INDICE

1. INTRODUCCION 23

1.1. OBJETIVOS 24
1.2. HIPOTESIS PROPUESTAS 25

2. ANTECEDENTES 31

2.1. EL CAMBIO AMBIENTAL Y LAS OBRAS DE ARTE 38
2.2. EL OZONO ESTRATOSFÉRICO Y LA RADIACIÓN SOLAR ULTRAVIOLETA 38
2.3. COLORIMETRÍA Y CIENCIA DE VISIÓN DE COLOR 42
2.4. BASTONCILLOS Y CONOS 43
2.5. EL OBSERVADOR STANDARD DE LA CIE 45
2.6. ESPECTROSCOPÍA 47
2.7. LA MEDICIÓN DE LA LUZ 47
2.8. LA RADIACION SOLAR 48
2.9. PROPIEDADES ESPECTRALES 49

3. METODOLOGÍA 51

3.1. MÉTODOS Y DATOS 51
3.2. INSTRUMENTOS 57

4. DESARROLLO 63

4.1. REFLECTIVIDAD RELATIVA DE LA IMPRIMACION 63
4.2. MEDICION DE LA ESPECTROSCOPIA DEL COLOR 64
4.2.1. REFLECTIVIDAD DE LAS CATAS AL OLEO 64
4.2.2. REFLECTIVIDAD DE LAS CATAS AL TEMPLE 78
4.2.3. ABSORBANCIA O DENSIDAD OPTICA DE LAS CATAS 92
4.2.4. AJUSTANDO LOS MODELOS 103

5. DISCUSION 117

5.1. CUANTIFICACIÓN DEL DAÑO 117
5.2. PREDICCIÓN DEL DAÑO 128

6. CONCLUSIONES 131

7. APLICACIONES 135

7.1 ESPECTROSCOPÍA DE LA COLORIMETRÍA DE MUNSELL 136
7.2. LOS FRESCOS DE LA CATEDRAL DE VALENCIA 154
7.3. POMPEYA: LA CASA DE ARIADNA 175
7.4. ILUMINACIÓN EN EL MUSÉE DES ARTS DÉCORATIFS DE PARÍS 179
7.5. ILUMINACIÓN DEL DEPÓSITO DE LA COLECCIÓN DIOR - GALIANO EN RICHELIEU 183

8. BIBLIOGRAFÍA 188

LISTA DE ILUSTRACIONES

Figura 1.1 Espectro de la irradiancia solar el 30 de noviembre de 2007 27
Figura 1.2 Cantidad de energía por fotón 28
Figura 2.1 Salida de aire del túnel del viento de NASA Ames 33
Figura 2.2 El experimento con alfalfa a los 90 días 33
Figura 2.3 Lectura instrumentos ER-2 40
Figura 2.4 Diagrama de Cromaticidad de CIE 1931 44
Figura 2.5 La comparación de colores con el Observador Estándar de la CIE 46
Figura 3.1 Experimento de las catas 52
Figura 3.2 Oleos realizados por el autor de esta tesis 54
Figura 3.3 Interior espectrómetro 60
Figura 3.4 Espectrómetro para las mediciones 62
Figura 3.5 Espectrómetro realizando mediciones a través de una fibra óptica 62
Figura 4.1 Reflectividad relativa de la imprimación 64
Figura 4.2 Reflectividad relativa del Aceite de Linaza 65
Figura 4.3 Detalle de Aceite de Linaza 65
Figura 4.4 Reflectividad relativa del Blanco de Titanio 66
Figura 4.5 Detalle de Blanco de Titanio 66
Figura 4.6 Reflectividad relativa del Amarillo de Cadmio 67
Figura 4.7 Detalle de Amarillo de Cadmio 67
Figura 4.8 Reflectividad relativa del Naranja de Cadmio 68
Figura 4.9 Detalle de Naranja de Cadmio 68
Figura 4.10 Reflectividad relativa del Bermellón 69
Figura 4.11 Detalle de Bermellón 69
Figura 4.12 Reflectividad relativa del Ocre-amarillo WN 70
Figura 4.13 Detalle de Ocre-amarillo WN 70
Figura 4.14 Reflectividad relativa del Siena 71
Figura 4.15 Detalle de Siena Tostado 71
Figura 4.16 Reflectividad relativa del Azul Ultramar 72
Figura 4.17 Detalle de Azul Ultramar 72
Figura 4.18 Reflectividad relativa del Azul Cobalto 73
Figura 4.19 Detalle de Azul Cobalto 73
Figura 4.20 Reflectividad relativa del Azul Ultramar temple WN 74
Figura 4.21 Detalle de Azul Ultramar Temple WN 74
Figura 4.22 Reflectividad relativa del Negro Vegetal de Sennelier 75
Figura 4.23 Detalle de Negro Vegetal de Sennelier 75
Figura 4.24 Reflectividad relativa del Negro Marfil 76
Figura 4.25 Detalle reflectividad relativa del Negro Marfil 76
Figura 4.26 Reflectividad relativa del Carmín 77
Figura 4.27 Detalle de Carmín 77

Figura 4.28 Reflectividad relativa del temple 79
Figura 4.29 Detalle de del aglutinante del temple 79
Figura 4.30 Reflectividad relativa del Blanco de Titanio 80
Figura 4.31 Detalle de Blanco de Titanio Temple 80
Figura 4.32 Reflectividad relativa del Amarillo Limón 81
Figura 4.33 Detalle de Amarillo Limón 81
Figura 4.34 Reflectividad relativa del Naranja 82
Figura 4.35 Detalle de Naranja Temple 82
Figura 4.36 Reflectividad relativa del Rojo Escarlata 83
Figura 4.37 Detalle de Rojo Escarlata 83
Figura 4.38 Reflectividad relativa del Ocre Amarillo 84
Figura 4.39 Detalle de Ocre Amarillo 84
Figura 4.40 Reflectividad relativa del Siena Tostado 85
Figura 4.41 Detalle de Siena Tostado 85
Figura 4.42 Reflectividad relativa del Azul Ultramar Kremer 86
Figura 4.43 Detalle de Azul Ultramar Kremer 86
Figura 4.44 Reflectividad relativa del Verde 87
Figura 4.45 Detalle de del Verde 87
Figura 4.46 Reflectividad relativa del Azul Cerúleo 88
Figura 4.47 Detalle de Azul Cerúleo 88
Figura 4.48 Reflectividad relativa del Negro Marfil 1 89
Figura 4.49 Detalle de del Negro Marfil 1 89
Figura 4.50 Reflectividad relativa del Negro Marfil 2 90
Figura 4.51 Detalle reflectividad relativa del Negro Marfil 2 90
Figura 4.52 Reflectividad relativa del Carmín 91
Figura 4.53 Detalle del Carmín 91
Figura 4.54 Agrupamiento de colores por espectro de absorción 93
Figura 4.55 Absorbancia del Grupo 1 95
Figura 4.56 Absorbancia del Grupo 2 96
Figura 4.57 Absorbancia del Grupo 3 97
Figura 4.58 Absorbancia del Grupo 4 98
Figura 4.59 Absorbancia del Grupo 5 99
Figura 4.60 Absorbancia del Grupo 6 100
Figura 4.61 Absorbancia del Grupo 7 101
Figura 4.62 Absorbancia del Grupo 8 102
Figura 4.63 Espectroscopía del Blanco de Titanio 107
Figura 4.64 Predicción del daño del Blanco de Titanio 108
Figura 4.65 Espectroscopía del Amarillo de Cadmio 109
Figura 4.66 Predicción del daño del Amarillo de Cadmio 110
Figura 4.67 Espectroscopía del Bermellón 111
Figura 4.68 Predicción del daño del Bermellón 112
Figura 4.69 Espectroscopía del Ocre Amarillo 113

Figura 4.70 Predicción del daño del Ocre Amarillo 114
Figura 4.71 Espectroscopía del Negro Vegetal..... 115
Figura 4.72 Predicción del daño del Negro Vegetal 116
Figura 5.1 Agrupamiento de los daños de las catas al óleo 118
Figura 5.2 Daño en los colores del Grupo 1 119
Figura 5.3 Daño en los colores del Grupo 2 120
Figura 5.4 Daño en los colores del Grupo 3 121
Figura 5.5 Daño en el Grupo 4 122
Figura 5.6 Agrupamiento de los daños de las catas al temple..... 123
Figura 5.7 Daño en las catas al temple del Grupo 1..... 124
Figura 5.8 Daño en las catas al temple del Grupo 2..... 125
Figura 5.9 Daño de las catas en el Grupo 3..... 126
Figura 5.10 Detalle del daño producido en las pinturas al temple del grupo 3 126
Figura 5.11 Daño en las pinturas al temple del Grupo 4..... 127
Figura 5.12 Detalle del daño producido en las pinturas al temple del grupo 4 127
Figura 5.13 Modelo generado con los datos *originales* 129
Figura 5.14 Predicción del modelo *original* con los datos de la *cata filtrada* 130
Figura 5.15 Predicción del modelo *original* con los datos de la *cata expuesta* 130
Figura 7.1.1 Sistema tridimensional de Munsell..... 138
Figura 7.1.2 Gráfica del tono de Munsell Rojo (5R) 140
Figura 7.1.3 Gráfica del tono de Munsell Amarillo – Rojo (5YR) 140
Figura 7.1.4 Gráfica del tono de Munsell Amarillo (5Y) 141
Figura 7.1.5 Gráfica del tono de Munsell Verde – Amarillo (5GY) 141
Figura 7.1.6 Gráfica del tono de Munsell Verde (5G) 142
Figura 7.1.7 Gráfica del tono de Munsell Azul – Verde (5BG)..... 142
Figura 7.1.8 Gráfica del tono de Munsell Azul (5B)..... 143
Figura 7.1.9 Gráfica del tono de Munsell Purpura - Azul (5PB)..... 143
Figura 7.1.10 Gráfica del tono de Munsell Purpura (5P)..... 144
Figura 7.1.11 Gráfica del tono de Munsell Rojo - Purpura (5RP) 144
Figura 7.1.12 Gráfica del cromo de Munsell Croma 2..... 145
Figura 7.1.13 Gráfica del cromo de Munsell Croma 4..... 145
Figura 7.1.14 Gráfica del cromo de Munsell Croma 6..... 146
Figura 7.1.15 Gráfica del cromo de Munsell Croma 8..... 146
Figura 7.1.16 Gráfica del cromo de Munsell Croma 10..... 147
Figura 7.1.17 Gráfica del cromo de Munsell Croma 12..... 148
Figura 7.1.18 Gráfica de claridad de Munsell Valor 2 149
Figura 7.1.19 Gráfica de claridad de Munsell Valor 3 150
Figura 7.1.20 Gráfica de claridad de Munsell Valor 4 150
Figura 7.1.21 Gráfica de claridad de Munsell Valor 5 151
Figura 7.1.22 Gráfica de claridad de Munsell Valor 6 151
Figura 7.1.23 Gráfica de claridad de Munsell Valor 7 152
Figura 7.1.24 Gráfica de claridad de Munsell Valor 8 152

Figura 7.1.25 Gráfica de claridad de Munsell Valor 9 153
Figura 7.2.1 Fotografía Cúpula de la Catedral de Valencia 154
Figura 7.2.2 Fotografía ángeles músicos detalle plumas 156
Figura 7.2.3 Fotografía ángeles músicos detalle túnica 157
Figura 7.2.4 Fotografía ángeles músicos detalle nube 158
Figura 7.2.5 Fotografía ángeles músicos detalle ropajes 159
Figura 7.2.6 Fotografía ángeles músicos detalle laúd 160
Figura 7.2.7 Fotografía de la medición en el vitral de la ojiva 162
Figura 7.2.8 Reflectancia de los colores en la Paleta de San Leocadio y Pagano... 163
Figura 7.2.9 Grupos de colores formados por su similitud espectroscópica 165
Figura 7.2.10 Comparación de la reflectividad % en la región del UV 166
Figura 7.2.11 Irradiancia solar en el exterior y en el interior de la Catedral..... 167
Figura 7.2.12 Detalle de la radiación solar que pasa por el vitral de la ojiva..... 168
Figura 7.2.13 Fotografía 1 de los LED instalados en la catedral..... 169
Figura 7.2.14 Fotografía 2 de los LED instalados en la catedral..... 170
Figura 7.2.15 Fotografía 3 de los LED instalados en la catedral..... 171
Figura 7.2.16 Emisiones de las lamparillas LED..... 171
Figura 7.2.17 LEDs y halógenos en el Reconditorio de la Catedral 172
Figura 7.2.18 Gráfica de la atenuación de la irradiancia con diferentes filtros 173
Figura 7.2.19 Fotografía de la radiación solar que incide en los frescos 174
Figura 7.3.1 La Casa de Ariadna en Pompeya con el filtro de policarbonato..... 175
Figura 7.3.2 Medición de la irradiancia solar absoluta 176
Figura 7.3.3 Irradiancia solar en el rango de 280 a 750 nm al mediodía 176
Figura 7.3.4 Efectividad de los filtros comparados con la irradiancia solar 177
Figura 7.3.5 Fotografía en la casa de Ariadna en Pompeya 178
Figura 7.4.1 Fotografía de luces fluorescentes 180
Figura 7.4.2 Espectro de la luz fluorescente 180
Figura 7.4.3 Fotografía de la Diagonal Libensky 181
Figura 7.4.4 Emisión de las luces dicroicas halógenas 181
Figura 7.5.1 Las bolsas conteniendo los modelos de ropa colgados 184
Figura 7.5.2 Uno de los vestidos fuera de la funda en que se los guarda..... 185
Figura 7.5.3 Fotografía con cámara regulada para la luz del día 186
Figura 7.5.4 Espectro de la luz fluorescente utilizada en el depósito 187

LISTA DE CUADROS

Tabla 3.1 Colores expuestos en el experimento de las catas 53
Tabla 4.1 Correspondencia entre los grupos del espectro de absorción..... 94
Tabla 4.2 Ejemplo de modelo correspondiente al Blanco de Titanio Old Holland 105
Tabla 7.2.1 Los colores de los Frescos 164

1

INTRODUCCION

La conservación preventiva cumple la función fundamental de proteger el patrimonio cultural, ralentizando su deterioro. En ella convergen ciencia y tecnología, con conocimientos de la Física, Química y Biología, que se usan en conjunto para el bien de la obra.

Después de que una obra es restaurada y expuesta en un museo o galería, o incluso aquellas obras que no han sido restauradas aun y son expuestas o almacenadas, deben ser tratadas siguiendo ciertos códigos que aseguran su cuidado y protección. Además de preveer una temperatura idónea, controles de humedad, seguridad anti-vandalismo y protección contra el polvo ambiental, se debe controlar el tipo de radiación, que cumple la función de establecer el vinculo triangular entre obra, iluminación y espectador para poder apreciar la misma.

Debido a la fotólisis (rotura de ligaduras químicas en las moléculas), las obras de arte sufren transformaciones en su aspecto final. Estas transformaciones se pueden prevenir o por lo menos ralentizar (considerando el carácter acumulativo de la radiación electromagnética sobre los objetos) si controlamos el medio ambiente del lugar donde se albergan las obras. Éstas, a su vez, se comportaran de manera diferente en el medioambiente en el que se encuentran, dependiendo de su manufactura. Aquí entran aspectos fundamentales entre los cua-

les se distinguen estilos pictóricos, calidad de materiales, pigmentos, aglutinantes barnices y soportes. Todos ellos forman parte de la unión que queda plasmada en una obra. Desde el centro de la misma hasta su superficie ocurren cambios constantemente. Nuestro objetivo es intentar encontrar los cambios que se producen sobre todo a nivel superficial, que pueden cambiar dramáticamente la estética o inclusive el contenido de lo que alguna vez nos quiso contar un artista, e intentar prevenir el daño.

1.1 OBJETIVOS

La presente tesis doctoral tiene como objetivo general aportar un nuevo método de caracterización, medición y predicción del daño que produce la radiación electromagnética a la obra pictórica. El aporte formará parte de lo que a conservación preventiva respecta, de la exhibición y almacenamiento de las obras de arte bajo niveles seguros de luz.

Los objetivos específicos son:

1. Medir con exactitud los cambios de reflectividad y absorción que se producen después de una exposición intensa y prolongada a la radiación solar en el rango de 220 a 850 nm en catas de pintura al óleo y al temple.

2. Generar un modelo que permita usar el método desarrollado en esta Tesis para supervisar las obras que forman nuestro Patrimonio Cultural y contribuir a su conservación preventiva.

3. Crear un programa de alta precisión y calibrado que permita estudiar las obras en el Laboratorio o en el lugar en que se hallan expuestas o depositadas.

4. Expectativa de predicción del daño y estimación del error del mismo.

La pauta de investigación seguida en esta tesis consiste en utilizar catas de pintura como dosímetros de la radiación electromagnética *necesaria* para producir daño. La diferencia entre las partes protegida y expuesta de cada cata se mide con espectroscopía de reflexión y absorción de alta resolución. Los datos obtenidos se utilizan para caracterizar, evaluar y predecir el daño.

No se han estudiado otras formas de energía que podrían afectar a la pintura pero se examinó la región del ultravioleta donde los fotones tienen energía suficiente para producir fotólisis y las zonas de riesgo por acumulación de fotones de baja energía en las moléculas hasta alcanzar la cantidad necesaria para producirles fotólisis. Que la energía esté disponible no implica que será *necesariamente* absorbida por todas las moléculas. Por eso se midió la absorbancia para establecer en qué regiones absorbe energía cada color y cuánta energía absorbe. Estos aspectos de la espectroscopía exceden los límites del paradigma descriptivo-clasificatorio que caracterizó a muchas ramas de la ciencia en la primera mitad del siglo XX. Esta desviación del antiguo paradigma iniciada con otras formas de espectroscopía, microanálisis y espectrografía de masas, abrió un nuevo camino para la investigación científica de las obras pictóricas y preparó su uso en la conservación preventiva de los bienes culturales.

Cerrando este trabajo se han incluido ejemplos de aplicación de la metodología utilizada con el fin de mostrar su utilidad para la conservación preventiva del Patrimonio Cultural.

1.2 HIPOTESIS

En la conservación y restauración del patrimonio cultural se busca la ayuda científica para tratar de detener el deterioro, restaurar el objeto y, si es posible, tomar medidas para evitar futuros daños. La ciencia es un modo ordenado de investigar lo desconocido identificando problemas, proponiendo hipótesis que se ponen a prueba rigurosamente para que la solución (hipótesis) propuesta pueda ser rechazada o provisoriamente aceptada.

1.2.1 HIPOTESIS PROPUESTAS

- Hipótesis 1: El uso de la colorimetría CIE xyz en conservación y restauración de las obras de arte es necesario pero no suficiente.

- Hipótesis 2: Parte del daño es causado por fotones de alta energía que rompen las ligaduras químicas de las moléculas de pigmento, aglutinante y soporte.

- Hipótesis 3: La espectroscopía de alta resolución sobre un rango que incluye y excede el de la luz visible permite identificar la porción del espectro electromagnético que daña a un color o aglutinante dado.

Mientras que para poner a prueba las hipótesis 1 y 2 alcanza con un nuevo análisis del conocimiento disponible, la hipótesis 3 requiere trabajo experimental.

Así, para la Hipótesis 1, si una obra pictórica ha sufrido un daño en el color, la colorimetría puede caracterizar el daño en términos de lo más inmediato: la percepción del color por parte del observador. Ese es un resultado valioso pues muestra el cambio *visible* de un color. Sin embargo, ¿Cuál es la naturaleza del daño? ¿Qué es lo que se ha roto y produce un cambio en la apariencia *xyz* de la obra de arte? La colorimetría no fue desarrollada para tratar estos problemas y es insuficiente para analizarlos. Así, que pueda decirse que un azul se ha desaturado o que un rojo se ha cubierto con una capa negruzca, describe el problema pero no ofrece información suficiente para explorar las causas. Sin embargo, esas exploraciones deberían estar en el centro de la conservación preventiva. La *espectroscopía de reflexión* de alta resolución en el rango de 220 a 850 nm ofrece una vía de solución para este problema.

El espectro en el rango de 250 a 850 nm registrado en Punta del Este (Fig. 1.1) incluye 3.094 observaciones simultáneas. De ellas, 620 corresponden al rojo, con un valor integrado de 3.509,40 $\mu W*cm^{-2}*nm^{-1}$, equivalente a la banda X del sistema CIE, 254 observaciones simultáneas corresponden al verde, con un valor integrado de 1.981,41 $\mu W*cm^{-2}*nm^{-1}$, equivalente a la banda Y del sistema CIE y 247 observaciones simultáneas corresponden al azul, con un valor integrado de 2.229,17 $\mu W*cm^{-2}*nm^{-1}$, equivalente a la banda Z del sistema CIE.

La observación integrada del XYZ es de 7.719,98 $\mu W*cm^{-2}*nm^{-1}$, mientras que la integración del espectro es de 17.522,15 $\mu W*cm^{-2}nm^{-1}$. El sistema XYZ deja sin observar un total de 9.802,17 $\mu W*cm^{-2}*nm^{-1}$ en el rango estudiado. En una corrección reciente, la banda X se basa en 23 medidas (contra 620 de nuestro equipo), la banda Y se basa en 10 medidas (contra 254 de nuestro equipo), y la banda Z se basa también en 10 medidas (contra 247 de nuestro equipo). Aunque el sistema de medición utilizado en este trabajo sirve al objetivo de lograr un máximo de detalle analítico, incluye las tres bandas del sistema XYZ, que pueden mostrarse como tres valores integrales, como valores integrados para cada 5 nm, o como el espectro de alta resolución de cada una de las tres ban-

das. Sin embargo, aunque estos datos son suficientes para esta discusión, la comparación es muy cruda y ligeramente favorable a la hipótesis propuesta ya que en el Observador Standard del CIE, las curvas de XYZ se superponen en parte cubriendo (aunque de modo deficiente) las áreas comprendidas entre X e Y y entre Y y Z (ver Fig. 1.1).

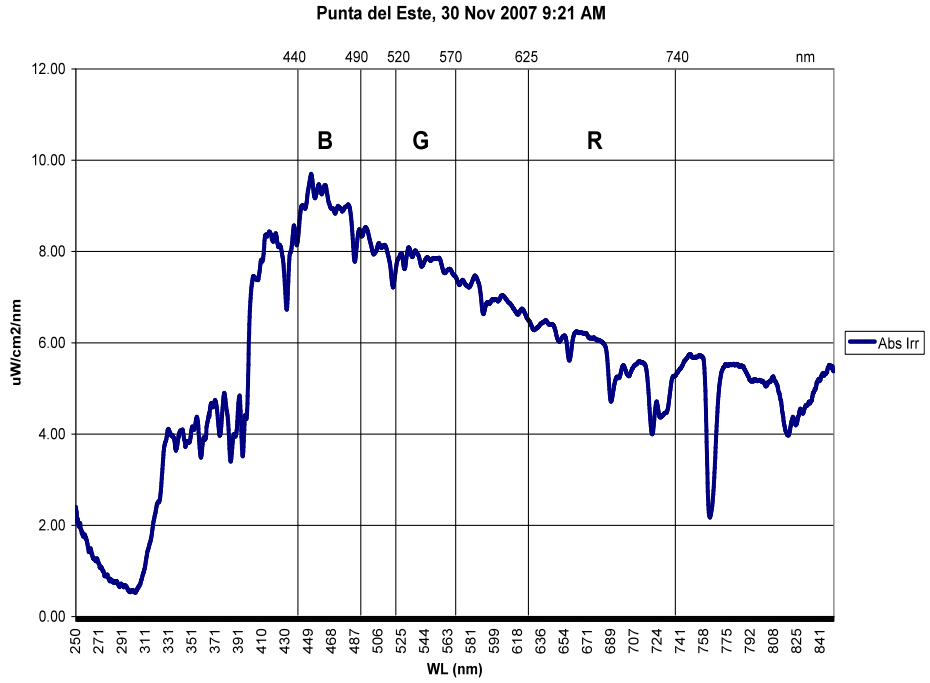

Figura 1.1. Espectro de la irradiancia solar el 30 de noviembre de 2007.

Este ejemplo del espectro de la irradiancia solar el 30 de noviembre de 2007, a las 9:21 AM, en Punta del Este, Uruguay, respalda la hipótesis 1, pues los espectros con rango de 250 a 850 nm tienen más resolución espectral y no dejan espacios con baja densidad de datos entre (X) R, (Y) G y (Z) B. Estos espectros se extienden hacia el extremo de alta energía cuyos fotones pueden romper ligaduras químicas inmediatamente y hacia el infrarrojo donde el calor agregado acelera los procesos químicos y contribuye a la degradación de algunas sustancias. En algunos casos también puede romper ligaduras por acumulación de fotones de baja energía en las moléculas hasta alcanzar el nivel energético necesario para romperlas.

Para la Hipótesis 2, la energía de la radiación electromagnética aumenta en dirección inversa a la longitud de onda (Fig. 1.2) Muchos materiales absorben fotones de energía infrarroja (longitud de onda entre 3.000 y 30.000 nm) con mucha más longitud de onda que la luz visible y mucha menos energía. Por debajo de 3.000 nm, y hasta la luz visible (~700 nm) se halla el infrarrojo cercano, del que se mide una pequeña parte en este trabajo (700-850 nm).

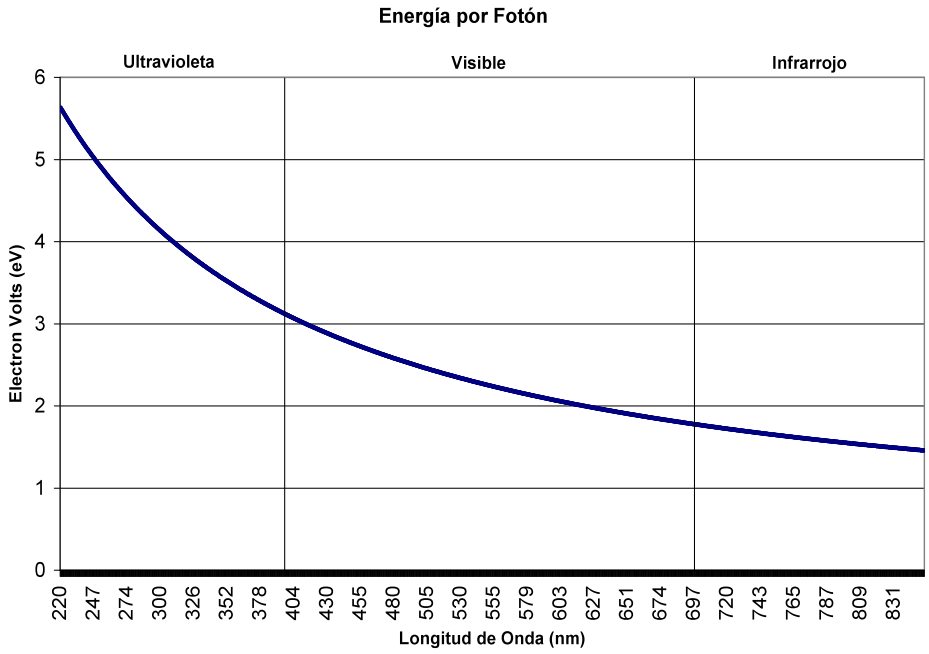

Figura 1.2. Cantidad de energía por fotón.

En la gráfica de la figura 1.2 los fotones de la luz visible (400-700 nm) tienen entre 3.2 y 1.8 eV, mientras que los de la parte de la radiación ultravioleta que se estudia en este trabajo (220-400 nm) tienen entre 3.2 y 5.6 eV cuyo poder para la fotólisis de las moléculas es mucho mayor.

