibliografía y que se indican en la *tabla 2.10*.

$$\rho_{\text{deposito escoria}} = \rho_{\text{calcita}} \times \text{Conc}_{\text{calcita}} + \rho_{\text{caolinita}} \times \text{Conc}_{\text{caolinita}} \quad (2.3)$$

$$\rho_{\text{deposito escoria}} = 2,7 \times 0,75 + 2,5 \times 0,25 = \mathbf{2,65 \text{ g/cm}^3} \quad (2.4)$$

El cálculo de la conductividad promedio de los depósitos se ha hecho de igual modo que para la densidad, usando valores referencia de conductividad térmica de la calcita y arcilla (2.5 y 2.6).

$$K_{\text{deposito escoria}} = K_{\text{calcita}} \times \text{Conc}_{\text{calcita}} + K_{\text{caolinita}} \times \text{Conc}_{\text{caolinita}} \quad (2.5)$$

$$K_{\text{deposito escoria}} = 3,6 \times 0,75 + 0,16 \times 0,25 = \mathbf{2,74 \text{ W/mK}} \quad (2.6)$$

Por último, se ha hecho el cálculo de la capacidad calorífica promedio de los depósitos, con base en valores medios relativos de la capacidad calorífica de la calcita y arcilla (2.7 y 2.8).

$$C_{\text{deposito escoria}} = C_{\text{calcita}} \times \text{Conc}_{\text{calcita}} + C_{\text{caolinita}} \times \text{Conc}_{\text{caolinita}} \quad (2.7)$$

$$C_{\text{deposito escoria}} = 840 \times 0,75 + 920 \times 0,25 = \mathbf{860 \text{ J/kgK}} \quad (2.8)$$

A partir de estos tres valores promedio se calcula, entonces, la difusividad (D_m) del material a eliminar, aplicando la expresión (2.2).

$$D_m = \frac{2,74}{2,65 \times 860} = \quad (2.2)$$

Este valor es, como se ha visto previamente y por la expresión (2.1), una de las variables que influirá a la hora de caracterizar el material a eliminar, concretamente el modo como actuará la temperatura sobre el material, a través de su variación térmica.

Los valores de los depósitos terrosos y los de referencia del hierro se pueden observar en la *tabla 2.14*.

2.2.3. Condiciones operativas del láser para el caso de la escoria

En este apartado se hará una propuesta de condiciones operativas base del láser para los principales parámetros considerados en esta memoria para una posible intervención de limpieza en la escoria, lo que será la culminación del trabajo de revisión e investigación de los casos de estudio y, posteriormente, del análisis práctico de la escoria. Aunque la escoria esté constituida por otros compuestos en porcentajes menores, su principal componente es el hierro¹³⁴, así que usaremos datos generales de este material como referencia para nuestra muestra, tal y como se ha referido en la *tabla 2.14*.

Tabla 2.14. Resumen de las características referencia del Hierro y de los depósitos

Magnitudes	Hierro	Depósitos de la escoria
- Temperatura de fusión (°C)	1535	-
- Conductividad térmica (W/k.m)	75	2,74
- Densidad (Kg/cm ³)	7874	2,65
- Capacidad calorífica (J/kgK)	473	860
- Difusividad (m ² /s) (x10 ⁻⁶)	19,34	1202,28

¹³⁴ Como se evidenció mediante análisis con SEM.EDX.

Se observa la evidente diferencia entre los valores de difusividad de los depósitos terrosos de la escoria y del hierro, siendo los primeros mucho más afectados por la temperatura que el hierro. Es decir, la variación de temperatura será más elevada en los depósitos que en el sustrato de hierro, lo que en un principio es mejor para el soporte, ya que el umbral de ablación será menor que el umbral de alteración, resultando, en teoría, en una eliminación del material con unos valores idóneos al sustrato.