La *fotólisis* (*fotodisociación* o *fotodescomposición*) es una reacción química en la que algunas ligaduras químicas de las moléculas de un compuesto son rotas por los fotones. Se define como la interacción de uno o más fotones con una molécula que sirve de blanco (target molecule). La fotólisis no se limita a la luz visible. Todo fotón con suficiente energía es capaz de afectar las ligaduras químicas

de un compuesto. El fotón es la partícula portadora de todas las formas de radiación electromagnética, incluyendo a los rayos gamma, los rayos X, radiación ultravioleta, luz visible, radiación infrarroja, microondas, y finalmente ondas de radio. Dado que la energía de un fotón es inversamente proporcional a su longitud de onda (Fig.1.2), los fotones con la energía de la luz visible o mayor (ultravioleta, rayos-X y rayos gama) son capaces de producir fotólisis. Es posible producir fotólisis con fotones de menor energía (como ocurre en la radiación infrarroja). En efecto, algunas moléculas son capaces de acumular la energía provista por esos fotones hasta alcanzar el umbral necesario para la fotólisis. Comparada con la que produce la radiación de alta energía, la probabilidad de fotólisis por acumulación de fotones de baja energía es pequeña[1]. Esta discusión sirve para dos propósitos:

1. Mostrar que la radiación electromagnética en el ambiente actual tiene energía suficiente para dañar las moléculas de pigmentos y aglutinantes.

2. Introducir la tercera hipótesis que es el centro de interés de este trabajo.

En la Hipótesis 3 se ha propuesto una respuesta al daño fotolítico de la pintura como problema de la conservación preventiva. Se mira el asunto desde otro ángulo, con nuevas tecnologías desarrolladas para las investigaciones espaciales, tecnologías que se iniciaron en la segunda mitad del siglo pasado.

[1] Campbell et al. 2005, Gregory et al. 2007, McQuarrie 1983, Raven et al. 2005.

2

ANTECEDENTES

En el año 2004 visité el *Centro de Investigaciones Ames* de la NASA en Moffett Field (California) para ver un experimento que estaba realizando mi padre en el predio ubicado entre el extremo sur de la Bahía de San Francisco y la enorme salida de aire del Túnel de Viento más grande del mundo (Fig. 2.1), emplazado en ese Centro de la NASA. Frente a este aparato gigante, el experimento de mi padre parecía un sello de correos. Sin embargo, su diseño fue acaso el origen de mi idea para esta tesis. El experimento (Fig. 2.2) se realizaba en un pequeño vivero que tenía tres divisiones interiores en cada una de las cuales había un grupo de 18 macetas en las que se habían sembrado 0,68 gramos de semillas de alfalfa (*Medicago sativa* L.).

Los factores ambientales dentro del vivero eran iguales en las tres divisiones excepto la radiación electromagnética solar Ultravioleta (UV). En la primera división el techo era una lámina de poliéster que bloquea la radiación UV-B. En la segunda el techo era una lámina de acetato de celulosa que absorbe un 15% de la radiación UV y en la tercera había una lámina que era transparente a la radiación UV y la radiación roja usada en la fotosíntesis. El experimento me parecía algo cómico por su pequeñez manifiesta frente al Túnel de Viento pero mi padre lo tomaba muy en serio. En varias charlas con él aprendí acerca del cambio climático que está sufriendo nuestro planeta y que uno de los factores de

ese cambio es el aumento de la radiación UV que llega a la superficie. Siempre penetró UV en la atmósfera pero en menor cantidad que la actual y algunas de sus bandas más nocivas no llegaban a atravesarla.

Al final del verano volví a la NASA a ver los resultados del experimento. Las plantas que habían crecido sin UV eran verde oscuro, tenían hojas grandes y una altura de unos 60 cm, las que crecieron con reducción del 15 % de UV habían alcanzado menos altura (unos 45 cm) y el verde era menos intenso que en las del grupo anterior. Por último, las expuestas a condiciones actuales sin filtro en el techo, tenían unos 30 cm y sus hojas eran más pequeñas y verde-amarillentas. Cuando se hicieron las medidas exactas, la diferencia entre tratamientos era del 20% tanto para la biomasa por encima como por debajo del suelo. Las plantas que crecieron bajo poliéster se hallaban en una condición artificial y a despecho de su apariencia vigorosa no eran "normales" ya que no habían recibido UV que es parte del ambiente natural del planeta. Las que crecieron bajo el filtro de acetato (reducción del 15% de UV) simularon las condiciones "normales" de la Tierra ya que una reducción del 15% de UV representa aproximadamente un aumento en la concentración del ozono estratosférico del 6 al 7,5% que es lo que se considera la pérdida global de ozono por la acción humana. Por fin, el experimento sin bloqueo de UV muestra los efectos de las condiciones ambientales actuales: una reducción de la biomasa de alrededor del 20%. Los resultados del experimento me ayudaron a entender la gravedad de lo que mi padre decía en sus conferencias científicas y en charlas familiares. En el túnel de viento de la NASA pasaban cosas interesantes y novedosas con respecto a materiales como metales que con sus aleaciones resisten más o menos la influencia del viento, la presión atmosférica, o el calor. Porcelanas que recubren a algunos metales para evitar que se fundan cuando las naves espaciales vuelven a entrar a la atmósfera, y hasta simples tornillos que, a 1000 dólares por pieza, unen las partes de los osados trasbordadores espaciales. Sin embargo, tres grupos de plantas de alfalfa y sus respuestas a distintos flujos de UV solar captaron más mi atención que aquello que acontecía dentro del coloso de viento y me aportaron una enseñanza más "terrenal".

Figura 2.1. Salida de aire del túnel del viento de NASA Ames (Altura = 35 m).

Figura 2.2. El experimento con alfalfa a los 90 días (Altura = 2,4 m). En la foto se distinguen los 3 compartimentos del experimento. 1) Expuesto. 2) Filtrado 15%. 3) Filtrado 100%.

En 2006 fuí admitido en el programa de Conservación y Restauración de Bienes Culturales de la UPV y comencé a asistir a los cursos necesarios para el doctorado. Con la orientación de la Dra. Mª Carmen Pérez García, mi directora de tesis, a través de clases, conversaciones y con la práctica diaria empecé a entender los conflictos de las obras de arte contemporáneo con sus inestables pigmentos y aglutinantes, como también la irreverencia de ejecución de las obras por sus creadores. Por mi directora, fui invitado a realizar prácticas de restauración en el Museu de Belles Arts de Castelló, donde residía en ese momento el *Instituto Valenciano de Conservación y Restauración de bienes Culturales* IVC+R. Los conflictos del arte contemporáneo me fueron fáciles de entender por mi formación universitaria de pintor en el *San Francisco Art Institute*. El descuido en las técnicas de ejecución, los materiales baratos y de menor calidad como por ejemplo resinas sintéticas industriales para pintura de coches y decoración de interiores que se usaban. Tal como dice Marion Boddy-Evans en su articulo *What paint did Pollock use?*[2] eran partes del "todo vale", por ejemplo en el Expresionismo Abstracto, comenzado en la década del 40 en Estados Unidos que tuvo a Jackson Pollock como el primero de los actores de este movimiento que pretendía por fin darle protagonismo a América del Norte frente a la milenaria hegemonía artística de Europa. Sin embargo, lo que si llamó mi atención fue el paso a paso medido, correcto y rutinario de la tradición artística europea. La comprensión de los materiales y su utilización: la capa pictórica siempre arriba de una imprimación (excepto en las sargas). En una de nuestras conversaciones preliminares con mi directora acordamos que la tesis investigaría algún aspecto del arte contemporáneo y su relación con el clásico. Con mi tutor el Dr. Juan Pérez Miralles, decidimos explorar los daños por fotólisis de pigmentos y sus aglutinantes actuales, como óleo y temple.

En la siguiente visita a Estados Unidos en el 2007, ayudé a mi padre a medir la radiación solar electromagnética que llega a la Tierra con un espectrómetro de alta resolución (equivalente a los que se usan en los satélites artificiales). A mi regreso a España tuve la oportunidad de visitar desde un andamio los frescos de *Los Ángeles Músicos* de la Catedral Metropolitana de Valencia, en su fase de restauración dirigida por la Dra. Carmen Pérez García, en el 2007. Allí observé la luz solar que entra por los vitrales y baña la superficie de los frescos. Esta fue una oportunidad única para usar la metodología aprendida en USA en el ámbito

[2] Disponible en: http://painting.about.com/od/colourtheory/a/Pollock_paint.htm [fecha de consulta: 20 Septiembre 2011].

de la restauración y conservación. Con el Dr. Héctor D'Antoni y el Dr. Juan Pérez Miralles medimos la irradiancia solar absoluta que pasa por los vitrales de la Catedral y luego la reflexión y absorción de cantidades medidas de radiación electromagnética en los colores empleados por Paolo de San Leocadio y Francisco Pagano con lo cual guardamos una primera base de datos de la reflectancia y absorbancia de los colores de estos fresquistas italianos, con una resolución espectral de 0,37 nm[3]. El motivo principal de estos estudios era investigar cómo respondían los colores a la influencia de la radiación ultravioleta.

Mi segundo estudio de espectroscopía fue realizado en Francia en el 2007. Allí, gracias a la ayuda de Elisa Palomino, contacté con las autoridades del Musée des Arts Décoratifs de París y del archivo de la colección Dior-Galiano donde realicé mediciones de sus luces artificiales y de las ventanas expuestas a la luz natural con sus respectivos filtros. En el Musée des Arts Décoratifs, acompañado por Regine Soulier, exploré las salas más importantes y en el archivo de Dior-Galiano junto con uno de sus encargados, Stephen Mallarmé, realicé mediciones de la nave donde se encuentran los trajes y accesorios. En esta nave no es necesario medir el sol a través de ninguna ventana porque no hay ninguna, lo cual evita una fuente importante de radiación y las luces artificiales de tubos fluorescentes están filtradas por una capa protectora y por planchas de acrílico que también absorben gran parte de la radiación. En ambos sitios los resultados indicaron que no hay mayores riesgos ya que la luz está muy bien filtrada desde sus fuentes emisoras. Estos trabajos ejemplifican cómo deben ser las instalaciones apropiadas para la conservación preventiva del patrimonio.

Método

En su artículo "*Conservation. A collaboration between art and science*"[4], Raifah M. Kabbani se refiere a factores ambientales como el oxígeno atmosférico, los contaminantes del aire (como el plomo, el azufre y las sales derivadas de éstos, el cobre y los ácidos industriales), la luz (incluyendo la radiación ultravioleta), la temperatura y humedad, y otros factores como ataques de hongos e insectos y

[3] La importancia de la resolución espectral utilizada en este trabajo (0,37 nm) puede apreciarse en comparación con la utilizada en los espectro-radiómetros de la red interhemisférica (0,75 nm) establecida por la National Science Foundation desde el Polo Sur hasta el círculo polar ártico en Alaska y Groenlandia. (uv.biospherical.com)

[4] The Chemical Educator (1997) Volume: 2, Issue: 1, Pages: 1-18, ISSN: 14304171, doi: 10.1007/s00897970101a

el papel deletéreo del polvo ambiental. Se refiere asimismo a la negligencia en el manejo de las obras de arte que conduce a daños por accidente o expone aquellas al vandalismo. Kabbani cita algunas técnicas que se usan en conservación: microscopía, observación con iluminación ultravioleta, reflectografía infrarroja, espectroscopía infrarroja, espectroscopía de Raman, autorradiografías[5] y rayos X. Kabbani concluye que la conservación es un proceso que requiere del experto en historia del arte un sentido de lo que es históricamente pertinente, del conservador y restaurador requiere talento, experiencia y gusto, del científico el saber y la experiencia. El examen sistemático basado en los resultados científicos y el juicio de los expertos en arte e historia del arte que participan en cada proyecto dictan el camino a seguir en el proceso de restauración. A pesar de los 12 años transcurridos desde la publicación de este artículo, sus líneas generales aún continúan vigentes. Cabe destacar que en ese mismo período, la tecnología usada en esta tesis ha tenido un avance colosal.

Se han realizado varios trabajos relacionados con la línea de investigación descrita por Kabbani, Spring y Grout[6] usaron espectroscopía de Raman para analizar diez pinturas del siglo XVII realizadas antes de la introducción del procesado húmedo del bermellón (1778)[7]. Identificaron al calomel (cloruro de mercurio) como producto de la degradación del cinabrio pero la técnica utilizada no les permitió verificar la hipotética presencia de metacinabrio (metasulfuro de mercurio). Van den Brink, Eijkel y Boon[8] estudiaron la dosimetría y determinaron el grado de cambio químico sufrido en pinturas de control expuestas en museos y analizadas por espectrografía de masas.

Los autores sostienen que las pinturas están expuestas constantemente a su ambiente que induce cambios en las características químicas, mecánicas y vi-

[5] Kalicicki et al. 2001: La exposición de una pintura a la radiación neutrónica de baja energía le confiere radioactividad temporaria que al ser capturada en una película delgada brindará información sobre los pigmentos, composición química y el estilo del artista incluyendo la estratigrafía de las capas aplicadas.

[6] Spring, M. and R. Grout, 2002, An Analytical Study of the Process in Paintings, *The National Gallery Technical Bulletin*, 23 (1), 50-61.

[7] www.library.cornell.edu/preservationpapers: Notes on Pigments, (2011)

[8] Brink, O.F. van den, G.B. Eijkel, and J.J. Boon, 2000, Dosimetry of the Paintings: Determination of the Degree of Chemical Change in Museum-exposed test paintings by mass spectrometry, Thermochemica Acta 365 (1-2), 1-23. doi:10.1016/50040-6031(00)00609-2.

suales de los aglutinantes y pigmentos. Sostienen además que las propias pinturas pueden usarse como dosímetros que integran los efectos nocivos de su ambiente, opinión compartida en esta tesis.

En el trabajo de Van den Brink, Eijkel y Boon se usaron catas de pintura como dosímetros para integrar los efectos del ambiente del museo sobre las pinturas en un momento dado. La espectrometría de masas y el análisis discriminante sirvieron para comparar la composición química de las catas expuestas en cinco museos de Europa. Los cambios observados en los dosímetros expuestos en el laboratorio (luz, temperatura y una mezcla de óxidos de nitrógeno y dióxido de azufre) sirvieron como conjuntos de calibrado. Los resultados obtenidos con las catas muestran que la idea de usar pinturas como dosímetros funciona. La extracción de micromuestras y las técnicas analíticas empleadas separan a este interesante trabajo de la línea de investigación que se sigue en esta tesis. Mi propósito fue reducir el daño a un mínimo posible: pocos milisegundos de exposición en la superficie de seis fibras ópticas de 0,5 mm de diámetro cada una. En 2004, Van den Loon y Boon[9] caracterizan el deterioro del negro de hueso en las pinturas del siglo XVII de la Orangezaal del Palacio Real Huis den Bosch (La Haya), con microspectrometría y microscopía electrónica. El aspecto microespectrométrico acerca esta investigación holandesa a la realizada en esta tesis.

Estos ejemplos muestran que la ciencia y sus herramientas pueden prestar valiosos servicios a la conservación preventiva. Se puede usar el análisis científico para investigar los procedimientos empleados por los pintores al realizar sus obras, o los daños que han sufrido éstas a través del tiempo *sin infligirles nuevos daños al realizar los estudios*. Las pinturas son dosímetros del daño y el daño que se intenta caracterizar es aquel que se produce *antes* que la vista humana lo detecte de modo que sea posible identificar la causa y neutralizarla *antes* que el efecto sea visible. Aunque esta tesis se desarrolla con catas preparadas para los experimentos, el objetivo es lograr un procedimiento que pueda usarse directamente sobre las obras de arte sin producirles daño alguno.

[9] Loon, A. van, and J..J. Boon, 2004, Characterization of the deterioration of the bone black in the 17th Century Orangezaal paintings using electron microscopic and microspectrometric imaging techniques, *Spectrochemica Acta*, Part B: Atomic Spectroscopy 59 (10-11), 1601-1609. doi:10.1016/ j.sab.2004.03.021.

2.1 EL CAMBIO AMBIENTAL Y LAS OBRAS DE ARTE

El cambio ambiental contemporáneo tiende a aumentar la temperatura, la humedad o la sequedad del aire según las regiones, el ascenso de la capa freática que a menudo rebasa la capacidad de las medidas tomadas para evitar el ascenso capilar del agua que daña las obras murales, el ascenso del nivel del mar que destruye sitios arqueológicos costeros, el derretimiento de los suelos permanentemente helados (permafrost) de Siberia y de Alaska, por ejemplo, que está destruyendo valiosos sitios del pasado de la humanidad. Uno de los aspectos salientes del cambio global es la destrucción de la capa de ozono estratosférico que permite que un mayor flujo de radiación ultravioleta solar llegue a la superficie de la Tierra. El respaldo internacional del Protocolo de Montreal en 1989 y los sucesivos ajustes que se han realizado para hacer más efectivo a este pacto extraordinario, dan a la opinión pública la errónea idea que el problema del ozono ha sido resuelto. Por el contrario, el conocido "agujero" en el ozono austral creció desde el tamaño de Islandia en 1985 hasta rebasar el de América del Norte en 2005. La reducción de la emisión de gases que destruyen el ozono estratosférico (como los CFCs) no resuelve el problema de la residencia en la atmósfera de fragmentos moleculares que continuarán dañando el ozono estratosférico en las próximas décadas y siglos en algunos casos. Este daño sostenido del filtro atmosférico significa que el exceso de radiación ultravioleta que llega a la superficie de la Tierra continuará ocurriendo por mucho tiempo y producirá daños a los organismos y los materiales. Una parte de esta tesis está orientada a la valoración del daño a la pintura asignable a esta causa.

2.2 EL OZONO ESTRATOSFERICO Y LA RADIACION SOLAR ULTRAVIOLETA

La capa ozono de la estratosfera (entre 12 y 35 Km. de altura) absorbe la radiación solar UV-B y C protegiendo la vida y los materiales de los fotones de alta energía de la radiación UV que también participan en la producción de ozono al romper las moléculas bi-atómicas de oxígeno, liberar átomos reactivos de oxigeno que al unirse a una molécula normal de oxígeno forman ozono. La misma energía que forma el ozono sirve para destruirlo y la existencia misma de la capa de ozono se debe al balance entre destrucción y producción.

Desde fines del siglo XIX y hasta 1929 la aplicación del principio de Joule y Thompson (Lord Kelvin) a la refrigeración industrial de carnes para su conservación y transporte marcó el final de la industria del salado de carnes para su con-

servación. Los frigoríficos remplazaron a los saladeros y la industria creció. Se construyeron plantas fabriles con grandes cámaras frías. La refrigeración se hacía con gases tóxicos como el amoníaco (NH_3), el cloruro de metilo (CH_3Cl) y el dióxido de azufre (SO_2), de modo que si se producía una pérdida en el circuito de gas morían obreros. En 1920 ocurrieron varios accidentes fatales por pérdidas de cloruro de metilo que produjeron desinterés en los consumidores. La gente dejó de comprar neveras y los inversores se interesaron por otras industrias. Tres corporaciones norteamericanas vieron sus ganancias en riesgo y comenzaron a colaborar para resolver el problema. Así, Frigidaire, General Motors y DuPont trabajaron en forma mancomunada para encontrar un gas de refrigeración menos peligroso.

En 1928, Thomas Midgley, Jr. ayudado por Charles Franklin Kettering inventaron un "compuesto milagroso" que llamaron Freón. El nombre incluye varios tipos de gases (clorofluorocarbonos ó CFCs) que se usan en la industria. Los CFCs forman un grupo de compuestos orgánicos alifáticos que contienen carbono y flúor y, en muchos casos otros halógenos e hidrógeno. Los freones son incoloros, inodoros, no inflamables, no corrosivos tanto en forma gaseosa como líquida.

A pesar de esas propiedades que han permitido usarlos hasta en la industria farmacéutica como propelentes de medicinas en aerosol, el *freón y otros gases artificiales* introdujeron iones Cl y Br en la estratosfera. Por su parte, *la agricultura intensiva* agregó óxidos de nitrógeno que se suman a la destrucción de la inestable molécula de ozono *alterando el balance de su creación y destrucción en la estratosfera.*

En 1985, persuadidos por los científicos ingleses que operaban los detectores de Dobson para medir ozono alrededor del Polo Sur, los expertos en información satelital investigaron lo que se había considerado error instrumental: un "agujero" en la capa de ozono austral. Pero, detrás de la industria de los CFCs había enormes intereses económicos y una indiscutible utilidad de los productos. Por consiguiente se formó un grupo de opinión que negaba la existencia del problema. En 1987, la NASA decidió resolver el problema y preparó un gran experimento que fue coordinado por la química Estelle Condon (del NASA Ames Research Center). Se montaron dos complejos laboratorios de cromatografía, espectroscopía, análisis de partículas y muchos otros a bordo de dos aviones

ER-2, capaces de volar en la estratosfera. Con todo el equipo en marcha, los aviones volaron desde el extremo Sur de América del Sur en dirección al Polo.

Los vuelos a través del "agujero" del ozono estratosférico de la región antártica permitieron medir *in-situ* el déficit de ozono y la alta concentración de monóxido de cloro, uno de los fragmentos moleculares de los CFCs, que participan en la destrucción del ozono. Asimismo se midieron las concentraciones de otros fragmentos moleculares derivados de nutrientes agrícolas y gases usados en los extintores de incendios. Así, se confirmó la existencia del "agujero" y se mostró la coexistencia del ozono estratosférico con fragmentos moleculares de compuestos producidos por la humanidad o utilizados por ella.

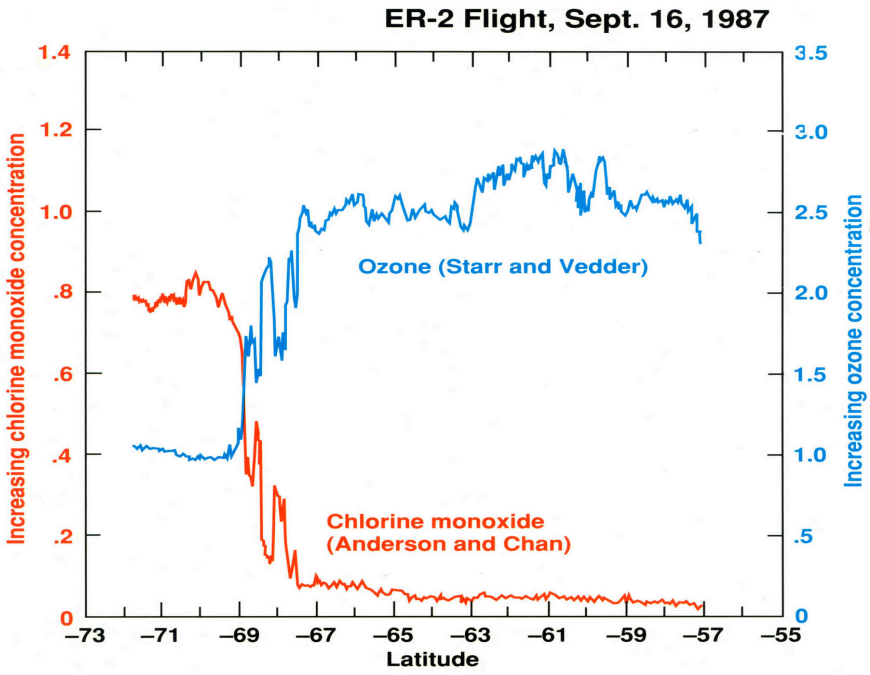

Figura 2.3. Lectura instrumentos ER-2.

El 16 de septiembre de 1987, los instrumentos del ER-2 registraron la composición de la estratosfera entre 55° Sur (apenas al sur de Ushuaia) y 73° Sur. Entre 57 y 67° la concentración de monóxido de cloro (fragmento molecular de los CFCs) era baja y alta la concentración de ozono (coincidentes con los datos del

detector satelital TOMS). A los 69° Sur, las proporciones se invirtieron marcando el límite del "agujero" del ozono austral.

Este hallazgo estimuló numerosas investigaciones y la formación de grupos especializados en todo el mundo. En una visita al Centro de Investigaciones Ames de la NASA de California, el autor examinó los detalles de un experimento sobre los efectos de la radiación UV solar sobre un cultivo sincrónico de plantas de alfalfa (*Medicago sativa* L.) que mostraron un 20% de diferencia entre tratamientos (ver página 33). También, los resultados de investigaciones respaldadas por la NASA en la Escuela de Medicina de Ponce (Puerto Rico), en que se estudiaban efectos nocivos como apoptosis (muerte celular programada) y necrosis (muerte celular súbita) de los fibroblastos de la piel humana producidos por dosis ambientales de radiación solar ultravioleta A (315-400 nm) y B (280-315 nm)[10].

Caracterización del daño. Desde la ciencia básica a sus aplicaciones en la conservación y restauración de las obras de arte, el análisis de los materiales puede hacerse siguiendo una de estas pautas: invasiva o no-invasiva. Aunque en todos los casos son preferibles las técnicas no-invasivas, a veces no es posible aplicarlas ya sea porque la tecnología no está suficientemente desarrollada para esa aplicación o porque las técnicas no-invasivas no producen la información necesaria. Por su parte, la ciencia actual utiliza una pauta hipotético-deductiva que exige un diseño experimental, la propuesta de hipótesis explicativas y el uso de herramientas estadísticas robustas y/o gran número de observaciones para ponerlas a prueba[11]-[12].

[10] Matta, J. L. J.M. Ramos, R.A. Armstrong, H. D'Antoni, 2005 Photochemistry and photobiology 81, 563-8. Hay versión Española acta bioquímica clínica latinoamericana, 2006 40 (4), 553-60. Niveles de Luz Ultravioleta Ambiental Asociados con Apoptosis y Necrosis en Fibroblastos Humanos.

[11] Boyd, R., P. Gasper and J.D. Trout, 1999, The Philosophy of Science, The MIT Press, Cambridge Massachussets, 800 p. ISBN 0-262-52156-3

[12] Green, R. H. 1979, Sampling Design and Statistical Methods for Environmental Biologists. John Wiley and Sons NY, Cheechester, Brisbane, Toronto. 257 p. ISBN 0-471-03901-2

2.3 COLORIMETRIA Y CIENCIA DE VISION Y COLOR

A medida que el color tomó importancia en la industria se hizo imprescindible un acuerdo internacional sobre los elementos necesarios para medir los colores mediante instrumentos, caracterizarlos y cuantificar las diferencias entre pares de colores. El método que se desarrolló es complicado pero el creciente uso de las computadoras lo hace necesario para los trabajos con impresoras y otros instrumentos de la tecnología computacional. En nuestro campo puede usarse para medir el daño visible en las pinturas y para preparar los colores que se usarán en la restauración.

Todos los organismos dotados de visión perciben una pequeña porción del espectro electromagnético. Esa porción varía de un organismo a otro pero cae dentro del rango de 400 a 700 nm[13]. La percepción de esta porción del espectro electromagnético (EEM) se debe a la evolución submarina del órgano de la visión porque el agua bloquea casi todo menos dos regiones del espectro y no ha existido presión evolutiva entre los animales terrestres para cambiar este rasgo[14].

La mayoría de los organismos con visión de color pueden detectar la radiación ultravioleta (UV), pero ésta tiene alta energía y puede dañar a las células receptoras. Excepto las víboras y los mamíferos placentarios, los organismos evitan ese daño mediante gotitas de aceite que absorbe la UV ubicadas alrededor de los receptores. La alternativa desarrollada por los animales que perdieron la capacidad de producir esas gotitas de aceite absorbente en el curso de su evolución es hacer que la luz ultravioleta no pueda penetrar a través de sus lentes. Esto, a su vez, elimina la posibilidad de percibir la luz ultravioleta ya que nada de ella llega a la retina[15].

[13] BARLOW, H.B. and MOLLON, J.D., 1982, The Senses. ISBN 0521244749.
[14] Russell, F., 1997, The Evolution of the Eyes, in *Brain, Behaviour and Evolution* 50 (4): 253-259. doi 10 1159/00113339.

2.4 BASTONCILLOS Y CONOS

La retina contiene dos tipos principales de células fotorreceptoras: bastoncillos y conos.