2.2.3.1. Base teórica

- El hierro absorbe muy poco en el infrarrojo cercano a lejano (especialmente), por lo que aguanta una longitud de onda entre [1064-10600 nm]
- Su temperatura de fusión es alta y su conductividad térmica baja, así que la duración de pulso no necesita ser muy corta, aunque se lo pretenda.
- La superficie es muy irregular y con muchos huecos, resultando que el haz no llegue de igual modo a toda la superficie y huecos. Koh, *et al.*, sugiere para este caso la utilización de pulsos de baja energía e irradiación a diferentes ángulos.¹³⁵
- La capa de depósito terroso es fina, con un espesor entre 1-10 μm , pero la escoria es densa y gruesa, lo que permite un mayor margen de actuación y diferenciación.
- La aplicación de una fase líquida entre la superficie y el láser ha demostrado aumentar la proporción de material eliminado en gran parte de los casos de limpieza con láser de hierro, incluso en la eliminación de material orgánico, como granos de sílice. (agua o etanol)
- El depósito es claro, pero al humedecer se torna más oscuro, absorbiendo la radiación en mayor medida.

2.2.3.2. Condiciones operativas y justificación teórica

La *tabla 2.15* resume las dos propuestas de condiciones operativas base del láser para la limpieza de la escoria. Se ha hecho una propuesta con el láser CO₂ y la otra con el láser Nd:YAG, modo Q-switch.

Tabla 2.15. Propuestas de condiciones operativas base del láser para la limpieza de la escoria

Propuesta 1

Tipo de láser	Nd:YAG
Longitud de onda (y régimen)	1064 nm en régimen Q-switch (pulso corto)
Fluencia	[0,5-2 J/cm ²]
Duración de pulso	[10-20 ns]
Seco/húmeda	Superficie humectada con etanol en las zonas a incidir con el laser

¹³⁵ KOH, Y. S., (B) op. cit., p. 99

Propuesta 2

Tipo de láser	Láser CO ₂
Longitud de onda (y régimen)	10600 nm – TEA (pulsado)
Fluencia	[1-10 J/cm ²]
Duración de pulso	[10-50 ns]
Seco/húmeda	Superficie humectada con etanol en las zonas a incidir con el láser

La materia inorgánica absorbe muy poco en cualquier longitud de onda, por lo que en un principio, un efecto fotomecánico tal vez fuera el más adecuado, eliminando la capa de depósito por presión de choque de las ondas de radiación. Siendo el sustrato denso y espeso y con una conductividad térmica relativamente baja, la posibilidad de inducir daños en la superficie sería baja. Pero nuestra intención es conseguir un compromiso entre fenómenos fotomecánicos y foto-termales.

En la **primera propuesta** se usaría el láser Nd:YAG, modo Q-switch y se basaría fundamentalmente en fenómenos fotomecánicos, si la duración de pulso estuviera abajo de los 10 ns. Por este motivo se ha escogido una duración de pulso encima de los 10 ns y hasta los 20 ns, en teoría, un rango que permitiera inducir presión, pero sin un aumento demasiado marcado del pico de calor en el punto de incidencia. La fluencia alternaría en el rango referido, dependiendo de la zona a irradiar: zonas más lisas, fluencia más alta (más energía aplicada) y zonas de huecos fluencia más baja (menos energía), como mencionan Koh, *et al.*¹³⁶ La humectación de la superficie con una capa fina de líquido, en un principio potenciaría el efecto de la radiación incidida, al oscurecer la capa (aumentando la absorvancia) e inducir a un nivel de vaporización que causaría la proyección de las partículas minerales, tal y como sugiere Dickmann.¹³⁷ Sería etanol y no agua, ya que ésta puede conllevar a procesos de oxidación en el hierro, metal muy sensible a la presencia de agua.

En la **segunda propuesta** se elegiría el láser CO₂, TEA (pulsado), que se basaría en fenómenos mayoritariamente foto-termales. La longitud de onda elegida es menos energética, por lo que los valores de fluencia serían más elevados que los de la propuesta 1. Al ser pulsado, introduciría también el factor de presión en el punto de incidencia. El intervalo de duración de pulso propuesto sería, en una base, el suficiente para calentar el sustrato y desencadenar los mecanismos termales de ablación, pero sin causar un aumento excesivo de temperatura y su propagación. Además, como hemos visto, la difusividad de la capa terrosa es bastante superior a la de la escoria, por lo que no sería necesaria una temperatura muy elevada para conseguir sobrepasar el umbral de ablación. La humectación de la superficie, sería por el mismo principio del calentamiento de esta capa de etanol que permitiría la remoción del los granos más incrustados.

¹³⁶ KOH, Y. S., (B) *et al.*, p. 99

¹³⁷ DICKMANN, K., *et al.*, p. 75

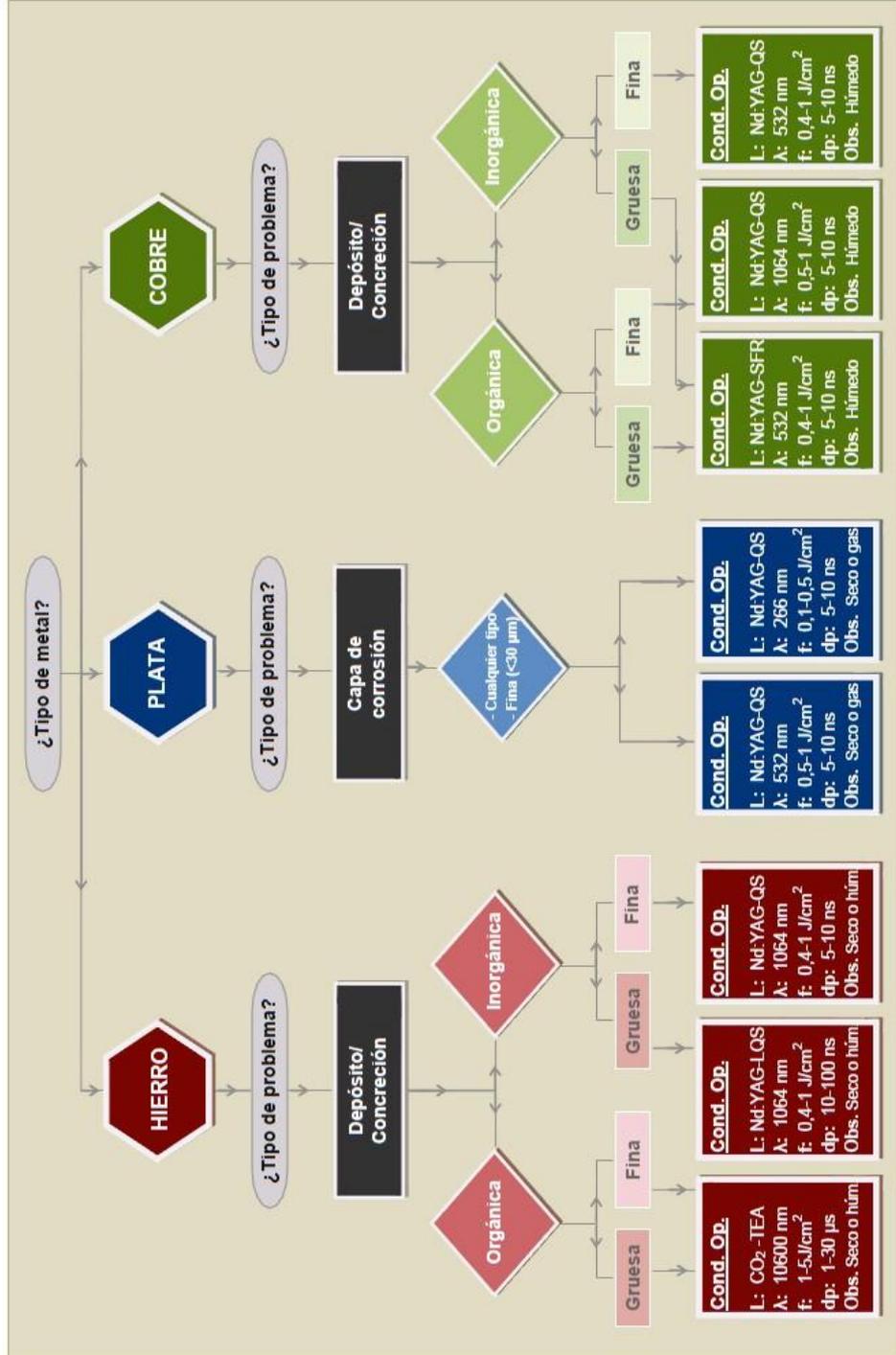
CONCLUSIONES

La conclusión de este Trabajo Final de Máster tendrá la forma esquemática de un diagrama de flujo. No se pretende hacer una “receta” o “fórmula magistral” que se pueda aplicar indiscriminadamente en todos los casos. No ha sido eso nuestro propósito, ya que tan poco sería posible dada la multiplicidad de factores que intervienen a la hora de limpiar, como se ha podido observar a lo largo del trabajo. Lo que se ha pretendido, efectivamente ha sido esquematizar y planificar el proceso selectivo, proponiendo procesos semi-empíricos que faciliten y permitan realizar con mayor precisión la selección de condiciones operativas de la limpieza.

Como síntesis de todo el estudio bibliográfico y experimental realizado se propone el siguiente diagrama de flujo, que será de aplicación general para una primera aproximación y análisis de cada cas de estudio.

CONCLUSIÓN.

DIAGRAMA DE FLUJO



BIBLIOGRAFÍA

AGNOLETTI, S., BRINI, A., NICOLAI, L. *Current Work in Laser Cleaning of the Porta Del Paradiso.*, [en línea] eds., Springer Berlin Heidelberg, 2007. [consulta en: 13.06.2012] ISBN 978-3-540-72130-7.
Disponible: http://dx.doi.org/10.1007/978-3-540-72310-7_4

BARRIO MARTÍN, J, *et al*, “Estudio de los Análisis de Deterioro y Propuesta de Conservación y Restauración de Objetos de Hierro Recuperados del Fondo del Mar”, [en línea], en: *Arqueometría*. Actas del VI Congreso Ibérico de Arqueometría Universidad de Girona, 2005. [consulta en: 17.10.2011] ISBN 978-84-612-1114-2.
Disponible: http://copernic.udg.es/arqueometria/PARTS/11_Proyecto11.pdf

BARRIO MARTÍN, J., “La Tecnología Láser Aplicada a Los Procesos De Conservación y Restauración De Objetos Metálicos Arqueológicos” [en línea], *Patrimonio Cultural De España*, 2010, no. 4. [consulta en: 22.10.2010] ISSN 1889-3104.
Disponible: <http://www.calameo.com/read/000075335d0a70e570294>