Los *bastoncillos* no distinguen color pero permiten la visión monocromática en condiciones de luz muy escasa. Funcionan eficientemente en esas condiciones gracias a la *rodopsina* que tiene mayor respuesta a 500 nm, es sensible a la luz de baja intensidad pero se satura con intensidades altas[15]. Los bastoncillos están distribuidos en toda la retina menos en la *fóvea* (donde se concentran los conos) y el *punto ciego* (de donde parte el nervio óptico). La densidad de los bastoncillos en la periferia es mayor que en el centro de la retina.

Los *conos* son los responsables de la visión de color y requieren luz más intensa que los bastoncillos para funcionar. Hay tres tipos de conos que son sensibles a la luz de longitud de onda larga, media y corta respectivamente. Esto se menciona como rojo, verde y azul (red, green, blue, RGB), aunque los máximos de sensibilidad no están exactamente en esos colores. El color que vemos es una combinación del efecto de los estímulos lumínicos y las respuestas nerviosas de estos tres tipos de conos. Los conos se concentran principalmente en la fóvea y en sus alrededores inmediatos. Muy pocos se hallan en la periferia de la retina. Los objetos se ven más en foco cuando sus imágenes caen en esta región, cuando miramos directamente al objeto. Los conos y bastoncillos están conectados mediante células intermedias de la retina a las fibras del nervio óptico. Cuando los conos y bastoncillos son estimulados por la luz, los nervios mandan impulsos al cerebro a través de estas fibras.

En suma, la retina recibe los estímulos de la luz en sus células fotosensibles de las cuales los bastoncillos envían su información en blanco y negros y los conos la envían aproximadamente en los colores azul, verde y rojo a través de las células de conexión a las fibras del nervio óptico y de allí al cerebro.

En 1931, una reunión de la *Commission International de l'Éclairage* (CIE), creó la ciencia de la colorimetría tal como la conocemos hoy. Las decisiones que se

[15] GOLDSMITH, T.H., 1990, Optimization, Constraint and History in the Evolution of Eyes, *The Quarterly Review of Biology* 65 (3), 281. doi 10.1086/416840.

tomaron entonces y luego en 1964 dieron como resultado un modo de caracterizar a los colores que asegura la uniformidad mundial. Así, es posible especificar los colores y las diferencias entre ellos con mediciones instrumentales sin la variabilidad propia del criterio visual. Es un lenguaje universal que puede usarse para relacionar sistemas sustractivos y aditivos de colores.

El diagrama de cromaticidad establecido por la CIE permite representar a todos los colores visibles al ojo humano, incluyendo las longitudes de onda de un conjunto de fuentes de luz llamado *Standard Illuminants* y un *Observador Standard* que representa la sensibilidad promedio de un observador humano. En este diagrama (figura 2.4) se puede establecer la proporción de x, y, y z con que está compuesto un color. Los valores de z (como λ en nm) están presentados en la periferia de la figura entre 380 nm (límite de la visión humana en el UV según algunos autores) y 700 nm (límite de la visión humana en el IR).

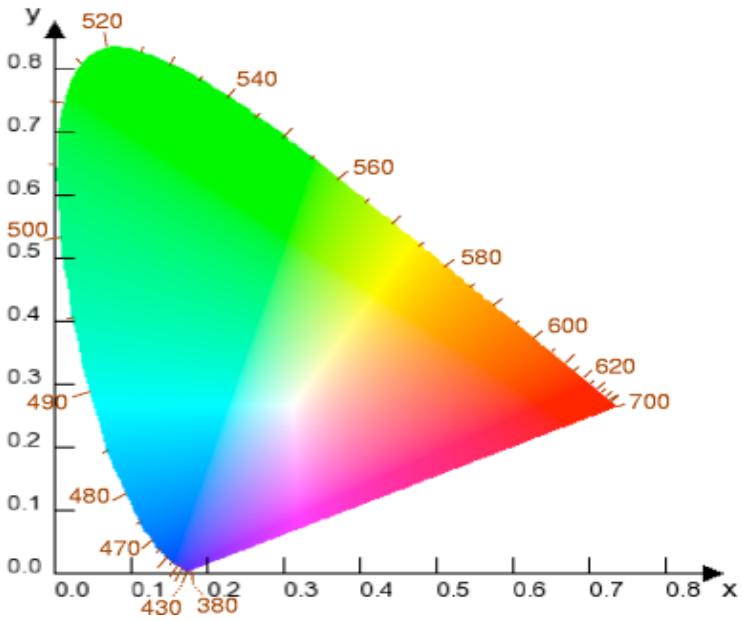

Figura 2.4. Diagrama de Cromaticidad de CIE 1931.

Más tarde se estableció un segundo *Observador Standard* que representa la sensibilidad del ojo humano cuando observa superficies de color más grandes. En 1976, la CIE aprobó dos fórmulas para la diferencia de color, conocidas como CIELAB y CIELUV. La primera se usa para medir el color en un objeto y la segunda para medir el color de las fuentes de iluminación.

Después de medir un color, la información obtenida puede expresarse como:

- Datos espectrales presentados como curvas que describen el color.
- Como valores *tristimulus*, que son los tres números que describen el color.
- Las coordenadas de cromaticidad que pueden presentarse en el diagrama homónimo.

La notación CIELAB. Los sistemas cualitativos anteriores no pueden usarse en el trabajo que nosotros proponemos donde se utiliza este sistema basado en mediciones instrumentales de la reflectancia o transmitancia y que debe incluir números que representan a la fuente de luz y al observador Standard. (Turner Luke, 1996).

2.5 EL OBSERVADOR STANDARD DE LA CIE

En el espacio de color CIE XYZ, los valores corresponden aproximadamente a los colores rojo, verde y azul, pero no son valores observados. Así, si dos fuentes de luz formadas por mezclas de diferentes colores tienen un color aparentemente igual para el observador estamos ante el fenómeno de *metamería del iluminante* en el que dos fuentes de luz parecen iguales si tienen los mismos valores de tres estímulos, a despecho de las longitudes de onda que se hayan usado para componerlos.

La distribución de los conos en el ojo hace que los valores de tres estímulos dependan del campo visual del observador. Esto, a su vez, hace imposible la comparación de datos producidos por distintos observadores. Para resolver el problema, la CIE definió un *observador colorimétrico estándar* como la respuesta cromática de la visión humana promedio en un ángulo de dos grados, considerando que la sensibilidad al color ocupa un área de dos grados en la fóvea.

Más tarde, en 1964, la CIE definió el más moderno pero menos usado, *Observador Estándar de la CIE de 10º de 1964*[16][17]. Se han hecho cambios y ajustes entre los dos y diez grados y se ha segmentado el rango visual en bandas discretas de 5 nm. Así se ha podido caracterizar al Observador Estándar mediante funciones comparables de color.

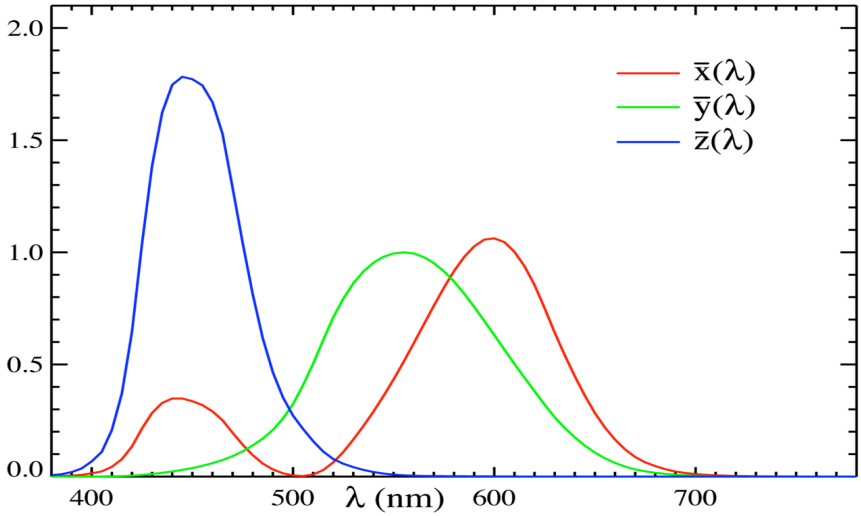

Figura 2.5. La comparación de colores con el Observador Estándar de la CIE.

La función de comparación de colores (Fig. 2.6) es la descripción numérica de la respuesta cromática del observador. La CIE ha definido *tres funciones de comparación de colores*, x (λ), y (λ), y z (λ). Aunque con objetivos diferentes a los de este trabajo, la CIE definió sus parámetros en términos de longitudes de onda y produjo normalizaciones de los parámetros X, Y, y Z como,

$$x = X / (X + Y + Z)$$

para facilitar la comparación de las observaciones.

[16] STILES, Walter Stanley & BIRCH, Jennifer M., 1958, N.P.L. colour matching investigation: final report, *Optica Acta* 6: 1–26.
[17] SPERANSKAYA, N.I., 1959, Determination of spectrum color co-ordinates for twenty seven normal observers, *Optics and Spectroscopy* 7: 424–428.

2.6 ESPECTROSCOPIA

Un problema puede abordarse desde distintos puntos de vista y su apariencia depende del punto de vista del observador[18]. En el ámbito del arte, el problema del color se ha abordado desde el punto de vista humano tratando de responder a la pregunta, ¿Cómo percibimos los colores? Las investigaciones sobre la visión que se realizaron en las primeras décadas del siglo XX permitieron estudiar el color según lo vemos. Esto condujo al desarrollo de la colorimetría y a su aplicación a distintos aspectos del arte, la ciencia y la tecnología. En la segunda mitad del siglo XX, los estudios espectrales de la radiación electromagnética recibieron un nuevo impulso con la salida del hombre al espacio y la apertura de un horizonte inusitadamente grande. En este trabajo se utiliza la espectroscopía para caracterizar el color en el rango de 220 a 850 nm y cuantificar el daño en términos de los cambios de reflectividad en ese mismo rango.

2.7 LA MEDICION DE LA LUZ

La luz ha sido medida con diversos instrumentos llamados fotómetros, espectro-fotómetros, radiómetros, espectro-radiómetros y otros cuyos nombres derivan de sus propiedades y/o aplicaciones. En química analítica se usan los espectrofotómetros y los fotocolorímetros, en arte es habitual el uso de colorímetros. Otros especialistas (Vaillant Callot y Sanchis Bargues, 2006) usaron luxómetros que mediante las transformaciones respectivas[19] se pueden conectar con nuestra investigación. En este trabajo se utiliza un espectrómetro para las mediciones de color y un espectro-radiómetro para la medición de la radiación solar.

[18] Einstein, A., 1905, Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuritischen Gesichtspunkt, *Annalen der Physik*, 132-148.

[19] Kilian Anheuser, conservador, Laboratorios, talleres de conservación y restauración preventiva del Museo de Arte e Historia de Ginebra señala que, 1 lux = 1 lumen * m^{-2} (por definición); 1 m^2 = 10,000 cm^2 . Por consiguiente, 1 microWatt * cm^{-2} = 0.0001 microWatt / lux por lumen. Esto da 1 µW por lumen = 10,000 µW*cm^{-2}/ lux
Así, tomando las lecturas en UV del espectrómetro en µW*cm^{-2}, multiplicándolas por 10,000 y dividiéndolas por la lectura del luxómetro se obtienen µW*lumen. Por ejemplo, si la lectura de UV es 0.3 µW*cm^{-2}, y al mismo tiempo y en el mismo lugar se miden 50 lux, el cálculo es 0.3 x 10.000 / 50 = 60 µW*lumen. http://cool.conservation-us.org/byform/mailing-lists/cdl/2006/0995.html

2.8 LA RADIACION SOLAR

Cuando Yuri Gagarin, John Glenn, Neil Armstrong, Valentina Tereshova y otros pioneros vieron la Tierra desde el espacio se sorprendieron por su belleza, su pequeñez en el cosmos y su aparente fragilidad. Al mirar a la Tierra desde el espacio, el efecto de la atmósfera se invertía: la Tierra era un punto celeste que parecía único en el cosmos. Desde el espacio, el ojo humano percibe al filtro que contiene el clima, los gases necesarios para la vida y los productos gaseosos de la vida por la energía electromagnética que refleja, la de onda corta. La emergente ciencia espacial combinaba el saber de su tiempo con la tecnología disponible a fines de la década de 1950. Desde entonces, como dijo Burton Richter[20], "no es posible separar ciencia de tecnología". Lo que parecían dos actividades diferentes, una generando preguntas y la otra tratando de resolver los problemas derivados de esas preguntas, se han solapado de tal modo que resulta imposible trazar límites precisos entre ellas.

La salida al espacio planteó problemas que requirieron soluciones nuevas. Desde el espacio la visión es diferente y las escalas cambian. ¿Se ve más o se ve menos? Desde un satélite que mira a la Tierra se ve más y se ve menos. La imagen sinóptica satelital capturada a 750 km de distancia es nueva e incomparable. El detalle de una fotografía tomada desde un avión que vuela por debajo de la estratosfera (a unos 12 km de altura) es muy superior al de una imagen satelital. Sin embargo, aunque desde los primeros satélites no se veían los árboles, se veían los bosques en su unidad fisiológica, lo que llevó a cambiar la definición de ecosistema y a entender mejor el funcionamiento integrado de la biosfera. La fotografía aérea es insuficiente para este fin, la óptica es de telescopios y las películas sensibles a la luz son remplazadas por detectores sensibles a la radiación electromagnética, similares pero más complejos que los aparatos usados en química, fotografía y cinematografía digital. Si se hiciese una analogía entre colorimetría y espectroscopía, la colorimetría sería análoga a una imagen satelital multiespectral (por ejemplo, Landsat MSS) mientras que la espectroscopía sería análoga a una imagen satelital hiperespectral del satélite Hyperion de la NASA.

[20] Dr. Burton Richter de la Universidad de Stanford al inaugurar un acelerador de partículas en la Universidad de Washington en Seattle. 1990.

2.9 PROPIEDADES ESPECTRALES

Las medidas espectrales utilizadas en ciencia y tecnología espacial son: irradiancia, transmitancia, absorbancia y reflectancia. Éstas permiten describir las propiedades espectrales de los materiales y por tanto son muy útiles para la conservación preventiva.

Irradiancia: es la cantidad de radiación electromagnética que llega a una superficie. Las unidades más comunes son los Watts por metro cuadrado ($W*m^{-2}$) y sus submúltiplos, como micro Watts por centímetro cuadrado por nanómetro ($\mu W*cm^{-2}*nm^{-1}$) que se usa en este trabajo. Un $W*m^{-2}$ contiene 100 $\mu W*cm^{-2}*nm^{-1}$.

Transmitancia: es la fracción de la luz incidente de una longitud de onda dada que pasa a través de una muestra.

$$T_\lambda = I / I_0$$

donde, I_0 es la intensidad de la luz incidente e I es la intensidad de la luz que sale de la muestra.

Absorbancia A o *densidad óptica:* es la intensidad de la radiación retenida por la muestras. La absorbancia se relaciona inversamente con transmitancia y la reflectancia.

$$A = -Log_{10}T \; ; \; A = -Log_{10}(I/I_0)$$

donde *I* es la intensidad de la luz de una longitud de onda que ha pasado a través de la muestra (intensidad de la luz transmitida) e I_0 es la intensidad de la luz antes de entrar en la muestra (intensidad de la luz incidente). La absorbancia es proporcional al espesor de la muestra mientras que la transmitancia varía con el logaritmo del espesor y la concentración de la muestra.

Reflectancia: es la fracción de la energía electromagnética incidente reflejada por una superficie sin cambio en la longitud de onda. La reflectancia es el cuadrado de la magnitud de la reflectividad. Ésta mide la amplitud de la fracción reflejada del espectro electromagnético como:

$$R\%_{\lambda} = [(S_{\lambda} - D_{\lambda}) / (R_{\lambda} - D_{\lambda})]*100$$

donde, S_{λ} es la intensidad de la muestra a la longitud de onda λ, D_{λ} es la intensidad de la corriente oscura a la longitud de onda λ, y R_{λ} es la intensidad de referencia a la longitud de onda λ.

En algunos campos, la reflectividad se distingue de la reflectancia porque la primera es un valor que se aplica a objetos reflectivos gruesos. Cuando la reflexión ocurre en capas finas de material, la reflexión interna puede hacer que la reflectancia varíe con el espesor de la superficie. La reflectividad es el valor límite de la reflectancia de la superficie, por tanto independiente de otros parámetros tales como la reflectancia de la superficie de la parte posterior. El espectro de reflectancia o curva de reflectancia espectral es el gráfico de la reflectividad como una función de la longitud de onda. Los experimentos realizados en esta tesis son de reflectividad especular en la que el ángulo de incidencia es igual al ángulo de reflexión (90°).

3

METODOLOGIA

Para poder aportar un nuevo método de caracterizar, medir y predecir el daño que produce la radiación electromagnética a la obra pictórica necesitamos inicialmente medir los cambios de reflectividad y absorción que se producen después de una exposición prolongada a la radiación solar. Realizar comparativas entre los colores expuestos y filtrados, cuales absorben o reflejan mas y donde en el EEM. Estos datos nos permitirán generar un modelo que contribuya a la conservación preventiva y podremos así crear un laboratorio de alta precisión y calibrado que nos ayude a estudiar las obras expuestas.

En este capítulo vamos a hablar tanto de los métodos como de los instrumentos empleados para la consecución de los objetivos arriba especificados.

3.1 METODOS Y DATOS

Mediante *espectroscopía de reflexión* y de *absorción* se analizan los efectos de la radiación solar (de 220 a 850 nm) sobre 13 catas de pintura al óleo y 13 catas de pintura al temple. En el experimento de las catas (Fig. 3.1) se pintó una imprimación blanca y reflectante sobre la que se aplicaron varias capas de pintura

(óleo y temple) para asegurar que las mediciones se harían sobre superficies dominadas por cada uno de los pigmentos. Cada cata fue dividida en dos partes, una se cubrió con un *filtro de poliester espejado* (SOL 102, 259 producidos por Reflectiv®, en Francia[21]) y la otra se expuso al sol sin protección. La exposición de 480 horas se efectuó 120 días entre las 10:00 AM y las 2:00 PM. El experimento se llevó a cabo en Benicàssim (Castellón, España) a 42 grados de latitud norte los primeros 90 días y los 30 días restantes en Morgan Hill (California, Estados Unidos) a 38 grados de latitud norte. Las diferencias por latitud no exceden las variaciones registradas en cualquiera de los dos puntos del planeta y el flujo solar es intenso y en ambos lugares hay señales similares en la región ultravioleta.

Figura 3.1. Experimento de las catas.

[21]Disponible en: www.reflectiv.com [Fecha de consulta: Septiembre 2011]

En la figura 3.1 podemos ver en la imagen de la izquierda el experimento de las catas tal como se expuso a la radiación solar con sus respectivos filtros, a la derecha el resultado del experimento mostrando la diferencia entre la parte cubierta con los filtros y la parte expuesta al sol.

La tabla 3.1 muestra la nomenclatura de los colores utilizados en el experimento de las catas.

OLEO	**TEMPLE**
Aceite de linaza	Yema de huevo y agua destilada
Blanco de Titanio Old Holland (PW6)	Blanco de titanio Kremer (PW6)
Amarillo de Cadmio Old Holland (PY35)	Cadmio limón Kremer (PY35)
Naranja Old Holland (PR108 y PY35)	Naranja (PR168 y PY35)
Bermellón Old Holland (PR108)	Rojo Escarlata (PR168)
Amarillo Ocre Old Holland (PY43)	Ocre Winsor Newton (PY43)
Burnt Sienna Old Holland (PBR7)	Burnt Sienna Winsor Newton (PBr7 PR101)
Ultramar Old Holland (PB29)	Ultramar Kremer (PB29)
Azul Cobalto Old Holland (PB74)	Verde Kremer (PB29 PY35)
Ultramar Azul Winsor Newton (PB29)	Azul Cerúleo Kremer (PB35)
Negro Vegetal Sennelier (PBk7 PB60)	Ivory Black Winsor Newton 1 (PBk9)
Negro Marfil Winsor Newton (PBk9)	Ivory Black WInsor Newton 2 (PBk9)
Carmín Winsor Newton	Carmín Winsor Newton

Tabla 3.1. Colores expuestos en el experimento de las catas.

La gama de Old Holland® desde 1664 es conocida por la alta calidad y concentración de los pigmentos utilizados, por ser molidos con rodillos de piedra que no cambian el color (el metal oxida los colores al cadmio). Estos colores fueron utilizados por pintores como Vincent Van Gogh, Van Ruysdael y Piet Mondrian. Un comentario similar en cuanto a calidad respecta cabe para, Senelier® desde 1887 creados por Gustave Sennelier, Winsor and Newton® fundada por Willam Winsor y Henry Newton en 1832 y los pigmentos de Kremer® desde 1977.

También fueron escogidos entre otras cosas porque son los utilizados a diario en los cuadros del autor de esta tesis (Fig. 3.2)

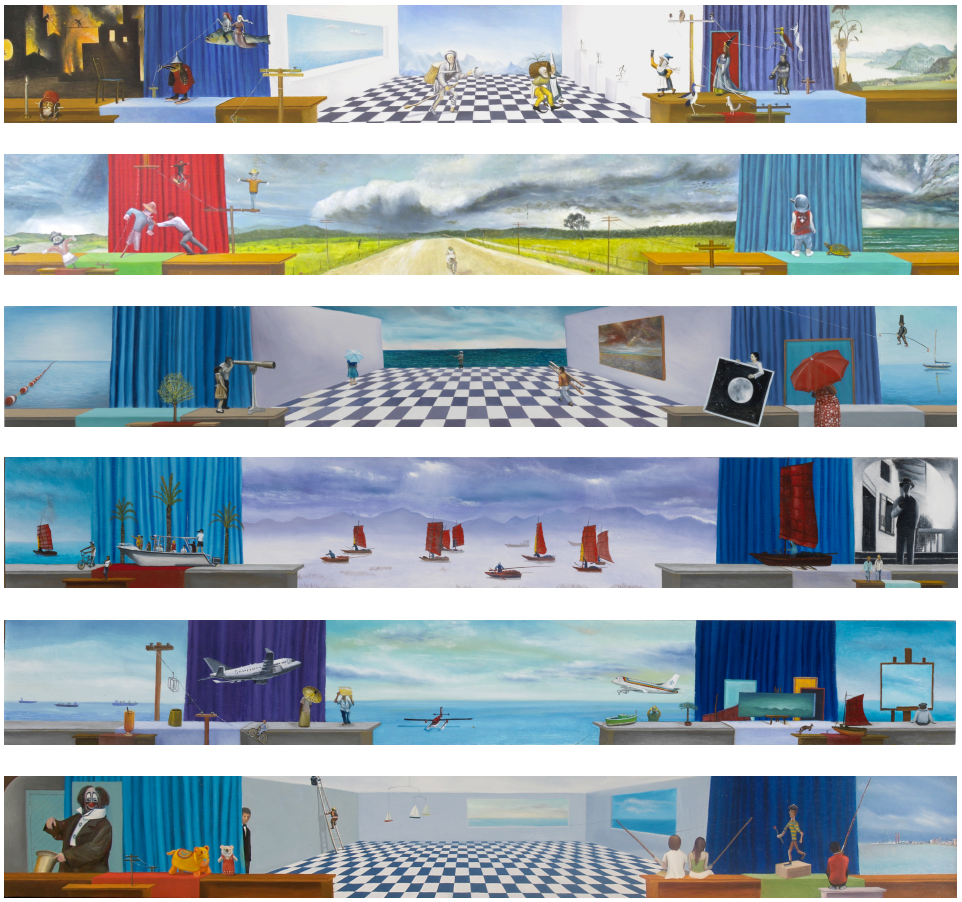

Figura 3.2. Oleos sobre madera realizados por el autor de esta tesis.

Los colores escogidos fueron los mas básicos en una paleta de pintor. Aunque hay un rango mucho mayor de colores específicos, tonos y sombras para cada elección y colores más opacos o transparentes. Sin embargo, es saber popular en el arte que, con una paleta que tenga Blanco, Negro, Amarillo, Rojo medio o Bermellón, Azul Cobalto y Ocre Amarillo (por elegir un tierra, aunque no es fundamental) un pintor puede mezclar cualquier color que desee. El experimento contó con estos colores básicos y se le agregó, Carmín, Ultramar, Siena Tostada, Cerúleo, Verde, Naranja, que son también muy utilizados en paletas de pintores. El objetivo de esta elección fue el de abarcar los colores mas universalmente utilizados.

Para desarrollar la investigación sobre las catas se procedió en dos etapas:

1. Se expusieron las catas a la radiación solar.

2. Se midieron los resultados mediante espectroscopía de alta resolución.

Se guardó la información inicial para cotejar con los resultados del experimento. La espectroscopía de las catas se llevó a cabo con una fuente electromagnética artificial para el rango 220-850 nm con valores guía del *Instituto Nacional de Standards y Tecnología* (NIST) de los Estados Unidos. Las mediciones se calibraron con un registro del estándar blanco de Munsell (White/9). Se hallaron diferencias espectroscópicas entre los colores expuestos y no-expuestos y se han elaborado los datos numéricos para mostrarlas.

Las mediciones realizadas sobre las catas fueron de reflectividad especular (fuente de energía y colector de la señal a 90º de la superficie de la muestra y a una distancia fija de 5 mm) y de absorción. La medición de la reflectividad relativa al Blanco 9 de Munsell se realizó con una fuente computarizada de xenón que emite en el rango de 200 nm a 1100 nm (comparable a los standards del *Instituto Nacional de Standards y Tecnología de los Estados Unidos*, NIST). Se usó un espectrómetro CCD[22] avanzado, con detector Sony ILX511 de 2048 pixeles. Se midió la reflectividad especular en el rango de 220 nm a 850 nm, que incluye 1860 pixeles, con una resolución media de 0,37 nm por píxel y corrección avanzada para la luz difusa.

[22] Computer Controlled Device, se lo conoce com Digital Array para describir el ordenamiento lineal de los diodos sensibles a la radiacion.

El tipo de calibrado consistió en comparar el espectro entregado por el NIST junto a esa lámpara en particular, madurada en sus laboratorios hasta que sus emisiones fueron estables, con el espectro de esa misma lámpara medido con los espectrómetros utilizados. Las diferencias se ajustaron en el instrumento hasta que sus lecturas coincidieron con las del NIST. Los instrumentos empleados fueron calibrados:

1. En fábrica.

2. Revisados en el Plant Science Laboratory en NASA Ames con la lámpara madurada por el NIST y fuente de poder computarizada.

3. En el laboratorio de Calibrado de NASA Ames a cargo de Jeff Myers donde se controlan los calibrados de los instrumentos que viajan al espacio.

4. Con la fuente de calibrado portátil que tienen los espectrómetros para verificar si se han producido cambios en el calibrado original.

Todos los componentes del equipo funcionaron correctamente cuando se pusieron a prueba en el *Laboratorio de Biología Vegetal* de NASA Ames, usando un instrumento de calibrado Optronics. A lo largo de toda la investigación se usó una fuente portátil de calibrado para la longitud de onda en el rango estudiado. Este control mostró que el calibrado de los instrumentos no varió a lo largo del experimento.

El tipo de calibrado del instrumento contribuye a la condición no-invasiva de la técnica ya que para no saturar el detector se hicieron breves exposiciones (60 milisegundos, ms.) tanto para absorbancia como para reflectividad. Restando el espectro de la pintura expuesta a la radiación sin protección al espectro de la pintura original se obtiene una medida del daño. El modelo se calibró con datos experimentales, tomados con los espectrómetros calibrados como se explica en el punto anterior. Se entrenó un modelo de redes nerviosas artificiales con los datos de la pintura original y luego, con los datos de las pinturas expuestas, se mostró la magnitud del daño en el color, en cada píxel del detector.