BATISHCHE, S., *et al.*, *1320 Nm Range Nd:YAG-Laser in Restoration of Artworks made of Bronze and Other Metals*, [en línea] eds., Springer Berlin Heidelberg, 2005. [consulta en: 20.02.2012] ISBN 978-3-540-27176-5.
Disponible: http://dx.doi.org/10.1007/3-540-27176-7_11

BESOAIN, E., *Mineralogía de Arcillas de Suelos*, [en línea] Instituto Interamericano de Cooperación para la Agricultura, San José, Cuesta Rica, 1985, p 295, [consultado en 2.07.2012] ISBN 92-9039-067-0

BURMESTER, T., *et al*. *Femtosecond Laser Cleaning of Metallic Cultural Heritage and Antique Artworks*, [en línea], eds., Springer Berlin Heidelberg, 2005. [consulta en: 20.02.2012] ISBN 978-3-540-27176-5.
Disponible: http://dx.doi.org/10.1007/3-540-27176-7_8

CHAMÓN FERNÁNDEZ, J., BARRIO MARTÍN, J, CRIADO PORTALA, A. “El Láser De Ablación Como Herramienta de Limpieza en el Patrimonio Arqueológico” [en línea], en: *Anales De La Real Sociedad Española De Química*, 2004, vol. Nº. 4. pp. 265-269. [consulta en: 18.10.2011] ISSN 1575-3417.
Disponible: <http://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=2994822>

CHAMÓN FERNÁNDEZ, J. *Arqueometría, Conservación y Restauración De Los Metales Dorados Medievales* [en línea], Universidad Complutense de Madrid, 2010. [consulta en: 17.10.2011], ISBN: 978-84-693-8330-8
Disponible: http://dx.doi.org/10.1007/3-540-27176-7_9

COLLIEU, A. M., POWNEY, D. J. *Propiedades Mecánicas de los Materiales*, [en línea], Editorial Reverté, Barcelona, 1977, p 270 [consultado a 3.07.2012] ISBN 84-291-4142-1

Disponible:

http://books.google.es/books?id=N3-7-j-pcKgC&pg=PA270&dq=conductividad+t%C3%A9rmica+hierro&hl=pt-PT&sa=X&ei=eFL9T4jTHoOx0QXaxq2uBw&redir_esc=y#v=onepage&q=conductividad%20t%C3%A9rmica%20hierro&f=false

ESPLUGAS, S, CHAMURRAS, M. E., *Fundamentos de Transmisión de Calor – Textos Docentes*, [en línea], Universidad de Barcelona, nº 305, p 109 [consultado a 5.06.2012], ISBN 84-875-2991-6.

Disponible:

http://books.google.es/books?id=CvEp7R8VcfcC&pg=PT111&dq=la+menores+longitudes+de+onda+son+mas+energeticas&hl=pt-PT&sa=X&ei=fMz9T5-ZCPK00QXO5_iuAw&redir_esc=y#v=onepage&q=la%20menores%20longitudes%20de%20onda%20son%20mas%20energeticas&f=false

DAVIS, M., *Laser Cleaning the Abergavenny Hoard: Silver Coins from the Time of William the Conqueror.*, [en línea], eds., Springer Berlin Heidelberg, 2007. [consulta en: 7.06.2012] ISBN 978-3-540-72130-7.

Disponible: http://dx.doi.org/10.1007/978-3-540-72130-7_6

DEGRIGNY, C, *et al.* "Laser Cleaning of Tarnished Silver and Copper Threads in Museum Textiles" [en línea] en: *Journal of Cultural Heritage*, 1, 2003, vol. 4, Supplement 1, no. 0. pp. 152-156. [consulta en: 18.06.2012] ISSN 1296-2074.

Disponible: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1296207402011913>

DICKMANN, K., *et al.* *Archaeological Ironwork: Removal of Corrosion Layers by Nd:YAG-Laser*, [en línea] eds., Springer Berlin Heidelberg, 2005. [consulta en: 16.02.2012] ISBN 978-3-540-27176-5.

Disponible: http://dx.doi.org/10.1007/3-540-27176-7_9

DRAKAKI, E., *et al.* "Laser Cleaning on Roman Coins", [en línea] en: *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 2004, vol. 79, no. 4. pp. 1111-1115. [consulta en: 16.10.2011]

ISSN 0947-8396.

Disponible: <http://dx.doi.org/10.1007/s00339-004-2657-3>

DUARTE, J., PEÇAS, P., "Limpieza Com Laser De Excimeros De Papéis e Pergaminhos Com Lama" [en línea], en: *Revista De Metalurgia*, 1998, vol. 34, no. 2. [consulta en: 28.03.2012]

Disponible: <http://revistademetalurgia.revistas.csic.es/index.php/revistademetalurgia/article/view/669/681>

FEKRSANATI, F., *et al.* "Investigations regarding the Behaviour of Historic Glass and its Surface Layers Towards Different Wavelengths Applied for Laser Cleaning" [en línea], en: *Journal of Cultural Heritage*, 0, 2001, vol. 2, no. 4. pp. 253-258, [consulta en: 28.03.2012] ISSN 1296-2074.

Disponible: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S129620740101130X>

FISHBURN, J. M., *et al.*, “Study of the Fluence Dependent Interplay between Laser Induced Material Removal Mechanisms in Metals: Vaporization, Melt Displacement and Melt Ejection” [En línea], EN: *Applied Surface Science*, 5/15, 2006, vol. 252, no. 14. pp. 5182-5188. [consulta en: 2.06.2012] ISSN 0169-4332.

Disponible: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433205010536>

GARBACZ, H, *et al.* “Optimized Laser Cleaning of Metal artworks–evaluation of Determinants”, [en línea] en: *Physics Procedia*, 2010, vol. 5, Part A, no. 0. pp. 457-466. [consulta en: 3.10.2011] ISSN 1875-3892.

Disponible: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1875389210005948>

GARBACZ, H, *et al.* “Effect of Laser Treatment on the Surface of Copper Alloys”, [en línea] en:

Applied Surface Science, 6/15, 2011, vol. 257, no. 17. pp. 7369-7374. [consulta en: 9.07.2012] ISSN 0169-4332.