3.2 INSTRUMENTAL EMPLEADO

Hasta comienzos de la década de 1990, la medición del espectro electromagnético entre el ultravioleta y el infrarrojo cercano se hacía casi siempre con equipos de alta precisión y calidad denominados monocromadores dobles porque son capaces de descomponer la luz y otras bandas del espectro en regiones específicas, que en el rango visible son los colores. Los monocromadores se han utilizado en astrofísica y astroquímica entre otras cosas para estudiar el origen del universo, en las químicas inorgánica, orgánica y biológica, en microbiología, biología celular y molecular, en medicina y en muchísimas actividades más. Un buen ejemplo es la red de espectro radiómetros de la NSF para medir globalmente la radiación solar ultravioleta y otros bien cercanos a esta tesis, los estudios de la pintura por espectroscopía de Raman. En éstos, la radiación electromagnética es descompuesta sucesivamente por dos prismas (de ahí lo de doble) que producen una señal limpia y estable. Así, la Red de Medición del Ultravioleta Solar establecida por la *Fundación Nacional de las Ciencias* (NSF) de los Estados Unidos entre el Polo Sur y el Círculo Polar Ártico (Barrow, Alaska y Summit, Groenlandia) utiliza instrumentos de este tipo con una resolución espectral de 0,75 nm. Existen instrumentos portátiles similares a los usados por la NSF, que ofrecen una resolución espectral de 1 nm y tardan unos 40 minutos en completar una lectura del espectro electromagnético entre 290 y 750 nm. Ambos instrumentos están basados en la tecnología de los tubos de foto multiplicación (PMT)[23] que reciben y aumentan las señales rectificadas del monocromador y las envían a un procesador de señales que les da formato digital. El monocromador contiene numerosas partes móviles y mecanismos de relojería para cambiar los filtros y mover los espejos y ranuras ("slits") en el interior del instrumento. Todo esto es muy sensible a la vibración y el calibrado se pierde fácilmente.

La aparición de espectrómetros con tecnología CCD a principios de la década de 1990, fue el comienzo de una nueva era en la espectroscopía. Los nuevos espectrómetros son pequeños, realmente portátiles y estables. Estas tres características los hicieron atractivos para la investigación de grandes objetos que no pueden llevarse al laboratorio y de los que no pueden o no deben tomarse muestras. La nueva tecnología elimina las molestias y el costo de transportar instrumentos pesados, voluminosos y delicados que, a su vez, obligan a trans-

[23] PMT Photo Multiplying Tube

portar también pesados equipos de calibrado. Los pequeños espectrómetros CCD permiten investigar *in situ* las obras de arte y valorar los agentes de daños relacionados con la radiación electromagnética. Si a los espectrómetros CCD se agrega la tecnología de fibras ópticas, se suma otra propiedad: alta resolución espacial y acceso a lugares confinados. Estas innovaciones estimularon su uso en varias ramas de la investigación. Mientras que en las aplicaciones a las regiones visible e infrarroja del espectro electromagnético fueron exitosas desde el principio (Bacci et al., 1992), las de la región ultravioleta encontraron escollos tales como una baja tasa de señal a ruido y una exageración de los valores medidos. Estas dificultades hicieron que los investigadores combinaran la espectroscopía de reflexión con técnicas más complejas y lentas, como la espectroscopía de Raman (Leona et al. 2004).

Sólo en 2004 se logró controlar los problemas mencionados, eliminar la luz difusa (Graham y Vincent, 2008) y calibrar los espectrómetros a un nivel de resolución espectral superior al de los monocromadores dobles que habían ofrecido hasta entonces el máximo nivel de precisión. El espectrómetro CCD utilizado en este trabajo completa una lectura del espectro en el rango de 220 a 850 nm en 100 milisegundos. Esta velocidad se debe también a la programación con algoritmos avanzados para el procesado de señales ("signal processing"). No hay partes móviles y los dos prismas del monocromador son reemplazados aquí por un espejo rayado ("grating") rayado a 600 líneas por mm, en el que cada línea actúa como un prisma. Por la alta velocidad de adquisición es posible realizar varias mediciones, promediar valores y utilizar algoritmos de smoothing "alisar", que permiten ver mejor el espectro medido.

En 2006 y 2007 M. Bacci y sus colaboradores retoman la espectroscopía no-invasiva pero se mantienen fieles a su línea de trabajo de identificar pigmentos blancos a la vez y tratar de descifrar su composición ahora en el rango de 270 a 1700 nm[24].

La contribución metodológica de esta tesis comparte con los trabajos que acaban de mencionarse la intención de desarrollar un método de análisis total-

[24] Bacci, M., M. Picollo, G. Trumpy, M. Tsukada, D. Kunzelman, 2007, Non-invasive identification of white pigments on 20th century oil paintings using fiber optic reflectance spectroscopy, *Journal of the American Institute for Conservation*, 46, 27-37.

mente no-invasivo. Difiere de aquellos trabajos en que define el daño, expresándolo como cambio en la reflectividad del color en el rango estudiado. Pone a prueba esta idea analizando muestras expuestas al sol, muestras protegidas con filtros de poliéster y muestras no expuestas. Difiere también en que usa la reflectividad y la absorción en el rango de 220 a 850 nm (= UV-VIS-NIR), un rango de gran importancia para la ciencia espacial y la Ciencia del Sistema Tierra. La alta resolución espectral (~ 0,37 nm) pone en evidencia detalles que no se han observado con otras tecnologías. La interpretación conjunta de reflectividad y absorción sugiere que los daños producidos por la absorción en el ultravioleta ocurren en ésta y otras porciones del rango espectral investigado e invitan a extender esta línea de investigación en el futuro. En suma, la caracterización cuantitativa del daño, la aproximación causal por la lectura conjunta de reflectividad y absorción, la predicción del daño y la proyección futura del método son las contribuciones originales de este trabajo a la espectroscopía de las obras de arte.

Para realizar las mediciones se usaron dos espectrómetros, uno para irradiancia, configurado como espectro-radiómetro (USB4000) y otro para reflexión y absorción, configurado como espectrómetro (USB2000).

Ambos instrumentos usan como base una caja de metal liviano con entrada de luz por una ranura, un filtro que limita la entrada de radiación al rango de 200 a 850 nm. La radiación que entra al instrumento se refleja en un espejo colimador[25] y va a un espejo rayado ("grating"), que en este caso es de 600 rayas por milímetro que cumple la función de otros tantos prismas en la descomposición de la radiación. Desde allí, la radiación descompuesta en sus bandas se refleja en un espejo de enfoque, la envía a una lente colectora con una ranura que ayuda a reducir la luz difusa. Esta lente está cubierta con un nuevo barniz ("coating") que rechaza la luz difusa y está en contacto con el detector CCD, un Sony ILX511 de 2048 pixeles. La tasa de señal a ruido es de 250:1 (con la máxima señal). El ruido de fondo es de sólo 2.5 RMS[26] ("Root Mean Square"). Cada píxel responde a la longitud de onda de la energía que recibe y la convierte en una

[25] Un colimador es un sistema que a partir de un haz divergente de luz, electrones, fotones, etc., obtiene un haz paralelo. Sirve para homogeneizar las trayectorias o rayos que, emitidos por una fuente en todas direcciones se convierten en un conjunto de rayos con las mismas propiedades.

[26] Root Mean Square (RMS) es una medida eficaz de la variación del movimiento ondulatorio.

señal que envía a la computadora donde un programa de procesado de señales la convierte en digital. La sensibilidad es de 90 fotones por cuenta a 400 nm, de 41 fotones por cuenta a 600 nm y de 203 fotones por cuenta a 800 nm. La luz difusa es < 0,05% a 800 nm, < 0,10% a 435 nm y < 0,10% a 250 nm.

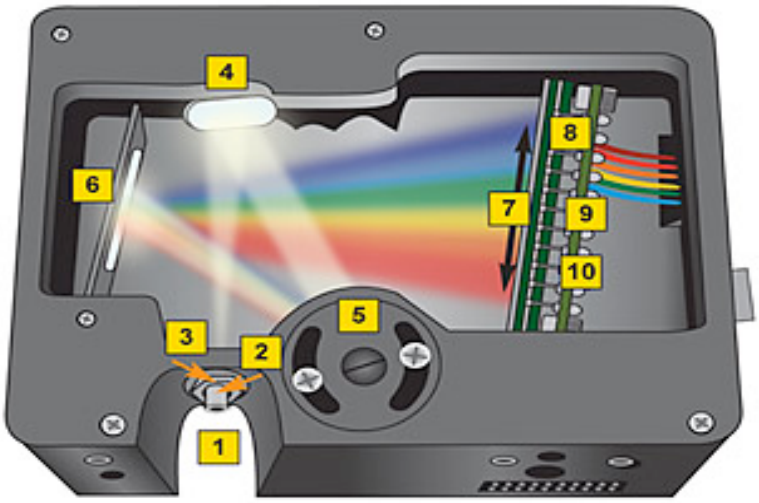

Figura 3.3. Detalle del interior del espectrómetro utilizado.

1) Conector tipo SMA 905 para la fibra óptica de entrada al espectrómetro usada en las medidas de reflectividad y de absorción, o para montar sin fibra el corrector de coseno usado en las mediciones de irradiancia.
2) Placa con ranura rectangular que se monta directamente detrás del conector SMA 905, que regula la cantidad de REM que entra al espectrómetro. Se usó una ranura de 10 µm tanto para las mediciones de reflectividad y absorción como para las de irradiancia.
3) Filtro colocado detrás de la placa con la ranura (2) para limitar el rango de la REM a un rango predeterminado. Los filtros utilizados en ambos instrumentos usados en esta investigación limitan ese rango a 200-850 nm.
4) Espejo colimador para enfocar la REM que entra al instrumento sobre el espejo rayado.
5) Rayado. Difracta la REM proveniente del espejo colimador (4) y envía la REM difractada al espejo de enfoque. El rayado se fija en su posición y reemplaza los tradicionales prismas de los monocromadores, con la ventaja de eliminar las partes móviles.

6) El espejo de enfoque recibe la REM desde el rayado y envía el espectro al plano del detector.
7) Lente colectora cilíndrica colocada delante del detector.
8) Detector.
9) Filtro de bloqueo de los espectros de segundo y tercer orden.
10) Ventana de cuarzo especial para mediciones de radiación ultravioleta.

Los espectrómetros fueron configurados con partes especiales para cada tipo de aplicación y programando el firmware que controla las funciones básicas de los detectores. Para la medición de irradiancia se utilizó un corrector de coseno que permite hacer una lectura en un ángulo de 180˚ y filtros internos para eliminar la luz difusa sobre los iodos del detector; para la medición de reflectancia relativa y absorbancia relativa se utilizó una sonda coaxial con ocho fibras ópticas que emiten radiación en el rango estudiado y una fibra central que recoge la señal y la envía al espectrómetro. Se usaron los detectores óptimos para cada función: un Toshiba TCD1304AP de 3648 pixels y un Sony ILX511 de 2048 pixeles.

A lo largo de la investigación se usó una fuente portátil de calibrado para la longitud de onda en el rango estudiado. Asimismo, los componentes del equipo funcionaron correctamente cuando se probaron en el Laboratorio de Ecología Vegetal de NASA Ames, usando un instrumento Optronics de calibrado con fuente de poder computarizada y fuente de emisión calibrada con los standards del NIST para el rango de interés en este trabajo. En este experimento se midió la *reflectividad relativa* al Blanco 9 de Munsell en las porciones *filtrada* y *expuesta* de cada cata de color. Se midió también la *absorbancia relativa* en ambas porciones de cada cata.

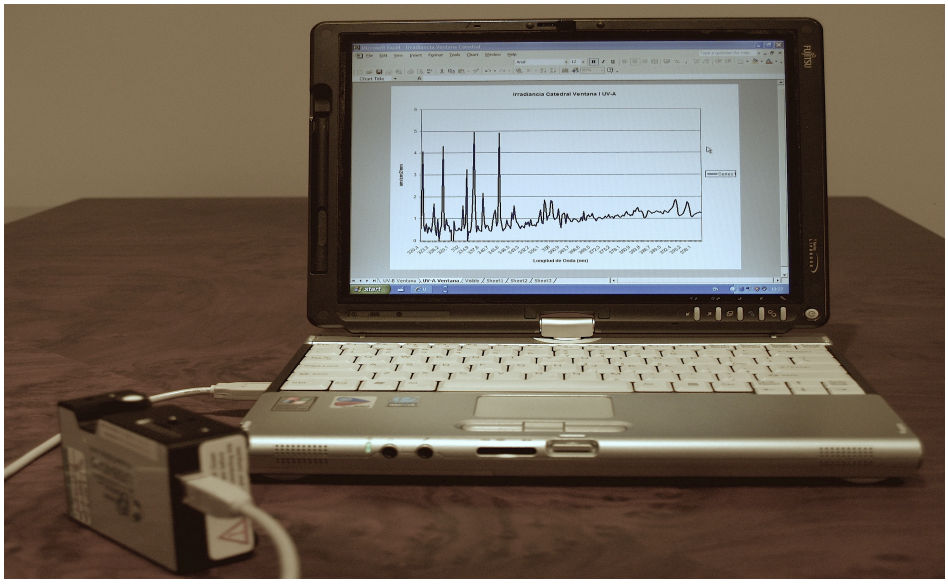

Figura 3.4. Espectrómetro para las mediciones de irradiancia.

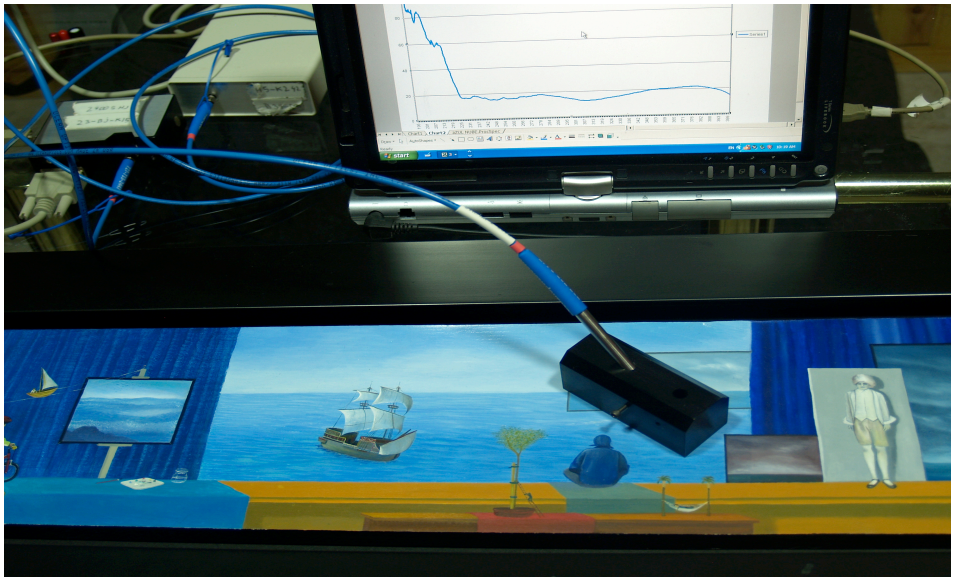

Figura 3.5. Espectrómetro realizando mediciones a través de una fibra óptica.

4

DESARROLLO

En el siguiente apartado se presentan las gráficas obtenidas como interpretación de los datos correspondientes a la reflectividad, tanto de la imprimación, como de las catas al óleo y al temple. Las gráficas de reflectancia que se muestran a continuación representan la pintura en su medición original, expuesta y filtrada. También se representan las gráficas de las mediciones realizadas correspondientes a la absorbancia o densidad óptica de las catas, es decir, a la cantidad de intensidad de luz que absorbe una muestra. En este caso se hicieron espectros de las catas bajo filtro. Recordar que tanto las mediciones de reflectividad como de absorbancia se interpretan después de una exposición intensa y prolongada a la radiación solar en el rango de 220 a 850 nm.

4.1 REFLECTIVIDAD RELATIVA DE LA IMPRIMACION

Se ha medido la reflectividad relativa de la imprimación empleada sobre el panel de madera, imprimación blanca y reflectante para asegurar que las mediciones de las catas se harían sobre superficies dominadas. Así la gráfica obtenida es la siguiente:

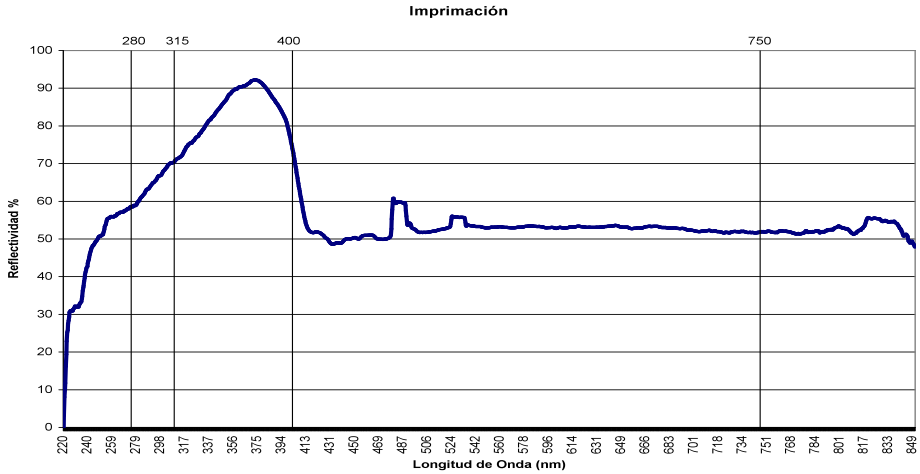

Figura 4.1. Reflectividad relativa de la imprimación.

En la figura 4.1 se muestra la imprimación del rango de 220 a 850 nm, donde la reflectividad medida cubre las bandas de UV-C (de 220 a 280 nm), UV-B (de 280 a 315 nm), UV-A (de 315 a 400 nm), visible (de 400 a 700 nm), e infrarrojo cercano (de 700 a 850 nm). Esta gráfica es muy importante a lo largo de todo el ejercicio porque es una imprimación universal (cola de conejo + carbonato cálcico). Pinturas de siglos anteriores fueron imprimadas de la misma manera y actualmente muchos pintores contemporáneos utilizan el mismo método. Además, nos servirá de base espectroscópica para la medición de colores pintados sobre ella. La curva que se muestra en la figura comenzará a verse espectroscópicamente a través de los colores más dañados. En cuanto a lo que el ojo puede apreciar, veremos un "blanqueamiento" del color por el daño molecular que sufre y deja entrever esta capa subyacente. En el caso del óleo, este cambio se debe a la variación del índice de refracción del aceite de linaza al envejecer.

4.2 MEDICION DE LA ESPECTROSCOPIA DEL COLOR

4.2.1 REFLECTIVIDAD DE LAS CATAS AL OLEO

A continuación se presentan los resultados del experimento con pinturas al óleo. El original se ha computado sobre la base de los datos de reflexión expuesto y filtrado.

A) Aceite de Linaza

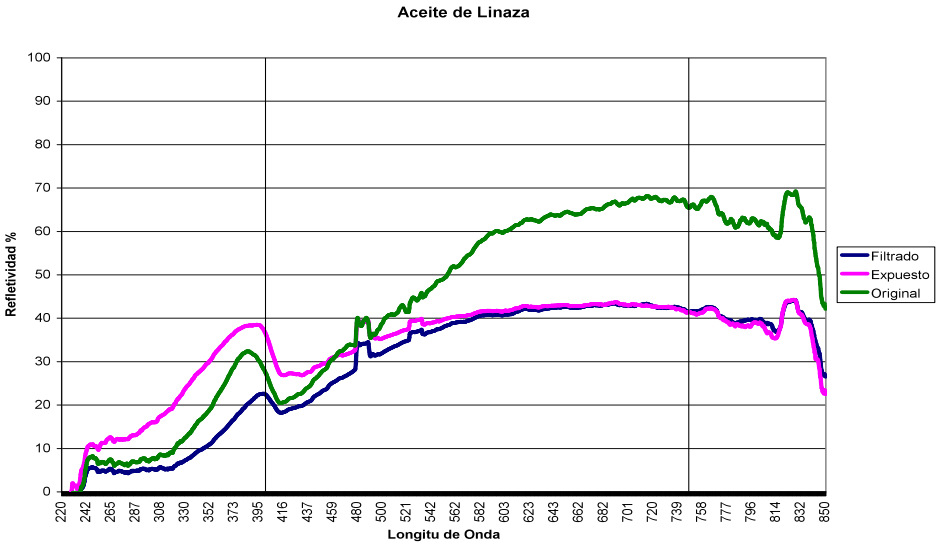

Figura 4.2. Reflectividad relativa del Aceite de Linaza.

Como se puede observar en la gráfica de la figura 4.2, el aceite de linaza, en condiciones original y filtrada, registra reflectividad ascendente desde el UV al IRC. La cata expuesta aumenta la reflectividad en el UV y disminuye a partir de 480 nm. El descenso de la reflectividad, tanto en la cata filtrada como en la expuesta en comparación a la original, se pueden llegar a atribuir a la rotura de las moléculas en este aglutinante que termina opacándolo no permitiendo reflejar el blanco de la imprimación del panel. Es conocida la decoloración del aceite de linaza expuesto al sol

Figura 4.3. Detalle de Aceite de Linaza.

B) Blanco de Titanio Old Holland (PW6)

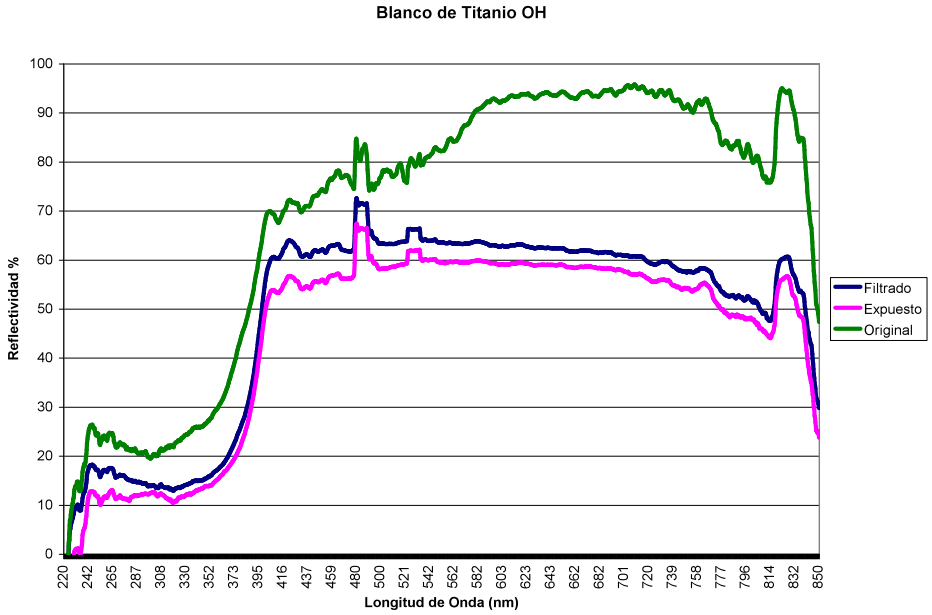

Figura 4.4. Reflectividad relativa del Blanco de Titanio.

La figura 4.4, correspondiente al blanco de titanio, tiene máxima reflectividad en la cata original, intermedia en la filtrada y mínima en el expuesto hasta 500 nm (amarillo); sin embargo, la reflectividad es baja entre 220 y 480 nm. Independientemente de la pérdida de reflectividad, comparando el filtrado y el expuesto al original con respecto al filtrado y al expuesto al sol, cabe destacar que hay poca variación en el ultravioleta en cuanto a reflectividad. El color se mantiene relativamente estable.

Figura 4.5. Detalle de Blanco de Titanio.

C) Amarillo de Cadmio Old Holland (PY35)

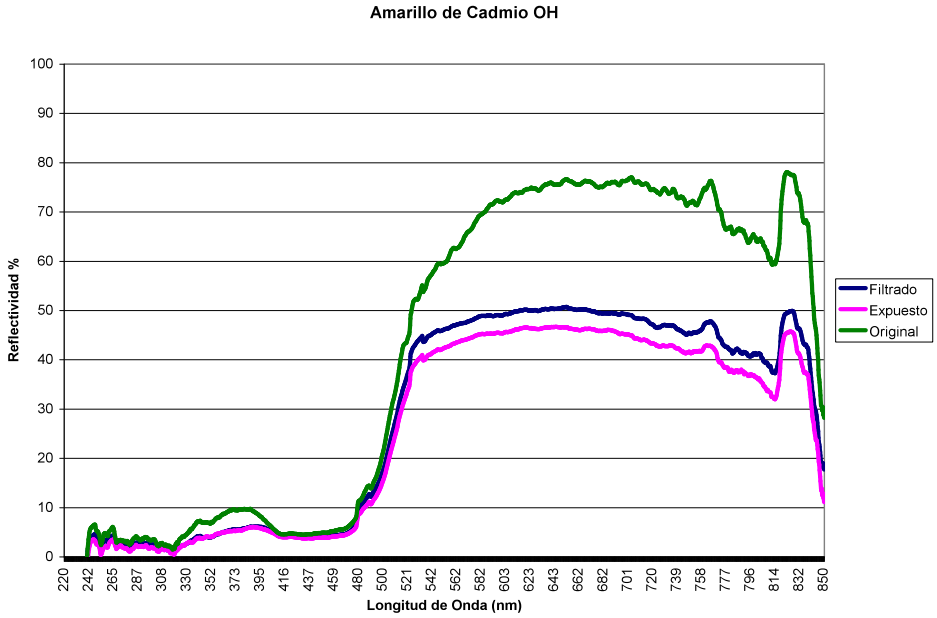

Figura 4.6. Reflectividad relativa del Amarillo de Cadmio.

La gráfica del amarillo de cadmio (Fig. 4.6) presenta máxima reflectividad en la cata original, intermedia en la filtrada y mínima en la expuesta. Los valores mayores están en el amarillo, naranja, rojo e IRC. La reflectividad en azul, violeta y UV es baja. El color empieza a reflejar en el visible a partir de 500 nm, antes, en el UV, refleja muy poco por lo que se puede llegar a inferir que esta absorbiendo y por lo tanto dañándose. Sin embargo el color no cambia su espectro más que un 1 a 2% en el UV.

Figura 4.7. Detalle de Amarillo de Cadmio.

D) Naranja de Cadmio Old Holland (PR108 – PY35)

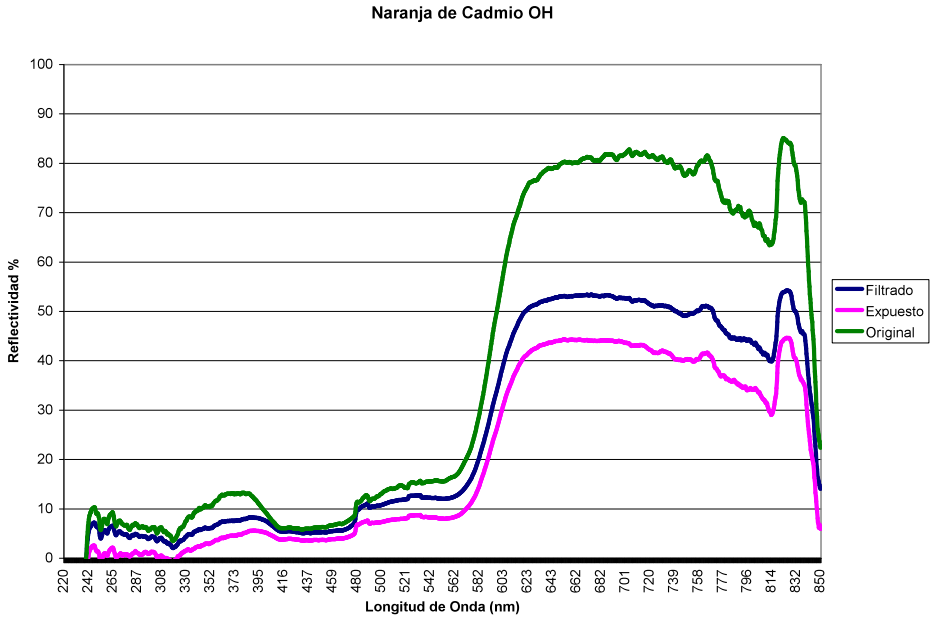

Figura 4.8. Reflectividad relativa del Naranja de Cadmio.