Disponible: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433210017782>

GERVAIS, A., *et al.*, *Cleaning Historical Metals: Performance of Laser Technology in Monument Preservation*, [en línea] eds., Springer Berlin Heidelberg, 2007. [consulta en: 16.12.2011] ISBN 978-3-540-72130-7.

Disponible: http://dx.doi.org/10.1007/978-3-540-72130-7_5

GOLOVLEV, V, *et al.* “Laser Characterization and Cleaning of Nineteenth Century Daguerreotypes” [en línea], en: *Journal of Cultural Heritage*, 8/1, 2000, vol. 1, Supplement 1, no. 0. pp. S139-S144. [consulta en: 18.06.2012] ISSN 1296-2074.

Disponible: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1296207400001850>

HILDENHAGEN, J., DICKMANN, K. “Excimer Laser for Fundamental Studies in Cleaning Hewn Stone and Medieval Glass” [en línea], en: *Journal of Cultural Heritage*, 1, 2003, vol. 4, Supplement 1, no. 0. pp. 118-122, [consulta en: 5.04.2012] ISSN 1296-2074.

Disponible: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1296207402011883>

JOHN F, A., “Laser Divestment for Natural History Museum Collections” [en línea], en: *Journal of Cultural Heritage*, 8/1, 2000, vol. 1, Supplement 1, no. 0. pp. S259-S262. [consulta en: 28.03.2012], ISSN 1296-2074.

Disponible: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1296207400001400>

KAUTEK, W, *et al.* “Laser Interaction with Coated Collagen and Cellulose Fibre Composites: Fundamentals of Laser Cleaning of Ancient Parchment Manuscripts and Paper” [en línea], en: *Applied Surface Science*, 5, 1998, vol. 127–129, no. 0. pp. 746-754. [consulta en: 5.07.2012] ISSN 0169-4332.

Disponible: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433297007356>

KOH, Y. S. *Laser Cleaning as a Conservation Technique for Corroded Metal Artifacts*. [en línea], Lulea University of Technology, Sweden, Diciembre, 2005. [consulta en: 3.10.2011] ISBN 1402-1544.

Disponible: <http://epubl.ltu.se/1402-1544/2006/02/LTU-DT-0602-SE.pdf>

KOH, Y., SÁRADY, I. *Surface Cleaning of Iron Artefacts by Lasers*. [en línea], eds., Springer Berlin Heidelberg, 2005. [consulta en: 20.02.2012] ISBN 978-3-540-27176-5.

Disponible: http://dx.doi.org/10.1007/3-540-27176-7_12

KOH, Y, SÁRADY, I., “Cleaning of Corroded Iron Artefacts using Pulsed TEA CO₂- and Nd:YAG-Lasers”, [en línea] en: *Journal of Cultural Heritage*, 1, 2003, vol. 4, Supplement 1, no. 0. pp. 129-133. [consulta en: 2.05.2012] ISSN 1296-2074.

Disponible: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1296207402011408>

KOH, Y. S. “Cleaning of oxides from copper artifacts using a frequency-dobled Nd:YAGI laser” [en línea], en: *Laser Cleaning as a Conservation Technique for Corroded Metal Artfacts.*, Lulea University of Tecnology, Sweden, Diciembre, 2005. [consulta en: 3.10.2011] ISBN 1402-1544.

Disponible: <http://epubl.ltu.se/1402-1544/2006/02/LTU-DT-0602-SE.pdf>

LANDUCCI, F., *et al.* “Laser Cleaning of Fossil Vertebrates: A Preliminary Report” [en línea], *Journal of Cultural Heritage*, 8/1, 2000, vol. 1, Supplement 1, no. 0. pp. S263-S267. [consulta en: 23.11.2012] ISSN 1296-2074.

Disponible: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1296207400001412>

LEE, JM; Y. U, JE, KOH, Y. S. “Experimental Study on the Effect of Wavelength in the Laser Cleaning of Silver Threads”, [en línea], en: *Journal of Cultural Heritage*, 1, 2003, vol. 4, Supplement 1, no. 0. pp. 157-161. [consulta en: 16.10.2011] ISSN 1296-2074.