Como se puede interpretar en la grafica del naranja de cadmio (Fig. 4.8) se consigue máxima reflectividad en la cata original, intermedia en la filtrada y mínima en el expuesto. Los mayores valores se hallan en el naranja, rojo e IRC y los menores entre el amarillo y el UV. Las curvas de filtrado y expuesto sufren cambios que podríamos denominar "medianos" respecto de su reflectividad inicial.

Figura 4.9. Detalle de Naranja de Cadmio.

E) Bermellón Old Holland (PR108)

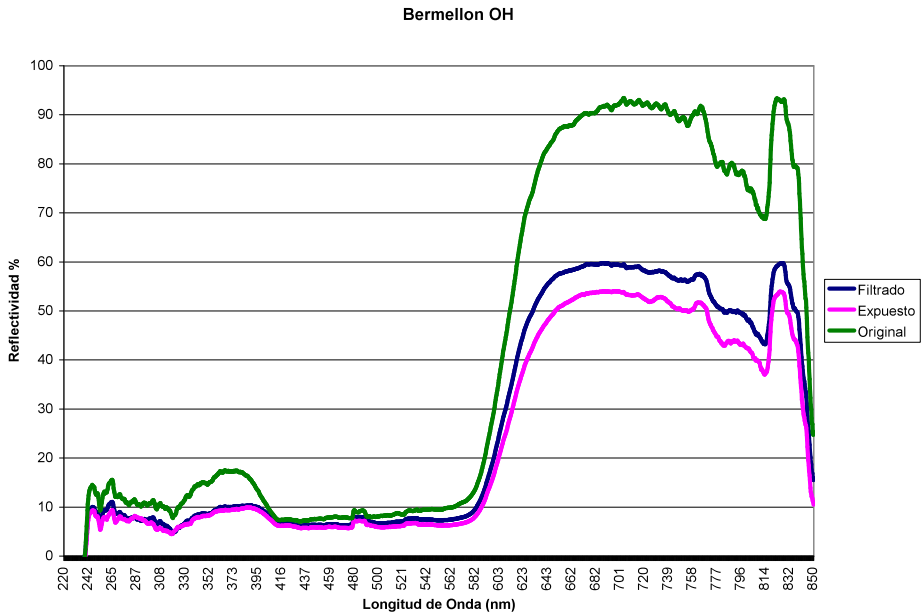

Figura 4.10. Reflectividad relativa del Bermellón.

El bermellón (Fig. 4.10) tiene máxima reflectividad en el rojo e IRC en su cata original, media en la filtrada y mínima en la expuesta. Se observan bajos valores desde el amarillo hasta el UV. El Bermellón se comporta de una manera muy estable y cambiando apenas 1 a 2 % la reflectividad del expuesto al filtrado, sobre todo en la zona del UV que es donde se producen los daños. No se puede descartar que el daño se haya producido por la absorbido entre las bandas 580-850 nm, que, aunque menos nocivas que las bajas, actúan por acumulación.

Figura 4.11. Detalle de Bermellón.

F) Ocre Amarillo Old Holland (PY43)

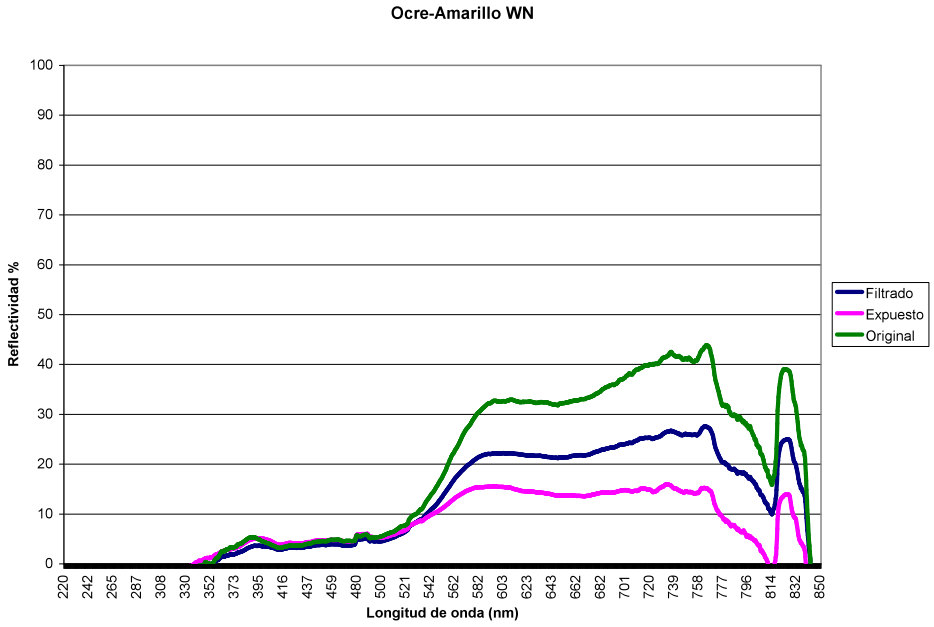

Figura 4.12. Reflectividad relativa del Ocre-amarillo WN.

El ocre-amarillo WN (Fig. 4.12) presenta máxima reflectividad en el original, intermedia en el filtrado y mínima en el expuesto. Los valores más altos están en el amarillo y llegan al rojo, con una caída en 814 nm y un último pico en el IRC centrado en 832 nm. No hay reflectividad por debajo de 330 nm. El color se comporta de forma parecida en la zona del ultravioleta con valores muy bajos de reflectividad. Por el contrario, esta misma aumenta en el visible lo que nos indica que se han registrado daños del color.

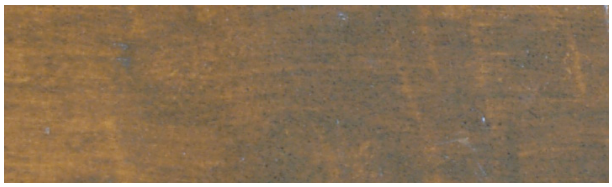

Figura 4.13. Detalle de Ocre Amarillo WN.

G) Siena Tostado Old Holland (PBR7)

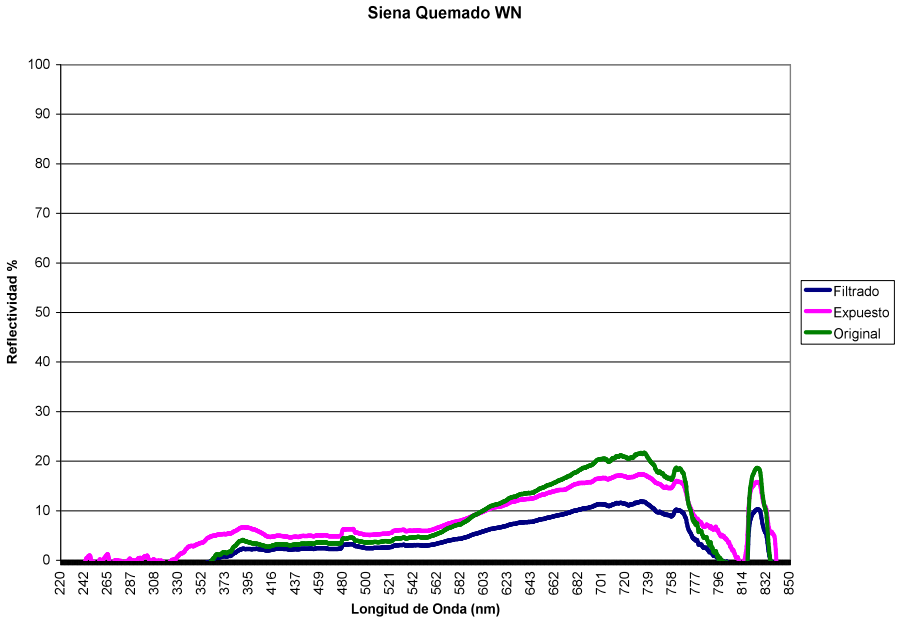

Figura 4.14. Reflectividad relativa del Siena.

La reflectividad del Siena Tostado (Fig. 4.14) se reduce del original al filtrado hasta los 370 nm. En la cata expuesta aumenta la reflectividad y refleja radiación en el UV hasta 242 nm. Este color tierra, como otros colores oscuros, tiene un índice de reflectividad similar al del negro, reflejando poco a lo largo de todo el espectro, sin embargo se registran cambios.

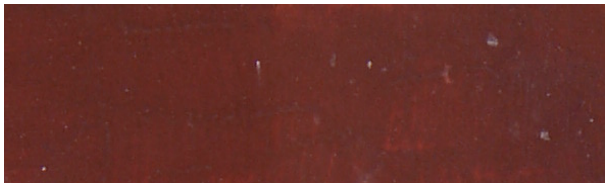

Figura 4.15. Detalle de Siena Tostado.

H) Azul Ultramar Old Holland (PB29)

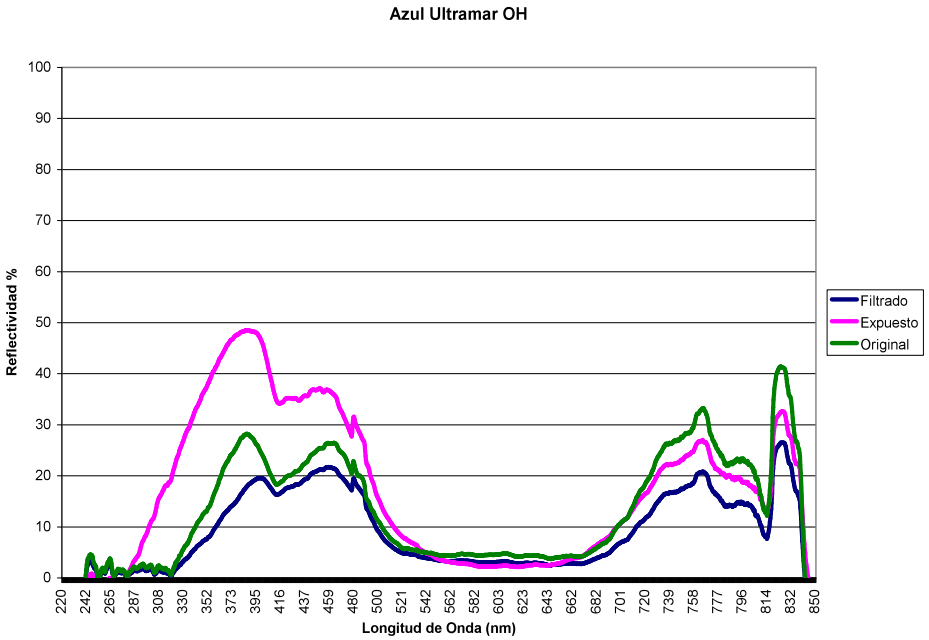

Figura 4.16. Reflectividad relativa del Azul Ultramar.

En la figura 4.16, correspondiente al azul ultramar, se reduce la reflectividad del original al filtrado. La cata expuesta muestra grandes variaciones que se evidencian en el gran daño del color. Notamos como refleja mas desde 287 nm hasta 542 nm debido a que se empieza a transparentar la imprimación.

Figura 4.17. Detalle de Azul Ultramar.

l) Azul Cobalto Old Holland (PB74)

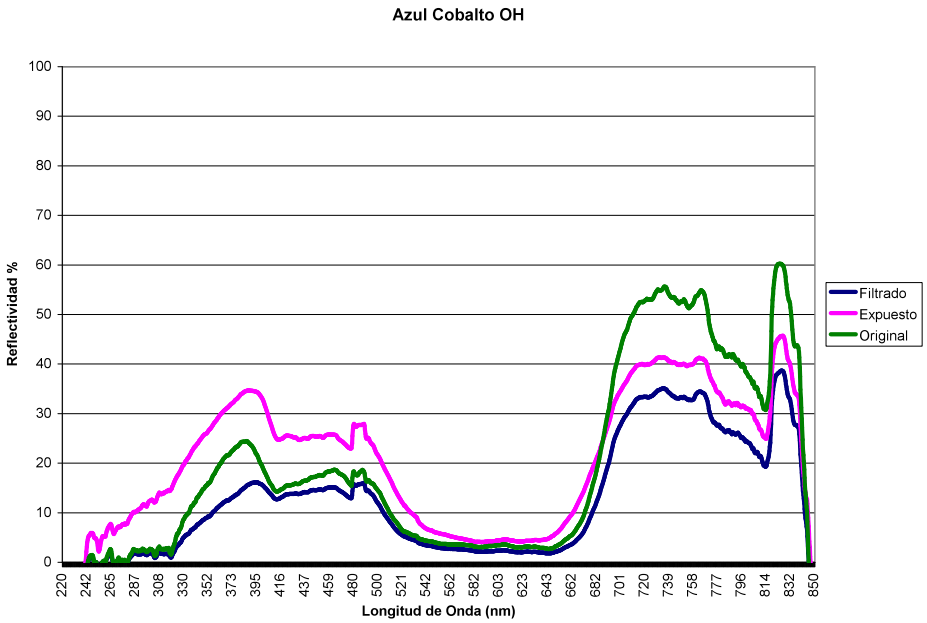

Figura 4.18. Reflectividad relativa del Azul Cobalto.

Se puede interpretar que el azul cobalto (Fig. 4.18) muestra una reflectividad alta en el azul (original y filtrado). Al igual que el azul ultramar, desde 242 nm hasta 682 nm refleja más debido a que se empieza a percibir la imprimación. En el IRC se ubica en medio del original y el filtrado.

Figura 4.19. Detalle de Azul Cobalto.

J) Azul Ultramar Winsor Newton (PB29)

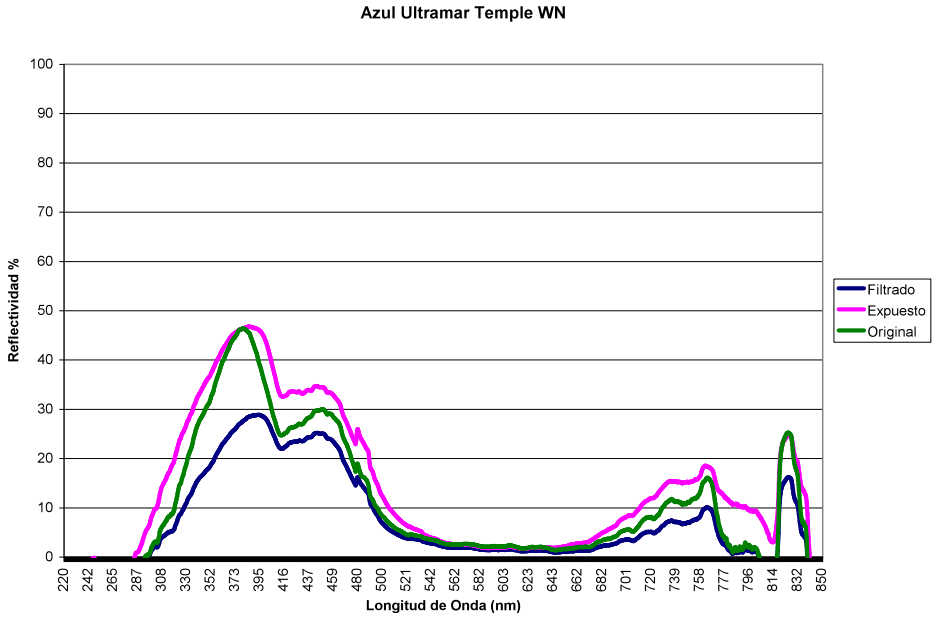

Figura 4.20. Reflectividad relativa del Azul Ultramar temple WN.

Este azul ultramar (Fig. 4.20) muestra un comportamiento normal de la reflexión desde el original al filtrado. El expuesto se ve afectado a simple vista y en la grafica se puede apreciar como refleja mas en todas las bandas de su EEM lo que puede significar, al igual que en los azules anteriores, que se empieza a transparentar la imprimación.

Figura 4.21. Detalle de Azul Ultramar Temple WN.

K) Negro Vegetal Sennelier (PBk7 PB60)

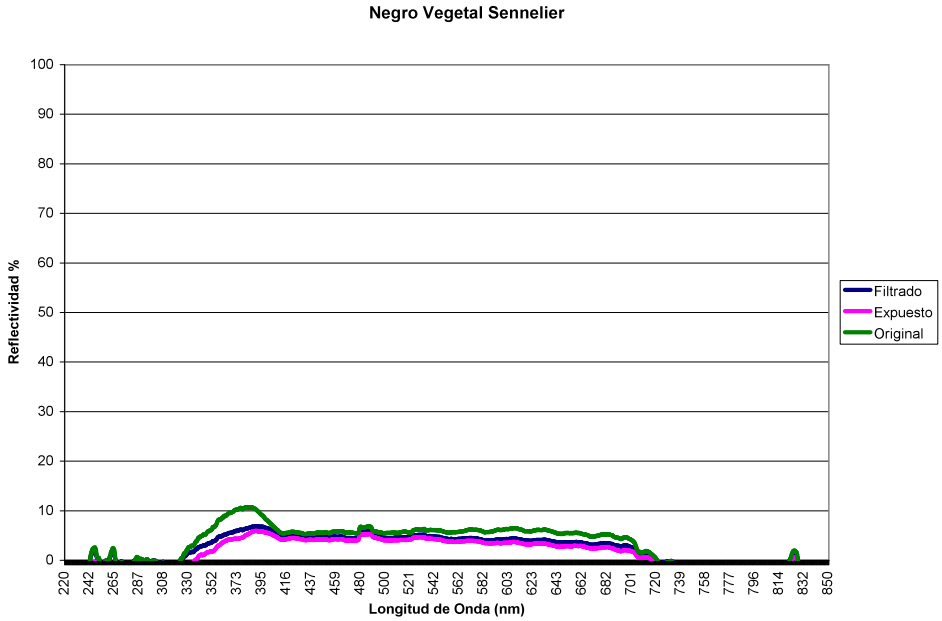

Figura 4.22. Reflectividad relativa del Negro Vegetal de Sennelier.

El negro vegetal de Sennelier (Fig. 4.22) se comporta como es esperable, con valores bajos de reflectividad entre 300 y 720 nm. El color negro expuesto refleja menos que el original, probablemente debido a que lo primero que pierde el color es el brillo.

Figura 4.23. Detalle de Negro Vegetal de Sennelier.

L) Negro Marfil Winsor Newton (PBk9)

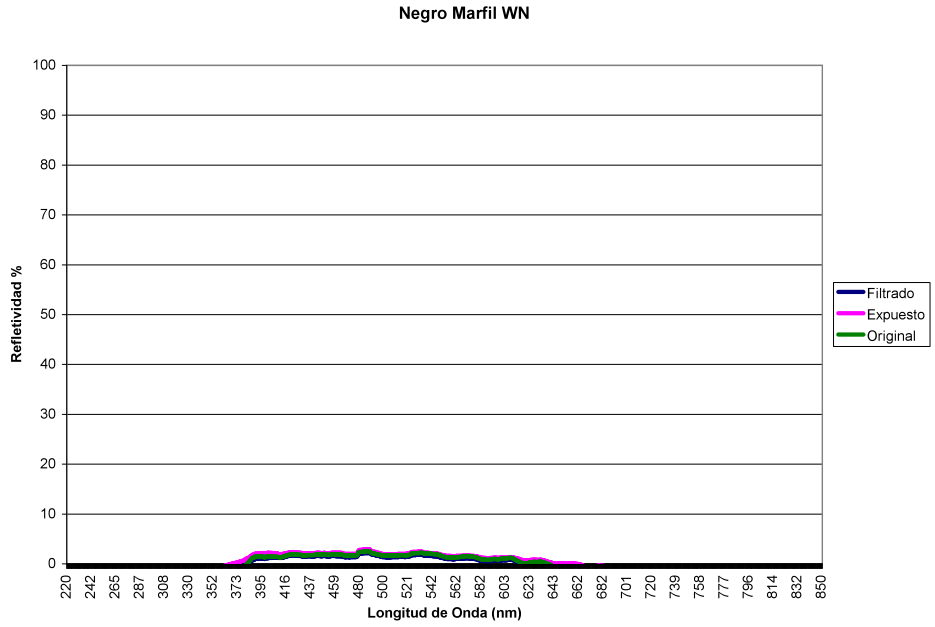

Figura 4.24. Reflectividad relativa del Negro Marfil.

La pintura negro marfil (Fig. 4.24) tiene bajos valores de reflectividad entre 362 y 663 nm. En ningún pico supera el 5% de reflectividad. El expuesto es el que más reflectividad posee y el original el mínimo. En este caso la reflectividad aumenta a medida que se daña el color y se acerca más al blanco.

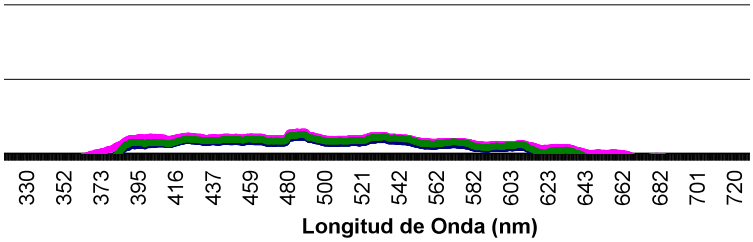

Figura 4.25. Detalle reflectividad relativa del Negro Marfil.

M) Carmín Winsor Newton

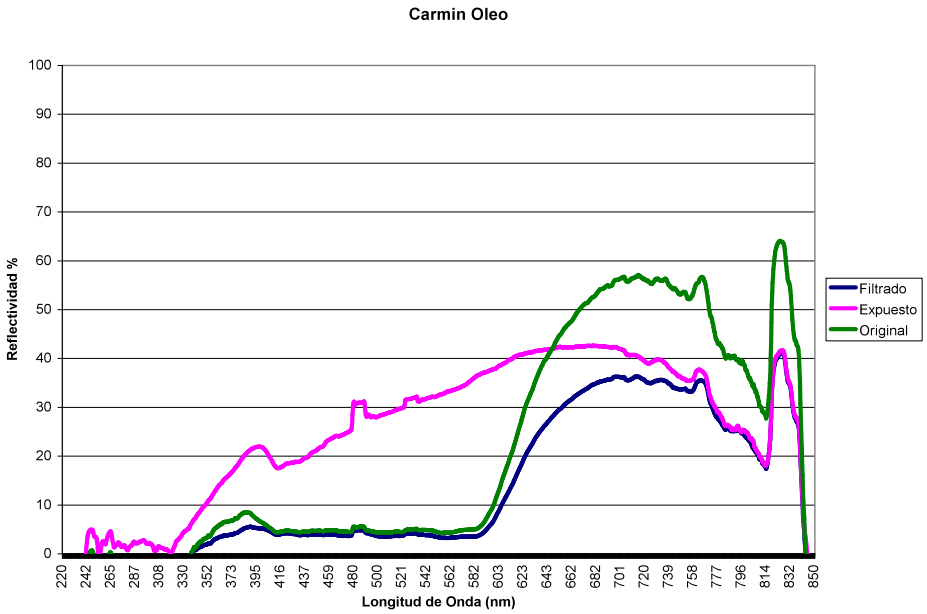

Figura 4.26. Reflectividad relativa del Carmín.

La gráfica del carmín al óleo (Fig. 4.26) muestra una caída de la reflectividad entre el original y el filtrado. A partir de 760 nm, la cata expuesta ha sufrido tal deterioro que el espectro del carmín cede su lugar al de la imprimación. Este es el color que más daño sufrió en el experimento. No sólo se puede percibir a simple vista la perdida de saturación, sino que en las mediciones la curva adopta la forma, y casi la intensidad, del blanco de la imprimación.

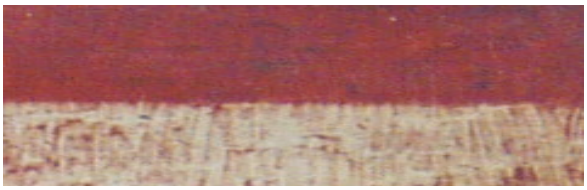

Figura 4.27. Detalle de Carmín.

En algunos casos, como los azules o carmines, el daño es perceptible a la vista. Otros colores de mayor estabilidad, como rojos, tierras y blancos, tienen daños mucho más sutiles a la vista. Sin embargo, en las graficas de las mediciones, todos han sufrido daños perceptibles. Esto demuestra que donde el ojo no es suficientemente sensible, la tecnología empleada ofrece una ayuda de percepción de daño invisible que puede contribuir a su prevención. Cabe destacar que en los pigmentos mas dañados, la curva del color "expuesto", actúa de una forma poco predecible cruzándose con las otras curvas de "filtrado" y "original". Este es el caso del Carmín, del Ultramar y del cobalto. Sin embargo, esta misma curva del "expuesto" en colores más estables Blanco Titanio, Amarillo Cadmio, Rojo Bermellón, se mantiene en una posición por debajo de las otras curvas o por encima, pero sin cruzarlas. Si en el futuro midiésemos un color y notásemos luego de una comparativa algún tipo de cruce en las curvas, estaríamos avisados que hay un riesgo serio de daño.

4.2.2 REFLECTIVIDAD DE LAS CATAS AL TEMPLE

A continuación se presentan las gráficas de los resultados del experimento de las pinturas al temple en su estado original, expuesto y filtrado. Se representa la reflectividad del temple y de las 12 catas de pintura correspondientes.

Uno de los objetivos de esta serie de muestras es comparar como se comporta el aglutinante del temple versus el del óleo.

La primera cata es la del aglutinante del temple. Para su preparación se ha utilizado yema de huevo y agua destilada hasta obtener una emulsión mas líquida que la yema pura, pero conservando algo de viscosidad para aglutinar mejor el pigmento. El resto de catas corresponden a pigmentos de alta calidad utilizados en restauración y para pintar, todos ellos de la casa KREMER.

Todos los pigmentos están aplicados en su condición pura, a excepción del naranja y el verde, los cuales son el resultado de mezclas. El naranja se obtiene de la mezcla del rojo escarlata PR168 y el amarillo PY35, y el verde se logra mediante la mezcla del azul PB29 y el amarillo PY35. Uno de los objetivos de realizar estas mezclas es probar si hay un comportamiento distinto respecto a los colores puros.

A) Aglutinante del Temple

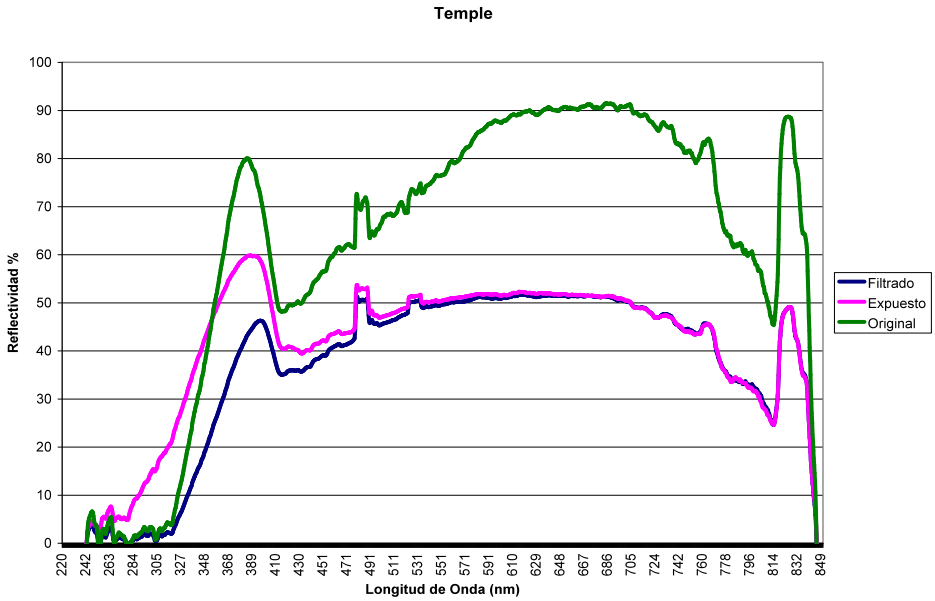

Figura 4.28. Reflectividad relativa del temple.

El temple usado como aglutinante (yema de huevo y agua destilada) muestra un deterioro a lo largo del rango estudiado desde el original al filtrado. A partir de 531 nm, la cata expuesta aumenta su reflectividad y a 330 nm se ubica por encima de las otras dos. Como se puede observar el original es el que más refleja y las cualidades de reflectancia disminuyen con la exposición. Se puede ver que en los medios transparentes Linaza-Temple, la reflectividad decrece con la exposición en las bandas visibles. Sin embargo, a partir de 348 nm y bajando en la longitud de onda aumenta la reflectividad.

Figura 4.29. Detalle del aglutinante del temple.

B) Blanco de Titanio Kremer (PW6)

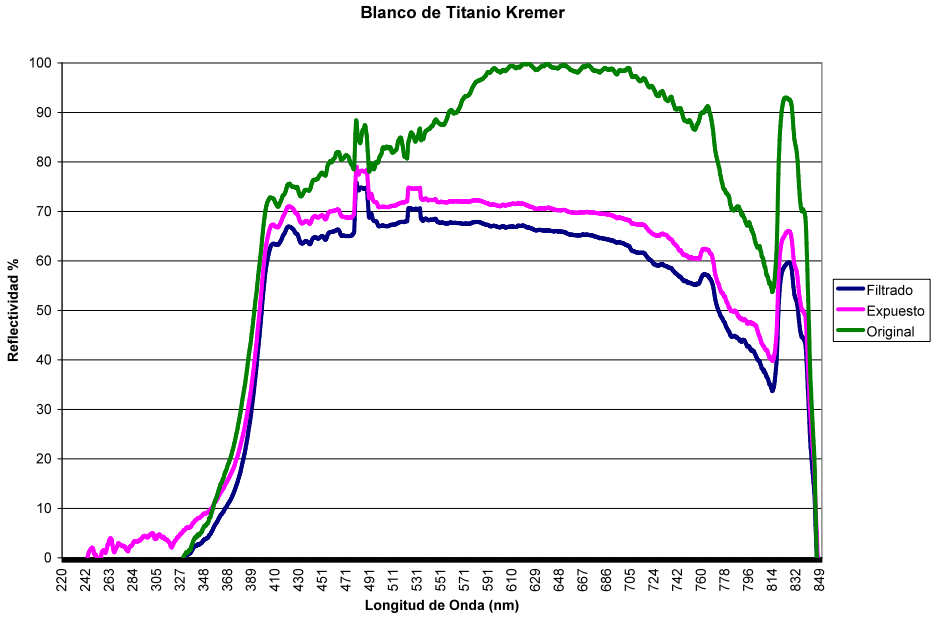

Figura 4.30. Reflectividad relativa del Blanco de Titanio.

En el blanco de titanio (Fig. 4.30) se observa como la cata expuesta se sitúa entre la original y la filtrada. A partir de 348 nm, la parte expuesta es la única que refleja la radiación. El expuesto refleja alrededor del 5 % de radiación UV-A y algo menos en la banda del UV-B y C, mientras que el filtrado y el original no lo hacen en absoluto, de lo cual se pueden inferir dos predicciones. 1) El Blanco de Titanio de Kremer original y filtrado, absorben UV en cantidades considerables. 2) Una vez expuesta la cata al sol, el daño nos acerca a la imprimación que en efecto refleja más UV en sus frecuencias más nocivas.

Figura 4.31. Detalle de Blanco de Titanio Temple.

C) Amarillo Limón de Cadmio (PY35)

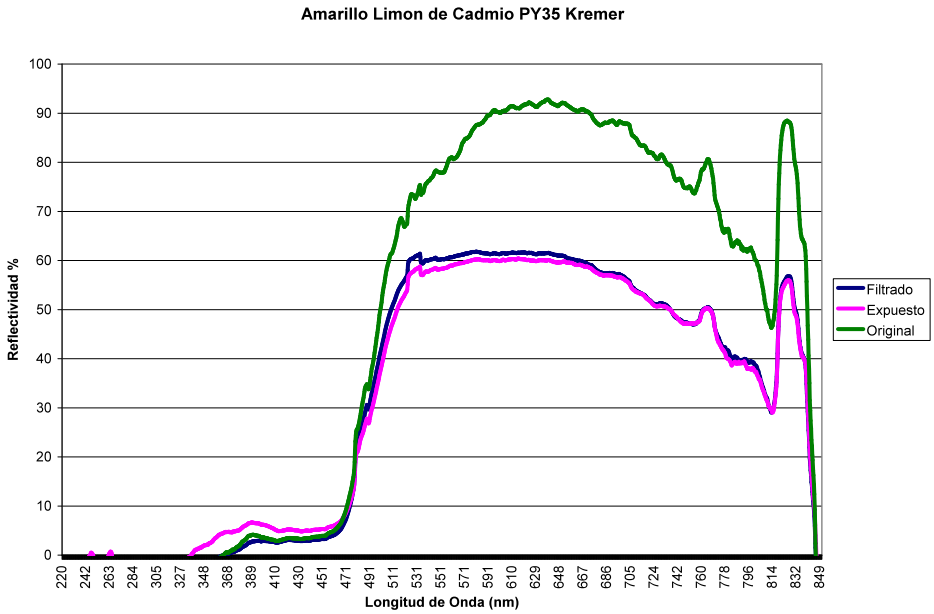

Figura 4.32. Reflectividad relativa del Amarillo Limón.

Como se puede interpretar en la figura 4.32 el amarillo limón se comporta de modo esperable desde el original al filtrado. A partir de 330 nm el expuesto se sitúa por encima de los otros dos y se extiende hasta los 471 nm con dos picos aislados en 242 y 263 nm. Nuevamente la gráfica nos sugiere que el color dañado comienza a reflejar más radiación nociva a partir de 471 nm que su par original y filtrado por lo que inferimos que estos dos últimos están absorbiendo más radiación.

Figura 4.33. Detalle de Amarillo Limón.

D) Naranja (PR168 – PY35)

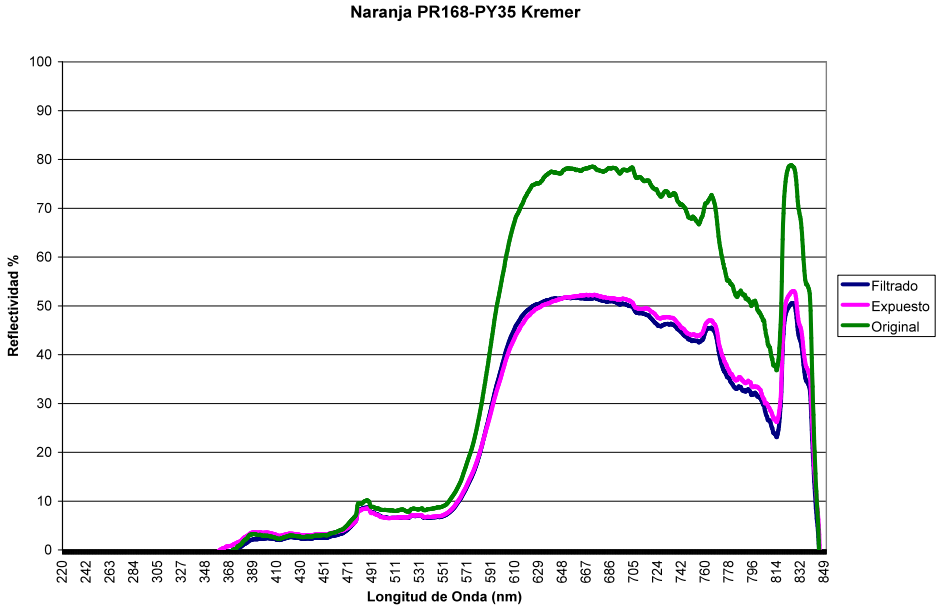

Figura 4.34. Reflectividad relativa del Naranja.

El naranja (Fig. 4.34) se comporta de modo esperable entre original y filtrado. El expuesto se diferencia muy poco del filtrado y el rango de la reflectividad es igual en las tres catas. Independientemente del cambio de reflectividad que se aprecia del original al filtrado y expuesto, la diferencia entre estos dos últimos es muy pequeña lo que nos sugiere que el color se mantiene estable una vez producido el daño original.

Figura 4.35. Detalle de Naranja Temple.

E) Rojo Escarlata (PR168)

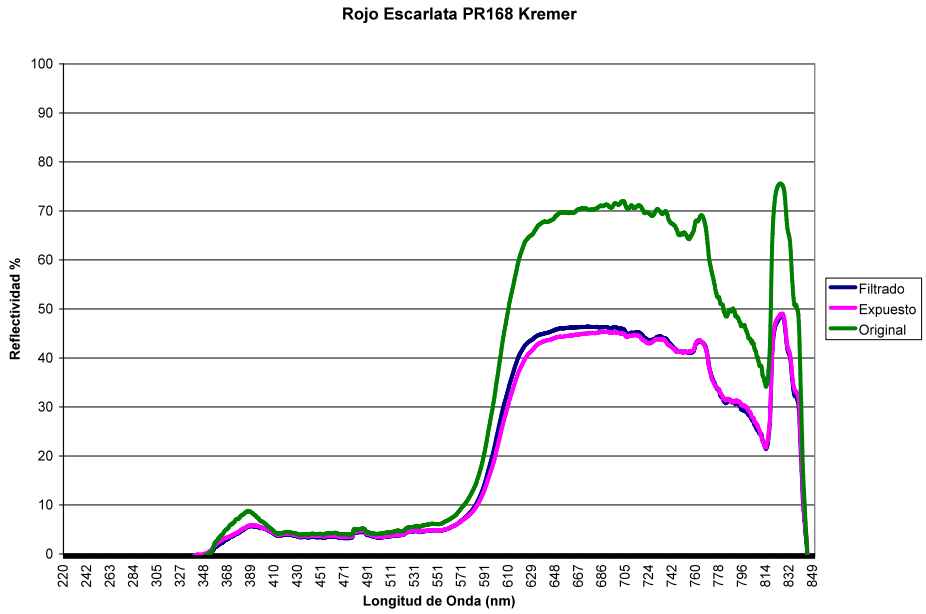

Figura 4.36. Reflectividad relativa del Rojo Escarlata.

El rojo escarlata (Fig. 4.36) muestra reflectividad entre 366 y 848 nm. El comportamiento de las catas es normal, pero hay muy poca diferencia entre filtrado y expuesto. Igual que en la cata anterior, el rojo escarlata reduce su reflectividad luego de la exposición al sol pero se mantiene estable en las variaciones entre filtrado y expuesto.

Figura 4.37. Detalle de Rojo Escarlata.

F) Ocre Amarillo Winsor Newton (PY43)

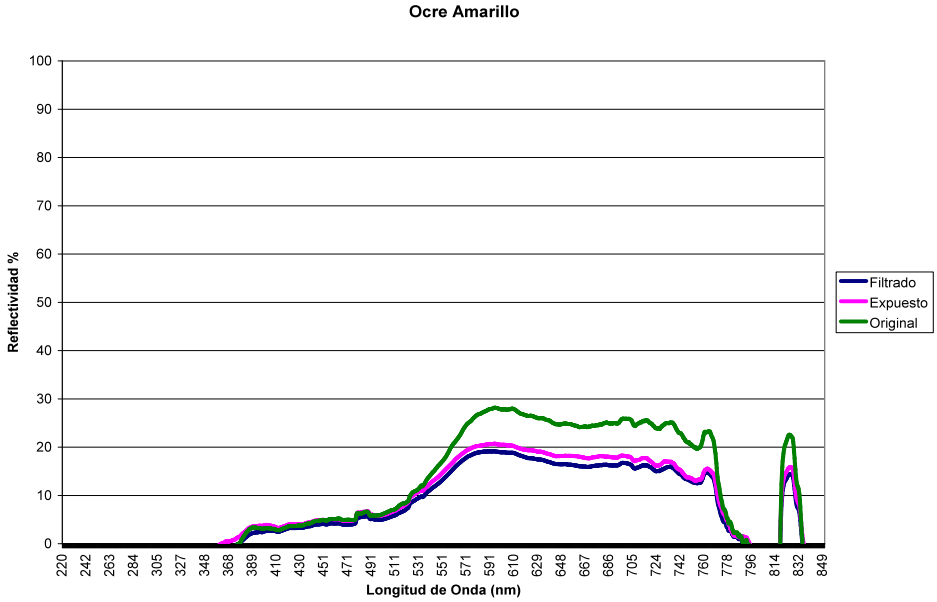

Figura 4.38. Reflectividad relativa del Ocre Amarillo.

Como puede observarse en la figura 4.38 el ocre amarillo tiene reflectividad baja y se registra entre 815 y 834 nm. Desde 368 a 796 nm pasa a comportarse con poca diferencia entre el filtrado y el expuesto. En ninguno de los tres casos la reflectividad supera el 30% y volvemos a registrar poca variación entre filtrado y expuesto. La reflectividad en el expuesto aumenta levemente desde 571 nm a 724 nm tal vez porque la imprimación hace su paso a través del color dañado.

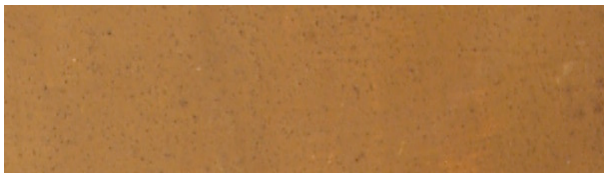

Figura 4.39. Detalle de Ocre Amarillo.

G) Siena Tostado Winsor Newton (PBr7 PR101)

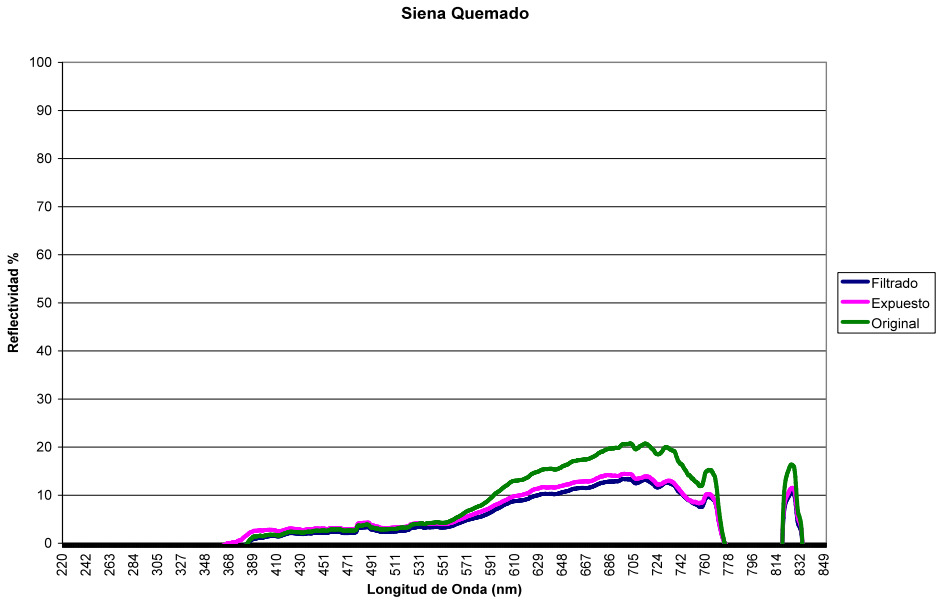

Figura 4.40. Reflectividad relativa del Siena Tostado.

El Siena tostado (Fig. 4.40) tiene reflectividad baja desde 368 a 778 nm, destacando posteriormente un pico entre 815 y 840 nm. Muestra poca diferencia entre la parte filtrada y la expuesta. El comportamiento del Siena tostado es similar al de la cata anterior, el ocre amarillo, pero con registros aún menores de reflectividad, la cual apenas pasa el 20% en su pico máximo. Nuevamente notamos una reflectividad levemente mayor del expuesto al filtrado.

Figura 4.41. Detalle de Siena Tostado.

H) Azul Ultramar Kremer (PB29)

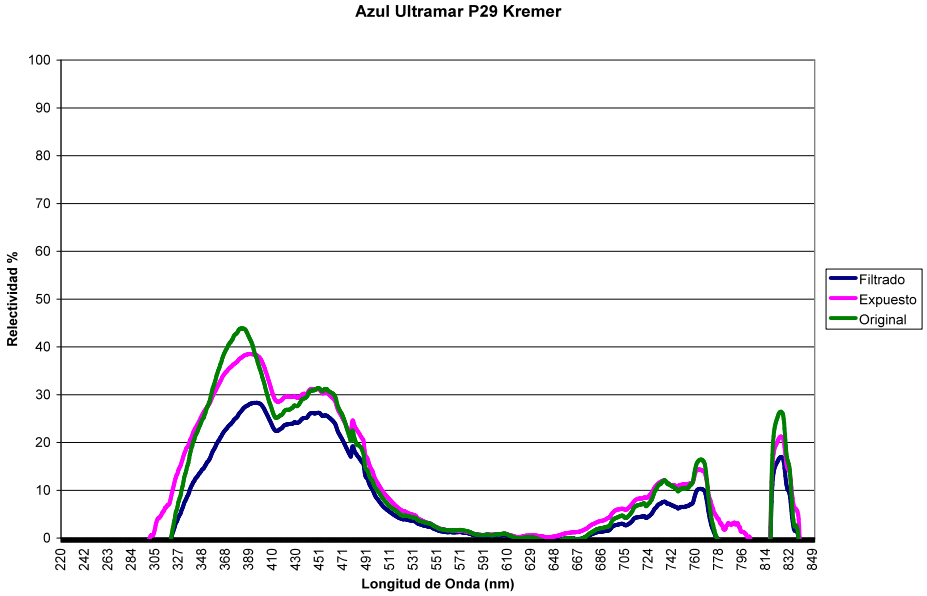

Figura 4.42. Reflectividad relativa del Azul Ultramar Kremer.

La reflectividad de la cata expuesta del azul ultramar, (Fig.4.42), se extiende desde 305 hasta 820 nm y cruza las otras curvas varias veces, con un pico entre 814 y 840 nm. En las catas más dañadas a simple vista, como es el caso de este color, se registran anomalías en las curvas espectrales o comportamientos poco predecibles como menos reflectividad en la zona del UV y más en el visible y el infrarrojo cercano. En colores más estables como los tres analizados anteriormente, los cruces no ocurren y cuando lo hacen no son con cambios tan abruptos reflectividad.

Figura 4.43. Detalle de Azul Ultramar Kremer.

l) Verde (PB29-PY35)

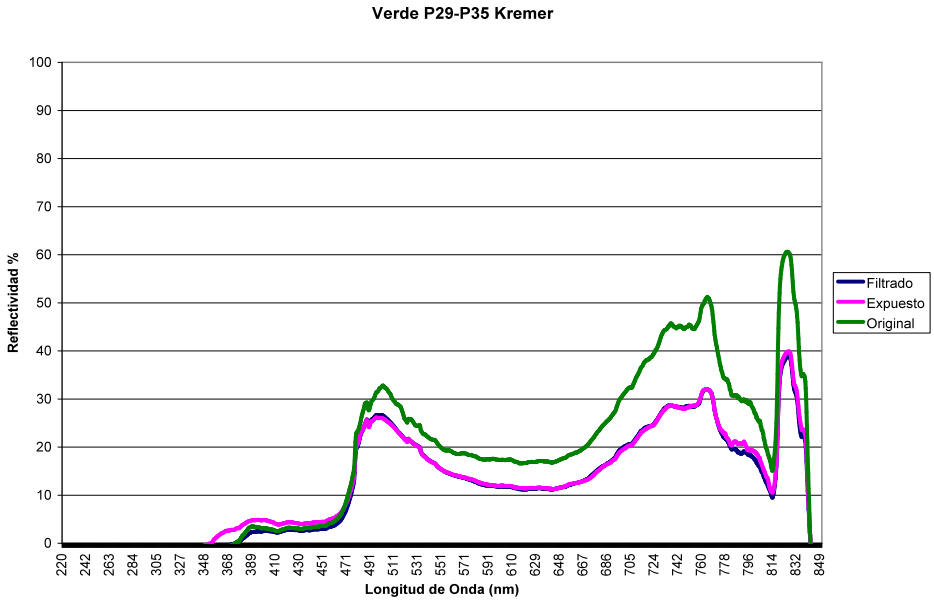

Figura 4.44. Reflectividad relativa del Verde.

El verde (Fig. 4.44) tiene una diferencia esperable entre original y filtrado a lo largo de todo su espectro. Esto nos indica que el color no ha sufrido cambios entre el filtrado y el expuesto lo que es un dato de estabilidad. El original se mantiene igual a las otras dos curvas para separarse a partir de 471 nm y mantenerse por encima desde 5% hasta sus picos máximos en 20% en 760 nm y 832 nm.

Figura 4.45. Detalle del Verde.

J) Azul Cerúleo Kremer (PB35)

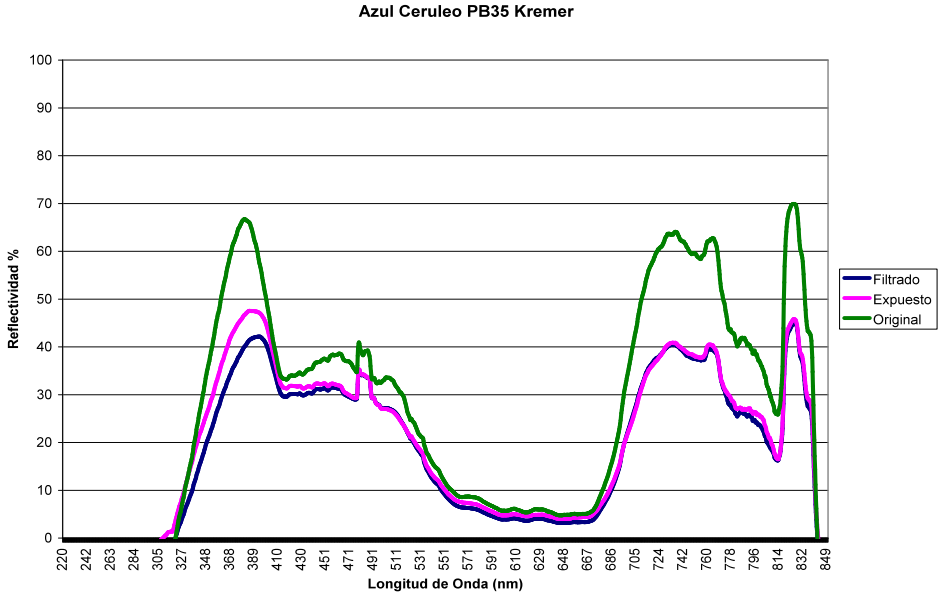

Figura 4.46. Reflectividad relativa del Azul Cerúleo.

Se puede interpretar de la gráfica del azul cerúleo (Fig. 4.46) que la curva del original (327-840 nm) y la de expuesto se diferencian poco. Filtrado y expuesto permanecen juntos hasta 471 nm y desde allí se separan con un aumento de reflectividad de la cata expuesta. El filtrado y el expuesto han sufrido pocos cambios de reflectividad lo cual nos muestra la estabilidad del pigmento. Esto se ve claramente en la foto de las catas, donde los colores más dañados a simple vista son, en efecto, los azules. Sin embargo, este es el único azul en el que necesitamos de la espectroscopia para ayudarnos a descifrar los pequeños cambios sufridos.

Figura 4.47. Detalle de Azul Cerúleo.

K) Ivory Black Winsor Newton 1 (PBk9)

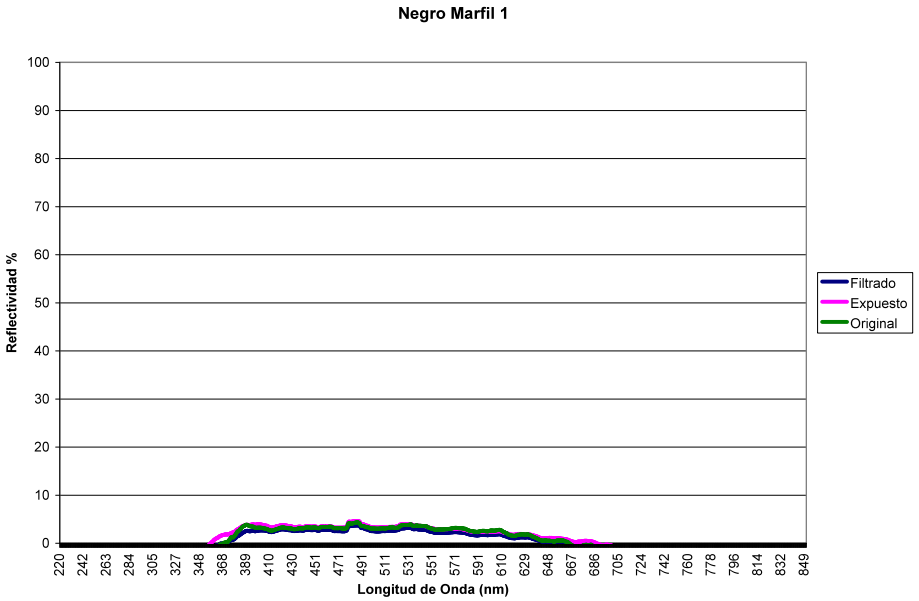

Figura 4.48. Reflectividad relativa del Negro Marfil 1.

El negro marfil 1 (Fig. 4.48) tiene baja reflectividad y escasa diferencia entre original y filtrado que se extienden desde 366 hasta 667 nm. El expuesto tiene casi la misma reflectividad y se extiende entre 349 y 686 nm.

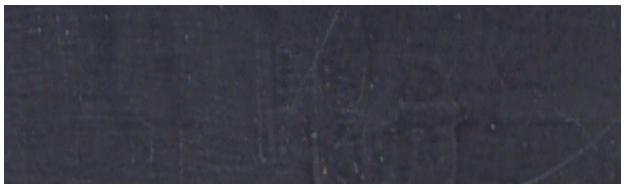

Figura 4.49. Detalle del Negro Marfil 1.

L) Ivory Black Winsor Newton 2 (PBk9)

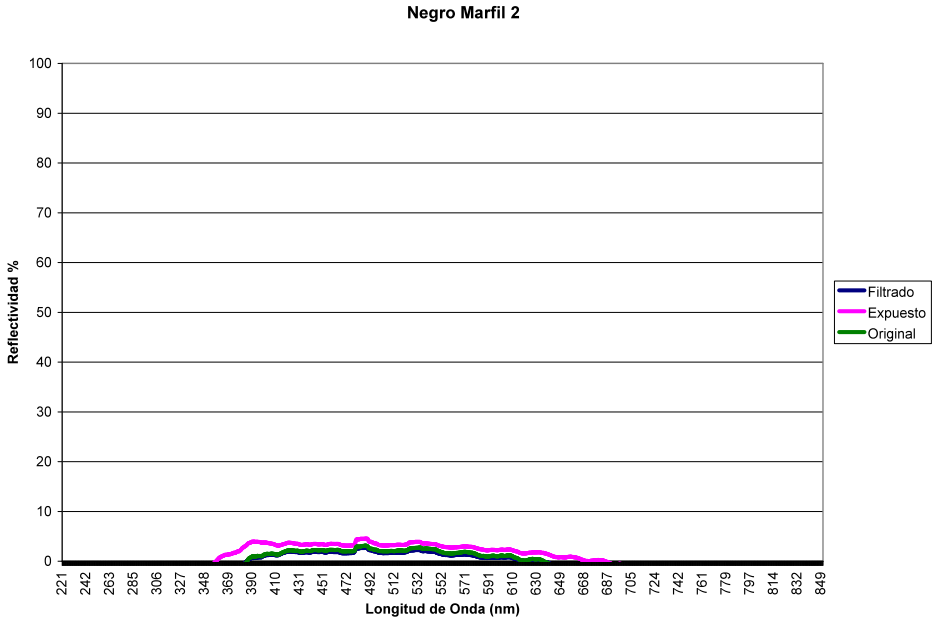

Figura 4.50. Reflectividad relativa del Negro Marfil 2.