Disponible: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1296207402011925>

LEE, J. M., WATKINS, K. G. “In-Process Monitoring Techniques for Laser Cleaning” [en línea], en: *Optics and Lasers in Engineering*, 10, 2000, vol. 34, no. 4–6. pp. 429-442. [consulta en: 2.04.2012] ISSN 0143-8166.

Disponible: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S014381660000737>

MARCZAK, J., *et al.* *Experimental and Theoretical Indications on Laser Cleaning.*, [en línea] eds., Springer Berlin Heidelberg, 2005. [consulta en: 20.02.2012] ISBN 978-3-540-27176-5.

Disponible: http://dx.doi.org/10.1007/3-540-27176-7_13

MARKZAC. J., *et al.* “Characterization of Laser Cleaning of Artorks” [en línea], en: *Sensors*, N 8 (10), 2008 [consultado en: 6.07.2012] ISSN: 1424-8220

Disponible: www.mdpi.com/1424-8220/8/10/6507

MOTTNER, P., *et al.* *Laser Cleaning of Metal Surface - Laboratory Investigations* [en línea], eds., Springer Berlin Heidelberg, 2005. [consulta en: 16.02.2012] ISBN 978-3-540-27176-5

Disponible: http://dx.doi.org/10.1007/3-540-27176-7_10

OCHOCIŃSKA, K., KAMIŃSKA, A., ŚLIWIŃSKI, G., “Experimental Investigations of Stained Paper Documents Cleaned by the Nd:YAG Laser Pulses” [en línea], en: *Journal of Cultural Heritage*, 1, 2003, vol. 4, Supplement 1, no. 0. pp. 188-193. [consulta en: 23.11.2012] ISSN 1296-2074.

OSVALDO, S., *et al.*, "Lasers and Coherent Light Sources" [en línea], en: TRÄGER, F., (ed.), *Springer Handbook of Lasers Optics*, eds Springer Berlin Heidelberg, 2012, part C, pp. 641-1089 [consulta en: 1.06.2011], ISBN 978-3-642-19408-5

Disponible: http://dx.doi.org/10.1007/978-3-642-19409-2_11

ZEB, A., *Prediction of Effective Thermal Conductivity of Fluid Saturated Porous Media: in situ Thermo Physical Measurement*, [en línea], Quaid-i-Azam University, Islamabad, Pakistan, 2009 [consultado en 4.03.2012]

Disponible: <http://pr.hec.gov.pk/Thesis/706S.pdf>

PEREIRA, G, PIRES, M, COSTA, B, *et al.* "Selectividade Da Limpeza por Laser Aplicada a Objectos Museológicos Em Ferro", [en línea], en: *Corrosão e Protecção De Materiais*, Set 2008, vol. vol.27, no. Nº 3. pp. 74 - 81. [consulta en: 28.03.2012] ISSN ISSN 0870-1164.

Disponible: <http://www.scielo.oces.mctes.pt/pdf/cpm/v27n3/v27n3a01.pdf>

PESSOA, T. O., *Avaliação da influência da mineralogia, índice de vazios e teor de umidade em propriedades térmicas de solos*, [en línea], Pontifícia Universidade Católica do Rio De Janeiro, Setembro 2006. [consultado en 3.07.2012]

Disponible:

http://www.maxwell.lambda.ele.puc-rio.br/Busca_etds.php?strSecao=resultado&nrSeq=9507@1

PINI, R., *et al.* "Tests of Laser Cleaning on Archeological Metal Artefacts", [en línea], en: *Journal of Cultural Heritage*, 8/1, 2000, vol. 1, Supplement 1, no. 0., pp. S129-S137. [consulta en: 3.10.2011] ISSN 1296-2074.

Disponible: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1296207400001394>

SALIMBENI, R., PINI, R., SIANO, S., "A Variable Pulse Width Nd:YAG Laser for Conservation" [en línea], en: *Journal of Cultural Heritage*, 1, 2003, vol. 4, Supplement 1, no. 0. pp. 72-76. [consulta en: 18.05.2012] ISSN 1296-2074.