El negro marfil 2 (Fig. 4.50) tiene baja reflectividad y escasa diferencia entre original y filtrado que se extienden desde 390 hasta 635 nm. El expuesto tiene mayor reflectividad y se extiende entre 349 y 687 nm.

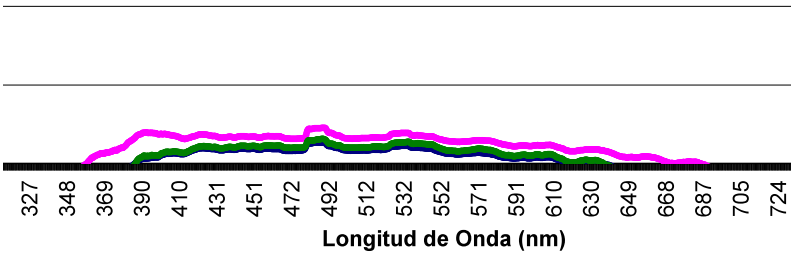

Figura 4.51. Detalle reflectividad relativa del Negro Marfil 2.

M) Carmín Temple

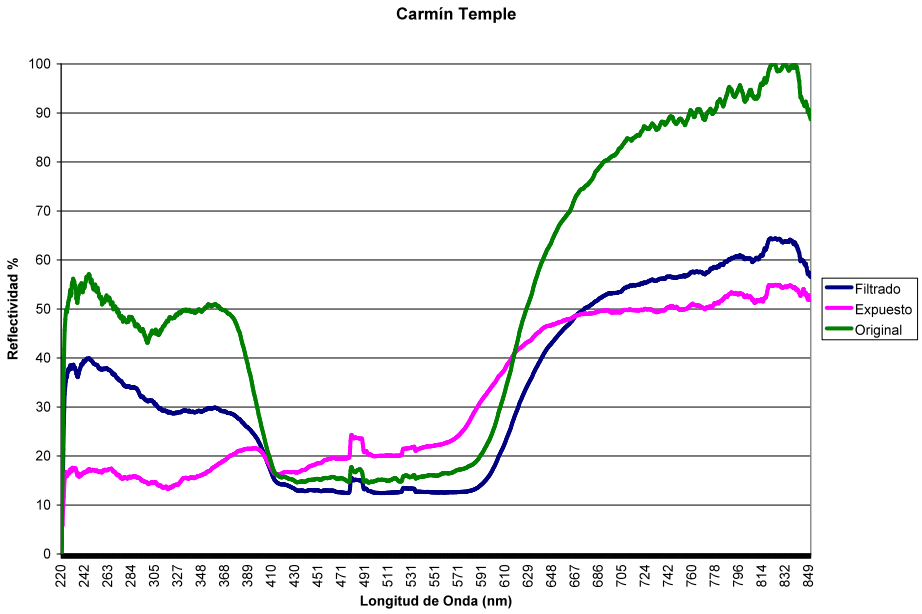

Figura 4.52. Reflectividad relativa del Carmín.

Como se observa en la gráfica de la figura 4.52 el carmín muestra una fuerte reducción de la reflectividad entre 591 y 850 nm tanto en el original como en el filtrado. El expuesto, que era el más bajo en esa zona, cruza las dos curvas, se hace el más reflectivo y la curva toma algo de la forma de la de la imprimación. Cabe destacar los cruces de las curvas en 410nm, 510 nm y 650 nm. Este comportamiento lo hemos visto antes en el mismo pigmento al óleo, y en los azules (ultramar y cobalto), que son en efecto colores dañados.

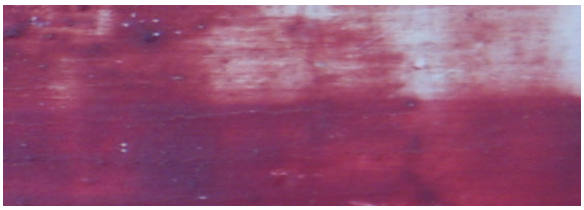

Figura 4.53. Detalle del Carmín.

4.2.3 ABSORBANCIA O DENSIDAD OPTICA DE LAS CATAS

Una vez representadas las gráficas de reflectividad de las catas al óleo y al temple pasamos a medir su absorbancia o densidad óptica, es decir, la cantidad de intensidad de luz que absorbe una muestra. La absorción es la captura de energía por parte de un tipo de molécula, éstas absorben fotones con valores específicos de energía únicamente. Un espectro de absorción describe en qué región o regiones del espectro electromagnético absorbe energía ese tipo de molécula. Se hicieron espectros de las catas bajo filtro. Estas mediciones fueron realizadas para poder medir la cantidad de energía que absorbe cada muestra, siendo más absorción una señal de alarma y menos lo esperado o más seguro. A mayor absorción de irradiancia que tengan los colores, más factible su deterioro y cambio a nivel molecular, modificando su aspecto.

Todos los grupos de pigmentos y aglutinantes analizados anteriormente absorben energía UV y muchos de ellos han mostrado cambios en la región visible del espectro que se pueden caracterizar mediante la colorimetría tradicional o con los cambios de reflectividad medidos en esta tesis. Aunque los conceptos se conocen desde hace tiempo, sólo recientemente se dispone del instrumental necesario para hacer estas mediciones detalladas.

Se han presentado los datos analíticos, preparando el terreno para investigaciones detalladas sobre la destrucción de cada color.

Para ofrecer una lectura conjunta de los espectros de absorción producidos, se los trató con análisis multivariado. El análisis multivariado es una rama de la estadística que se usa para estudiar objetos complejos caracterizados por dos o más variables. En el estudio conjunto de los datos de absorción se usó un programa de análisis de agrupamientos (*Cluster Analysi*s) cuyo objetivo es clasificar un conjunto de datos (ya sean muestras o variables) en un número menor de grupos de forma que los datos pertenecientes a un grupo sean muy similares entre sí y suficientemente diferentes de los de otros grupos. Los resultados del análisis de agrupamiento se representan en forma de árboles llamados dendrogramas.

Mediante este método podremos observar comportamientos anómalos o predecibles en cuanto a los tipos de colores que se agrupan. Tendremos en cuenta los mas dañados y los menos afectados por la radiación a la que fueron expues-

tos. Como este programa opera por clasificación de similitudes y las expresa numéricamente, estaremos comparando los resultados de 1860 datos por color comparado a otros, lo que garantiza una buena calidad de los resultados.

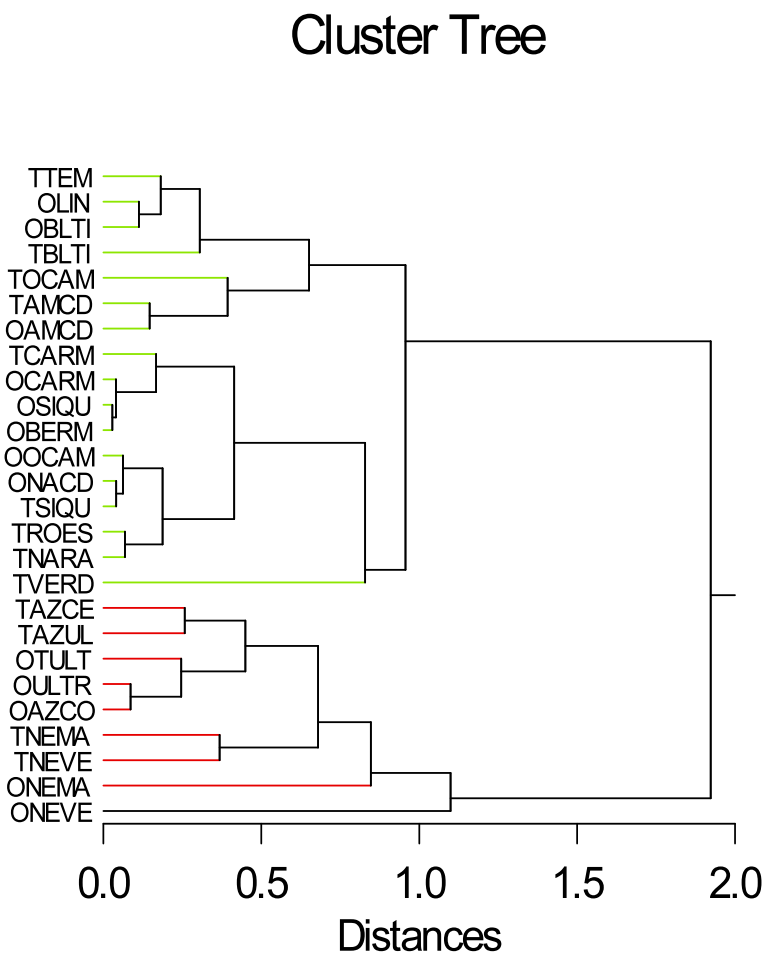

Figura 4.54. Agrupamiento de colores por espectro de absorción. Dendrograma 1.

El dendrograma 1 (Fig. 4.54) presenta la agrupación de los colores por su "espectro de absorción" en el rango de 220-850 nm. Se formaron ocho grupos de colores con espectros de absorción que son similares. Los códigos de los colores comienzan con O para óleo y T para Temple.

Para facilitar su interpretación se presenta la tabla 4.1. con la correspondencia entre la agrupación de los colores empleados en función de su espectro de absorción, las siglas que corresponden al dendrograma 1 y la denominación de los colores.

ESPECTRO	CODIGOS	DESCRIPCION
GRUPO 1	TTEM	Temple yema de huevo y agua destilada
	OLIN	Óleo Aceite de Linaza
	OBLTI	Óleo Blanco de titanio
	TBLTI	Temple Blanco Titanio
GRUPO 2	TOCAM	Temple Ocre Amarillo
	TAMCD	Temple Amarillo de Cadmio
	OAMCD	Óleo Amarillo de Cadmio
GRUPO 3	TCARM	Temple Carmín
	OCARM	Óleo Carmín
	OSIQU	Óleo Siena Quemado
	OBERM	Óleo Bermellón
GRUPO 4	OOCAM	Óleo Ocre Amarillo
	ONACD	Óleo Naranja Cadmio
	TSQU	Temple Siena Quemado
	TROES	Temple Rojo Escarlata
	TNARA	Temple Naranja
	TVERD	Temple Verde
GRUPO 5	TAZCE	Temple Azul Cerúleo
	TAZUL	Temple Azul Ultramar
	OTULT	Óleo Azul Ultramar Kremer
	OULTR	Óleo Ultramar
	OAZCO	Óleo Azul Cobalto
GRUPO 6	TNEMA	Temple Negro Marfil
	TNEVE	Temple Negro Vegetal
GRUPO 7	ONEMA	Óleo Negro Marfil
GRUPO 8	ONEVE	Óleo Negro Vegetal

Tabla 4.1. Correspondencia entre los grupos del espectro de absorción, siglas y colores.

A continuación se representan los resultados de los espectros de absorción correspondientes a los ocho grupos en los que se clasifican los colores del dendrograma 1.

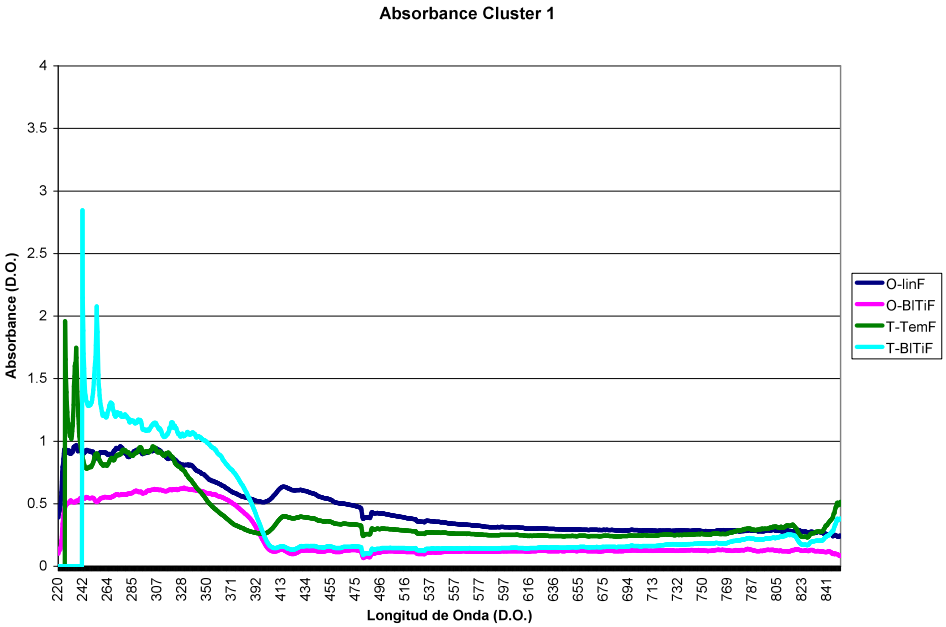

Fig. 4.55. Absorbancia del Grupo 1.

El primer grupo, correspondiente a la figura 4.55, incluye a los dos aglutinantes, aceite de linaza y temple (O-Lin, T-Tem), y el blanco de titanio en cada uno de ellos (O-BlTi, T-BlTi).

Aunque no es un aumento considerable, se puede observar en el gráfico que el temple absorbe menos radiación que el óleo. Se mantienen juntos hasta 328 nm donde el temple baja la absorción hasta 0,25 nm, para volver a estar en un espectro parecido a partir de 636 nm. Que el aglutinante del temple (yema de huevo y agua destilada), absorba menos que el óleo (aceite de linaza), será la base para que cada color al temple reaccione parecido. Sin embargo, cabe destacar que en este gráfico el color que menos absorbe es el Blanco de Titanio al óleo.

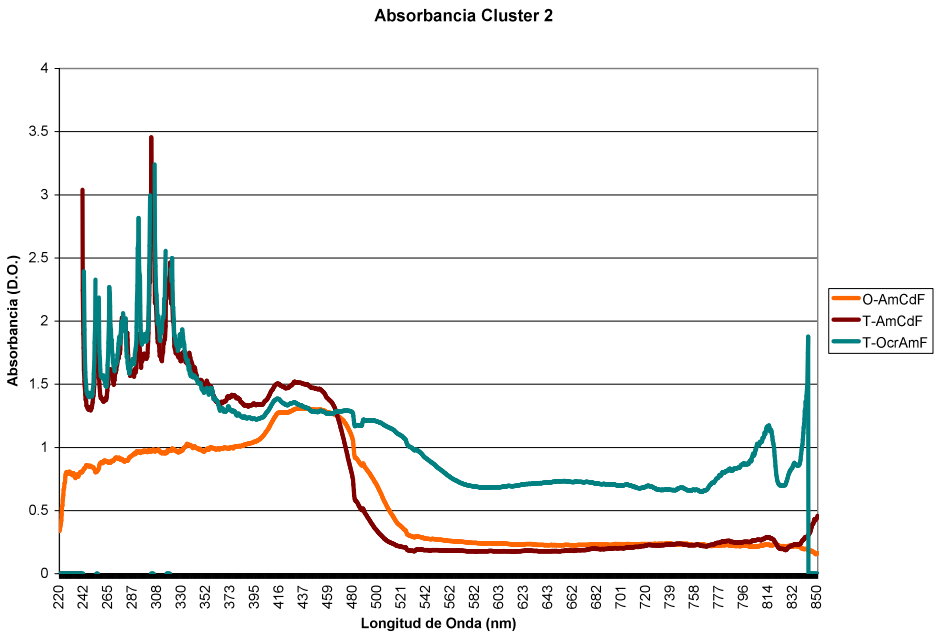

Figura 4.56. Absorbancia del Grupo 2.

El Grupo 2 del dendrograma 1 incluye tres colores; el amarillo de cadmio en óleo (O-AmCd) y en temple (T-AmCd) y el ocre amarillo en temple (T-OcrAm).

En la figura 4.56 se observan valores bajos de absorbancia, entre longitudes de onda de 580 y 777 nm, tanto para el amarillo de cadmio al óleo como para el temple. En la zona de más riesgo, lo que comprende el rango del ultravioleta en sus tres bandas 220-400 nm, podemos observar mayor absorbancia para los tres colores, siendo el amarillo de cadmio al óleo el que menos absorbe en dichas longitudes de onda. A partir de 480 nm bajan y se estabilizan. El comportamiento en el rango del ultravioleta (desde 220 hasta 373 nm) del amarillo de cadmio al temple y el del ocre amarillo es prácticamente igual. Sin embargo, la curva del amarillo de cadmio al óleo y la del amarillo de cadmio al temple absorben menos a partir de 480 nm donde bajan hasta 0,25 y desde 520 hasta el infrarrojo cercano se mantienen estables. Esta gráfica nos indica que el color mas estable es el amarillo de cadmio al óleo, seguido del mismo al temple, y el que mayor riesgo de deterioro posee es el ocre amarillo al temple.

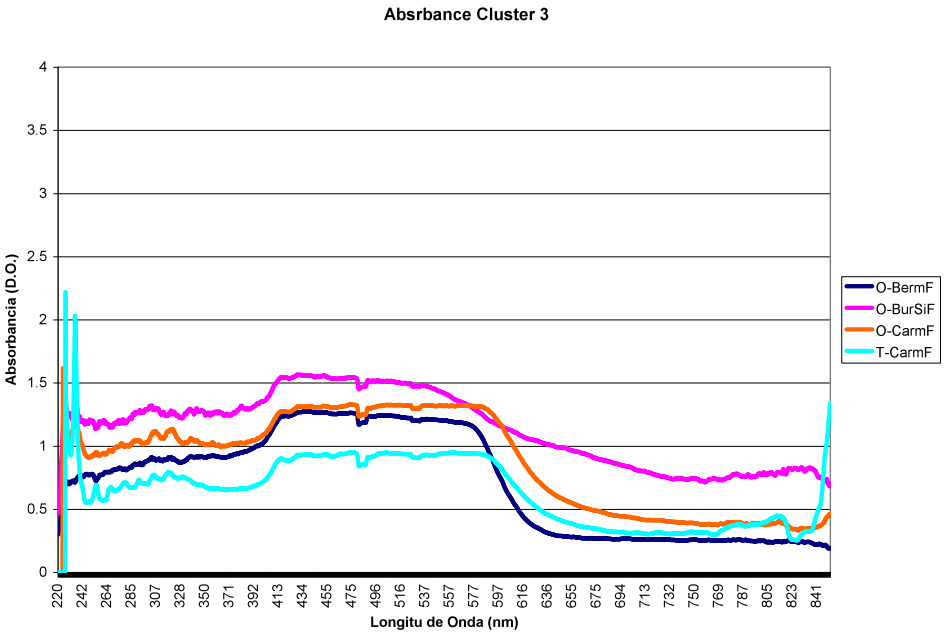

Figura 4.57. Absorbancia del Grupo 3.

La figura 4.57 correspondiente al Grupo 3 incluye el carmín en ambos aglutinantes (O-Carm, T-Carm), el Siena tostado (O-BurSi) y el bermellón al óleo (O-Berm).

Estos colores, en particular los carmines, son los que más daños registran a nivel visible, en estas curvas se encuentra parte de la explicación. Absorben en todas las bandas del ultravioleta para empezar a bajar a partir de 597 nm. También cabe destacar que, a simple vista, el óleo esta considerablemente más dañado que el temple. En las curvas se aprecia como, en efecto, ha absorbido mayor cantidad el óleo que el temple a lo largo de toda su extensión. En este punto queda expuesto cuanto más resistente es el aglutinante del temple comparado al del óleo, pues el pigmento Carmín de Winsor y Newton es el mismo en ambos casos. Lo preocupante de esta agrupación es que dos colores que supuestamente a priori consideramos estables como los son el óleo Bermellón y la tierra Siena Tostada, han sido agrupados con dos de los mas dañados como lo son los carmines. Es más, La tierra Siena Tostada es la que mas absorbe en todas las regiones del EEM.

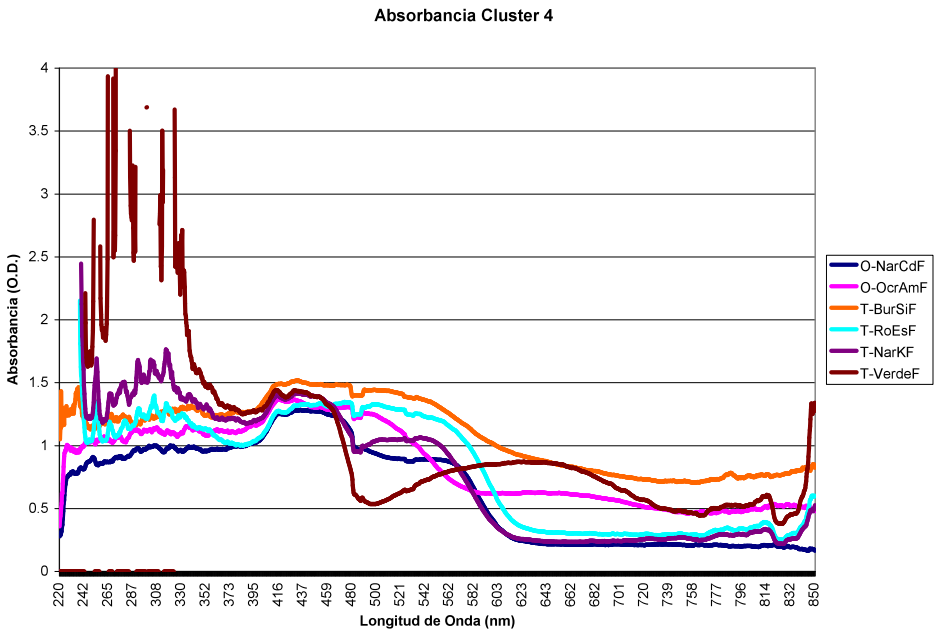

Figura 4.58. Absorbancia del Grupo 4.

El Grupo 4 incluye 6 colores; el naranja al óleo (O-NarCd) y el ocre-amarillo al óleo (O-OcrAm), el Siena tostado al temple (T-BurSi), el rojo escarlata al temple (T-RoEs), el naranja al temple (T-NarK) y el verde al temple (T-Verde).

Como se puede interpretar en la gráfica de la figura 4.58 el verde al temple posee máxima absorbancia en todas las longitudes de onda del ultravioleta, con un pico máximo de UVB a 285 nm.

Con este grupo se completa (con los tres anteriores) el primer gran grupo de colores caracterizado por las líneas horizontales verdes del dendrograma 1.

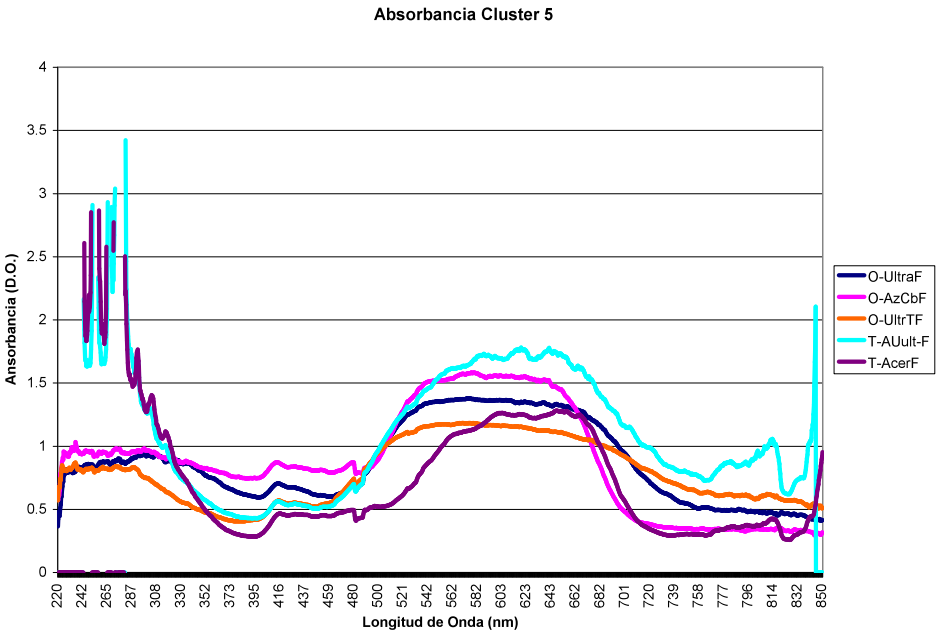

Figura 4.59. Absorbancia del Grupo 5.

El Grupo 5 incluye el azul ultramar (O-Ultra), azul cobalto (O-AzCb), azul ultramar Kremer al óleo (O-UltrTi), azul ultramar al temple(T-AUult) y azul cerúleo al temple (T-Acer).

En la gráfica de la figura 4.59 se obtiene máxima absorbancia en el UV-C, todos absorben desde el verde al rojo. Cabe destacar que estos colores están absorbiendo grandes cantidades hasta el visible, e inclusive en el visible todos cuentan con picos que pasan por la zona de 620 nm. Todos estos colores registraron daños a simple vista por lo que se asume que se consideran de riesgo. Por la espectroscopía se puede inferir que los más susceptibles a futuros cambios son el azul ultramar al temple y el azul cerúleo porque absorben en las zonas más nocivas.

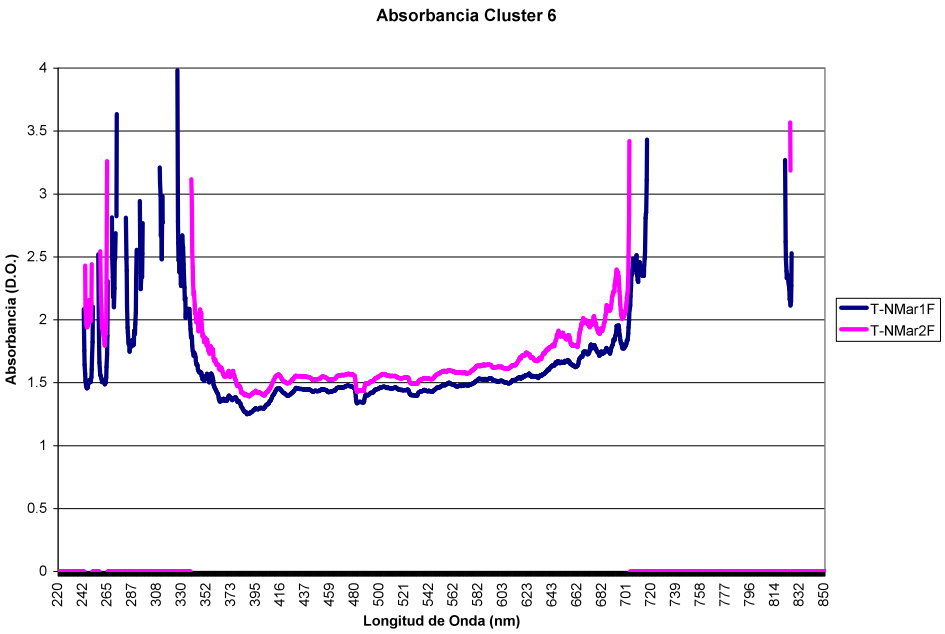

Figura 4.60. Absorbancia del Grupo 6.

El Grupo 6 incluye el negro marfil 1 (T-NMar1) y negro marfil 2 al temple (T-NMar2).