Disponible: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1296207402011494>

SALIMBENI, R.; PINI, R., SIANO, S. "Achievement of Optimum Laser Cleaning in the Restoration of Artworks: Expected Improvements by on-Line Optical Diagnostics" [en línea], *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 6/29, 2001, vol. 56, no. 6. pp. 877-885. [consulta en: 3.02.2012], ISSN 0584-8547.

Disponible: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0584854701001975>

SIATOU, A., *et al.* "A Comprehensive Study for the Laser Cleaning of Corrosion Layers due to Environmental Pollution for Metal Objects of Cultural Value: Preliminary Studies on Artificially Corroded Coupons", [en línea], en: *Laser Chemistry*, vol 2006. [consulta en: 3.10.2011]

Disponible: <http://www.springerlink.com/content/g873062075p5n045/>

SIANO, S., *et al.*, *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* [en línea], Springer Berlin/Heidelberg, 2012. [consulta en: 16.02.2012] ISBN 0947-8396.

Disponible: <http://dx.doi.org/10.1007/s00339-011-6690-8>

SOKHAN, M.; HARTOG, F., MCPHAIL, D., *Surface Analysis of the Laser Cleaned Metal Threads*, [en línea] eds., Springer Berlin Heidelberg, 2005. [consulta en: 16.02.2012] ISBN 978-3-540-27176-5.

Disponible: http://dx.doi.org/10.1007/3-540-27176-7_29

STEEN, W. M., MAZUMDER, J., *Laser Material Processing*, [En línea], 4th Springer London, 2010. [consulta en: 15.12.2010] ISBN 978-1-84996-062-5.

Disponible:

<http://www.springerlink.com/content/978-1-4419-1301-2/#section=672852&page=3&locus=22>

STRLIČ, Matija, *et al.* "Surface Modification during Nd:YAG (1064 Nm) Pulsed Laser Cleaning of Organic Fibrous Materials" [en línea], en: *Applied Surface Science*, 2/28, 2003, vol. 207, no. 1–4. pp. 236-245. [consulta en: 5.07.2012], ISSN 0169-4332.

Disponible: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433202013715>

ZUCCHIATTI, A., *et al.* "IBA Analysis of a Laser Cleaned Archaeological Metal Object: The San Esteban De Gormaz Cross (Soria-Spain)" [en línea], en: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 12/15, 2011, vol. 269, no. 24. pp. 3115-3119. [consulta en: 3.10.2012], ISSN 0168-583X.

Disponible: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0168583X11004356>

Consulta en línea:

BRODARD, V., "Le laser comme moyen de dégagement de produits de corrosion sur un objet archéologique : le cas de la dorure sur alliage cuivreux" [en línea], en: *CeROArt*, 2012

Disponible: <http://ceroart.revues.org/2571>

SCHREINER, M., STRLIČ, M., SALEIMBENI, R., (eds.), *Handbook on the Use of Conservation and Conservation Science*, [en línea] COST office, 2008, e-ISBN 10:973 88109 30, e-ISBN 13:978 973 88109 3 8

Disponible: <http://www.science4heritage.org/COSTG7/booklet/>

"Introduction to Laser Technology", [en línea], en: *Laser Cleaning – CVI Melles Griot 2009 Technical Guide*, vol, 2, cap. 10, pp. 10.2-10.28

Disponible: <https://www.cvimellesgriot.com/Products/Documents/TechnicalGuide/Laser-Guide.pdf>

AGRADECIMIENTOS

El Trabajo Final de Máster no podría estar completo sin hacer los debidos y queridos agradecimientos a las personas que hicieron este momento posible.

Comenzaré por mis padres, a quienes debo todo lo que soy y la posibilidad de hacer este Máster aquí en España. A mi hermano, a quién tanto admiro.

A mi Directora del TFM, Teresa Doménech, por su especial dedicación, paciencia, correcciones y aprecio por mi trabajo.

A mis amigos, los que están lejos, pero que están siempre presentes.

A mis compañeros de piso también, por la paciencia e preocupación en estos últimos meses, y a los ya “cuasi” compañeros de este piso (ahora ellos mismos haciendo sus tesis).

A Mariana, una vez más, por partilla y compañerismo en esta senda académica.

A aquellos profesores y compañeros de máster que han hecho de la experiencia académica un momento de verdadero aprendizaje. A todos, gracias.