En la figura 4.60 se obtiene máxima absorbancia en el UV-C y desde el rojo al IRC. Hay alta absorbancia en el resto del espectro. Destacar que desde 700 nm hasta 820 nm no se registra absorción. Los negros son por lo general los colores que más absorben, sin embargo no se registran grandes daños a simple viste lo que demuestra la estabilidad del color, que pese a absorber grandes cantidades de radiación no se ve afectado en su aspecto superficial.

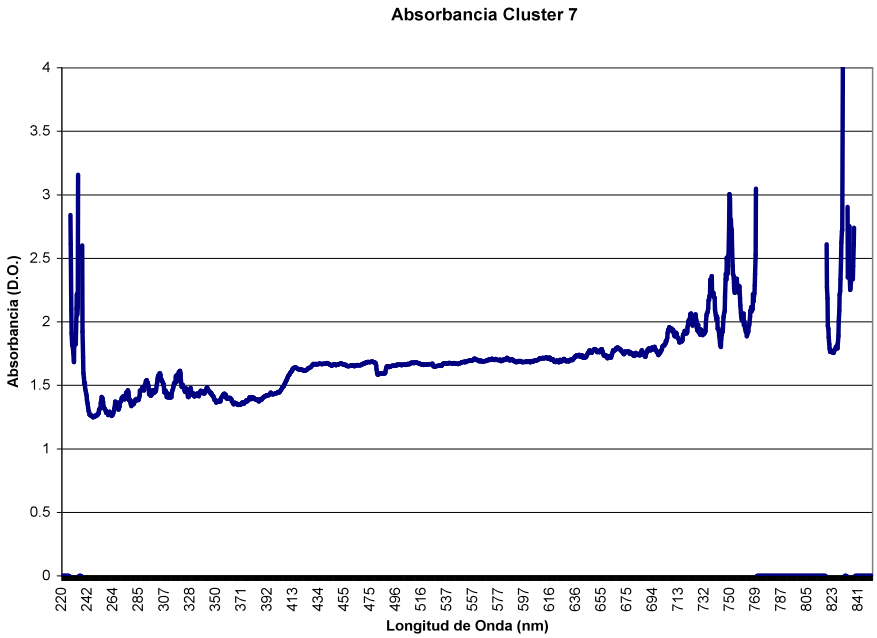

Figura 4.61. Absorbancia del Grupo 7.

En la gráfica de la figura 4.61, absorbancia del negro marfil al óleo, se observa máxima absorbancia en el UV-C e IRC, y alta en el resto del espectro. Se puede comentar que este color es estable comparado al de otros grupos ya que su aspecto no ha variado mayormente en la cata expuesta comparado a la filtrada u original, a pesar de absorber una gran cantidad de radiación a lo largo de todo su espectro. Sin embargo, no seria erróneo predecir que a mayor tiempo expuesto comenzaría a alterarse su aspecto físico, ya que esta absorbiendo grandes cantidades de radiación suficientes para producir fotolisis molecular.

Con este gráfico se completa el segundo gran grupo de colores mostrado por las líneas horizontales rojas del dendrograma 1.

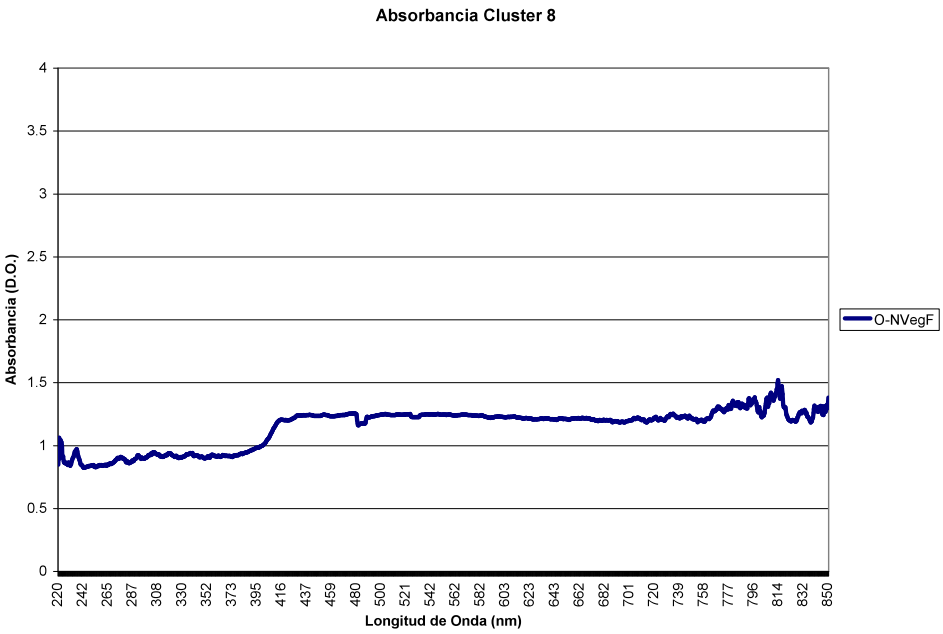

Figura 4.62. Absorbancia del Grupo 8.

El grupo 8 incluye el negro vegetal al óleo (O-NVeg).

El negro vegetal al óleo absorbe en todo el rango (220-850 nm). Este grupo se reúne con el segundo gran grupo a baja similitud (Línea horizontal negra del dendrograma 1).

Los datos de absorbancia como la medida del factor causal del daño se han clasificado por "cluster analysis" generando tres grupos en el umbral de distancia 1.0. El primer grupo (líneas verdes en el dendrograma 1) reúne a la mayor parte de los colores, el segundo (líneas rojas en el dendrograma 1) reúne los azules y el negro marfil y el tercero al negro vegetal. En el umbral de 0.5, el conjunto se subdivide en ocho grupos.

1) Tanto en los aglutinantes como en el blanco de titanio, la mayor absorbancia se produce en el UV (220-390) y poco en el IRC; 2) el amarillo de cadmio en ambos aglutinantes y el ocre-amarillo al temple tienen máxima absorbancia en el UV, alta en el azul y en el IRC; 3) el carmín en ambos aglutinantes, el Siena

tostado y el bermellón al óleo tienen alta absorbancia desde el amarillo hasta el UV-C; 4) el naranja y el ocre-amarillo al óleo, el Siena-tostado, rojo escarlata, naranja y verde al temple tienen máxima absorbancia en el UV-C, alta en el amarillo; 5) el azul cobalto, azul ultramar (para temple y al óleo) y azul cerúleo al temple tienen máxima absorbancia en el UV-C, todos absorben entre 500 [verde] y 700 [rojo]; 6) el negro de marfil al temple posee máxima absorbancia en el UV-C y desde el rojo al IRC, el resto es alto; 7) el negro marfil al óleo se comporta con máxima absorbancia en el UV-C e IRC, el resto es alto y 8) el negro vegetal al óleo absorbe parejo en todo el rango estudiado.

4.2.4 AJUSTANDO LOS MODELOS

El modelado en la lógica científica se refiere al proceso de generar un modelo como representación conceptual de algún fenómeno. En ese contexto, un modelo no es una teoría, principio o ley sino una imitación de lo esencial de la estructura de un sistema, suficiente para poder predecirlo correctamente (Walker 1963). Un modelo reúne las partes de un sistema de tal modo que es capaz de predecir el comportamiento del sistema cuando una o más de sus variables cambian (Walker, 1963, Boyd et al., 1999, D'Antoni 2008).

Es posible predecir con acierto el estado original de la pintura a partir de los datos de dos estadios del daño. Las predicciones generadas con el modelo simple usado en esta Tesis parecían razonables, pero no había material suficiente en el conjunto de datos para validar o rechazar la predicción hipotética de los colores originales.

Para resolver este problema se ha introducido un subconjunto de datos experimentales que contenían los valores originales de la pintura no expuesta a la radiación electromagnética. El tratamiento de estos datos, con técnicas numéricas, han dado resultados que permiten corregir las predicciones originales y mejorar el modelo. Esta "realimentación" ("feed-back") ha mostrado una nueva zona de daño rápido en la región del infrarrojo cercano que en primer análisis aparecía como un rasgo de la característica espectral de un color dado.

El modelo

En contraste con la práctica común de ofrecer modelos de "código cerrado" tales que sólo sus autores saben como funcionan, este modelo se presenta

con código abierto (para que los usuarios puedan modificarlo) y adhiere a la lógica introducida por Giuseppe Peano en 1900 según la cual todas las operaciones complejas de la matemática pueden resolverse con las cuatro operaciones fundamentales, suma, resta, multiplicación y división (D'Antoni 2008).

El modelo fue "alojado" en el programa Excel (de Microsoft®). La cantidad de filas corresponde al número de datos generados por el detector en el rango seleccionado y la de columnas a los datos y a los resultados logrados. Este modelo consta de 1.860 filas y 14 columnas, lo que equivale a 25.760 datos por color analizado[27].

La primera columna (columna A) contiene las longitudes de onda (λ) expresadas en nanómetros (nm). Las cuatro columnas siguientes contienen medidas de la reflexión expresadas en la escala de 0 a 100% y son:

B: Color nuevo, nunca expuesto a la radiación solar.
C: Color simulado, que se calcula mediante predicción.
D: Pinturas expuestas bajo el filtro de poliéster Sol102.
E: Pinturas expuestas a la radiación solar electromagnética.

Las nueve columnas siguientes contienen los resultados de operaciones sencillas para caracterizar el daño total, el daño diario y el daño horario.
Los resultados se presentan en las siguientes columnas:

G: Cambio 1 = Color Nuevo menos Simulado
H: Cambio 2 = Color Nuevo menos Filtrado
I: Cambio 3 = Color Nuevo menos Expuesto
K: Daño por Día N-Sim/120
L: Daño por Día Nuevo – Filtrado/120
M: Daño por Día= Color Nuevo-Expuesto/120
O: Daño por hora= Color Nuevo menos simulado/480
P: Daño por hora= Color Nuevo menos Filtrado/480
Q: Daño por hora= Color Nuevo menos Expuesto/480

[27] Por el gran volumen de datos no se introducen en esta tesis las respectivas planillas.

Los colores analizados en esta aplicación son colores al óleo y corresponden a: Blanco de Titanio, Amarillo de Cadmio, Bermellón, Ocre Amarillo y Negro Vegetal.

BLANCO DE TITANIO OLD HOLLAND

	Medidas de la reflexión				**Daño Total**		
λ	Nuevo	Simulado	Filtrado	Expuesto	N - Sim	N - Fil	N - Exp
220.33	15.69	-116.17	-79.73	-96.02	-131.85	95.41	111.71
220.70	18.24	-108.60	-74.62	-87.07	-126.84	92.86	105.32
221.07	5.84	-99.11	-67.57	-81.02	-104.95	73.41	86.86
221.44	8.49	-82.90	-56.63	-70.28	-91.38	65.12	78.77
221.81	6.12	-67.59	-46.49	-61.90	-73.71	52.61	68.02
222.18	14.29	-50.81	-34.80	-47.91	-65.09	49.08	62.20
222.55	24.46	-35.08	-24.23	-36.98	-59.54	48.69	61.44
222.92	34.85	-25.05	-17.35	-30.38	-59.90	52.20	65.23
223.29	33.79	-16.80	-11.84	-24.21	-50.60	45.63	58.01
223.66	39.31	-8.89	-6.28	-18.57	-48.19	45.59	57.87
224.03	41.45	-3.63	-2.56	-13.80	-45.08	44.01	55.25
224.40	41.07	0.00	0.00	-11.33	-41.07	41.07	52.41
224.77	39.75	2.42	1.71	-9.44	-37.34	38.04	49.20
225.14	37.08	4.04	2.90	-7.91	-33.04	34.18	44.99
225.51	35.64	5.92	4.27	-6.63	-29.72	31.37	42.27
225.88	36.92	6.94	5.02	-6.24	-29.98	31.90	43.17
226.25	30.10	7.20	5.21	-5.59	-22.90	24.89	35.69
226.62	26.15	8.01	5.80	-4.84	-18.14	20.36	30.99
226.99	23.19	8.79	6.33	-3.87	-14.40	16.86	27.07
227.36	22.48	9.20	6.55	-3.23	-13.28	15.94	25.71
227.73	21.69	9.84	6.98	-2.49	-11.85	14.71	24.18
228.10	22.24	10.30	7.30	-1.62	-11.94	14.94	23.86
228.47	22.33	10.54	7.42	-1.19	-11.80	14.91	23.52
228.84	23.14	11.32	8.04	-1.05	-11.82	15.10	24.19

Tabla 4.2. Ejemplo de modelo correspondiente al Blanco de Titanio Old Holland. No se presentan las columnas de daños diarios ni horarios.

A continuación se presentan las 5 graficas de reflectividad, con los resultados de la cata nueva, expuesta, filtrada (Sol259), predicción y el error correspondiente. Y una vez obtenida la reflectividad se recrea la predicción del daño del color estudiado mediante un programa de redes nerviosas (Rusell and Norvig 2003, cap. 20). Las redes nerviosas se utilizan en la actualidad en áreas tan diversas como la predicción ecológica o la evolución de los valores en la bolsa de Nueva York.

Una red nerviosa artificial es un modelo matemático que sirve para procesar información mediante ordenadores. En las redes se intenta reproducir el funcionamiento del cerebro humano formado por células nerviosas (neuronas) que se conectan mediante sinapsis.

Una red nerviosa artificial progresiva consta de una serie de neuronas o nodos. Hay nodos de entrada, nodos intermedios u ocultos y nodos de salida. También hay conexiones entre nodos que llevan a un numero llamado peso asociado a cada una de las conexiones. Cuando la red está en marcha se entran valores por los nodos de entrada y cada nodo envía su dato a las conexiones y en cada conexión el valor del dato es multiplicado por el peso asignado a la conexión especifica por la que pasa. En el nivel siguiente, cada nodo recibe un valor que es la suma de los valores producidos por las conexiones que condujeron el dato hasta él. Este proceso se repite a medida que pasa a cada nuevo nivel hasta llegar a los nodos de salida.

Blanco de Titanio

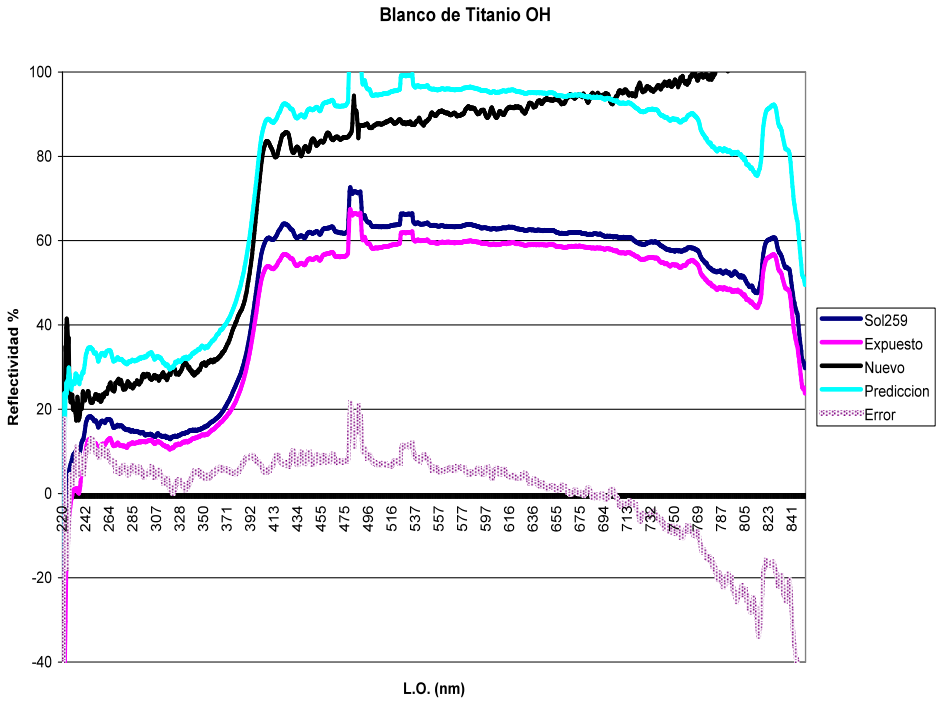

Figura 4.63. Espectroscopía del Blanco de Titanio.

En la figura 4.63 se representa la espectroscopia del color nuevo, el color expuesto al sol estival con filtro Sol102, el color sin filtro y la simulación del original. Así mismo, se muestra el error de la predicción del original en relación al valor observado del color nuevo.

Una vez obtenida la reflectividad se recrea la predicción del daño del color estudiado mediante un programa de redes nerviosas, representada en este caso gráficamente en la figura 4.64.

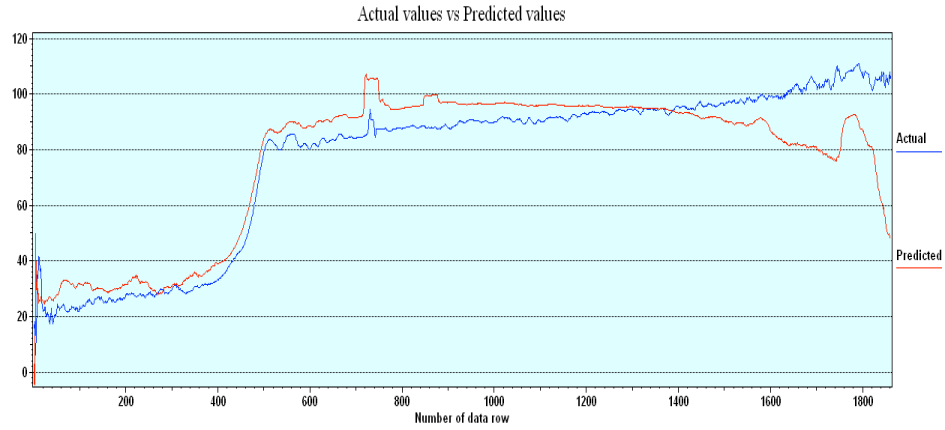

Figura 4.64. Predicción del daño del Blanco de Titanio.

En la grafica se observan los datos reales del Blanco de Titanio no expuesto (Línea azul) y la predicción de esa condición mediante redes nerviosas (Línea roja). Para obtener la predicción se utilizan los datos de la pintura expuesta al sol de 10:00 a 14:00 horas en verano durante 120 días (= 480 horas), y de la pintura cubierta con un filtro de poliéster (Sol102).

Se usaron 80 neuronas para construir el modelo predictivo de redes nerviosas artificiales.

Los datos estadísticos del modelo son,

R^2 = 0,836446 Regresión
Error medio = 8,568926
Correl = 0,914574 Correlación
MSE = 134, 6516 Error medio al cuadrado
RMSE = 11,60567 Raíz de error medio al cuadrado

Amarillo de Cadmio

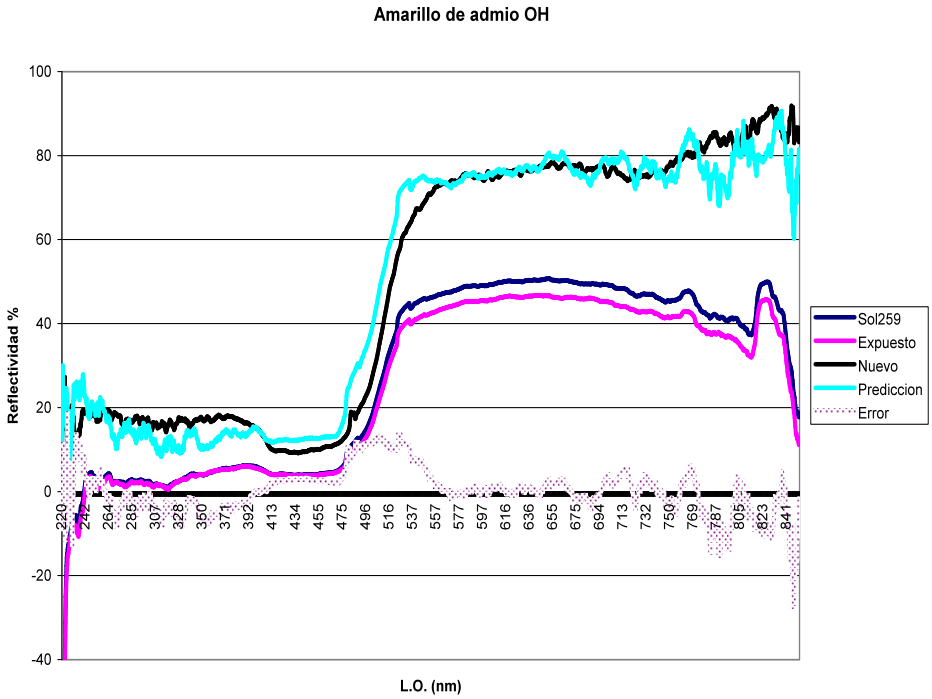

Figura 4.65. Espectroscopía del Amarillo de Cadmio.

En la figura 4.65 se representa la espectroscopia del color nuevo, expuesto al sol estival con filtro Sol102, sin filtro y simulación del original. Así mismo, se muestra el error de la predicción del original en relación al valor observado del color nuevo.

Una vez obtenida la reflectividad se recrea la predicción del daño del color estudiado mediante un programa de redes nerviosas, representada en este caso gráficamente en la figura 4.66.

Predicción del daño del Amarillo de Cadmio mediante el programa de redes nerviosas.

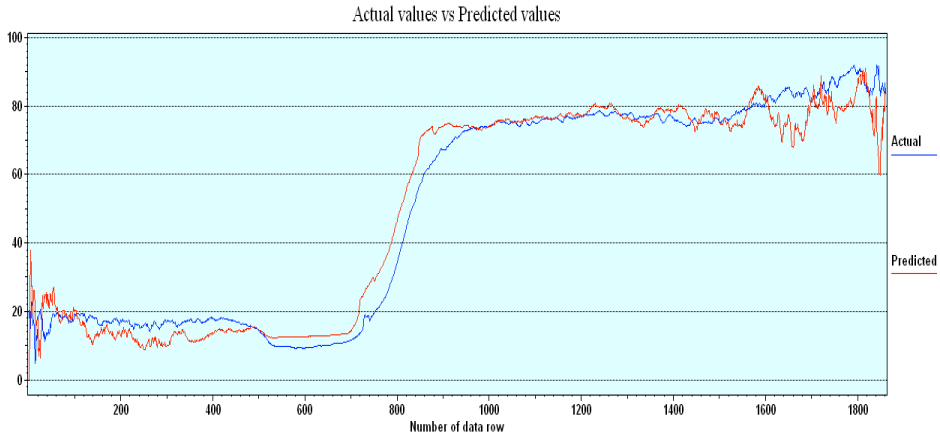

Figura 4.66. Predicción del daño del Amarillo de Cadmio.

Datos reales del Amarillo de Cadmio no expuesto (Línea azul) y predicción de esa condición mediante redes nerviosas usando los datos de la pintura expuesta al sol de 10:00 a 14:00 horas en verano durante 120 días (= 480 horas), y de la pintura cubierta con un filtro de poliéster (Sol102).

Se usaron 80 neuronas para construir el modelo predictivo de redes nerviosas artificiales.

Los datos estadísticos del modelo son,

R^2 = 0,966307 Regresión
Error medio = 4,199508
Correl = 0,983009 Correlación
MSE = 32,04732 Error medio al cuadrado
RMSE = 5,661036 Raíz de error medio al cuadrado

Bermellón

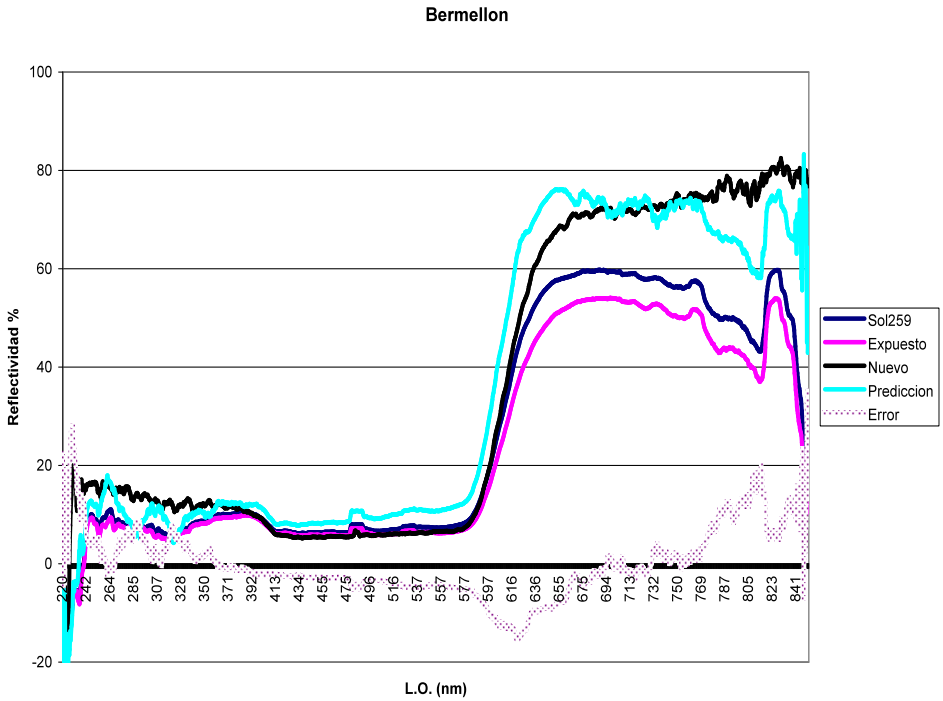

Figura 4.67. Espectroscopía del Bermellón.

En la figura 4.67 se representa la espectroscopia del color nuevo, expuesto al sol estival con filtro Sol102, sin filtro y simulación del original. Así mismo, se muestra el error de la predicción del original en relación al valor observado del color nuevo.

Una vez obtenida la reflectividad se recrea la predicción del daño del color estudiado mediante un programa de redes nerviosas, representada en este caso gráficamente en la figura 4.68.

Predicción del daño del bermellón mediante el programa de redes nerviosas.

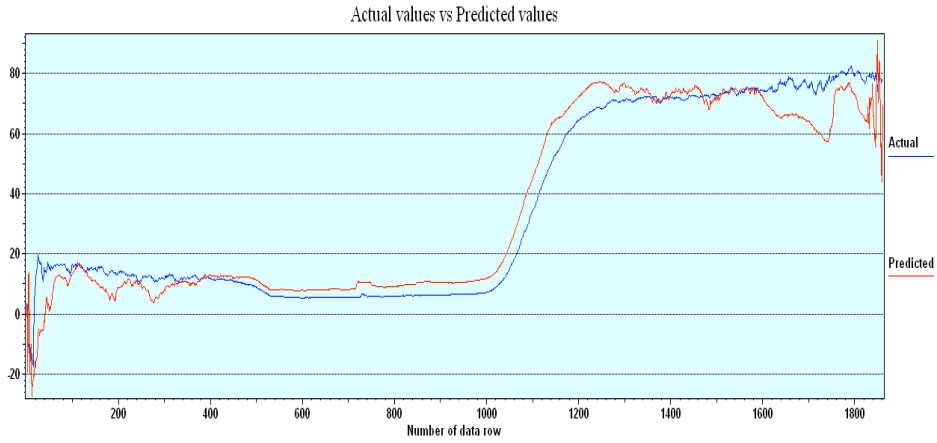

Figura 4.68. Predicción del daño del Bermellón.

Datos reales del Bermellón no expuesto (Línea azul) y predicción de esa condición mediante redes nerviosas usando los datos de la pintura expuesta al sol de 10:00 a 14:00 horas en verano durante 120 días (= 480 horas), y de la pintura cubierta con un filtro de poliéster (Sol102).

Se usaron 80 neuronas para construir el modelo predictivo de redes nerviosas artificiales.

Los datos estadísticos del modelo son,

R^2 = 0,944691 Regresión
Error medio = 5,168767
Correl = 0,974455 Correlación
MSE = 48,03867 Error medio al cuadrado
RMSE = 6,930994 Raíz de error medio al cuadrado

Ocre Amarillo

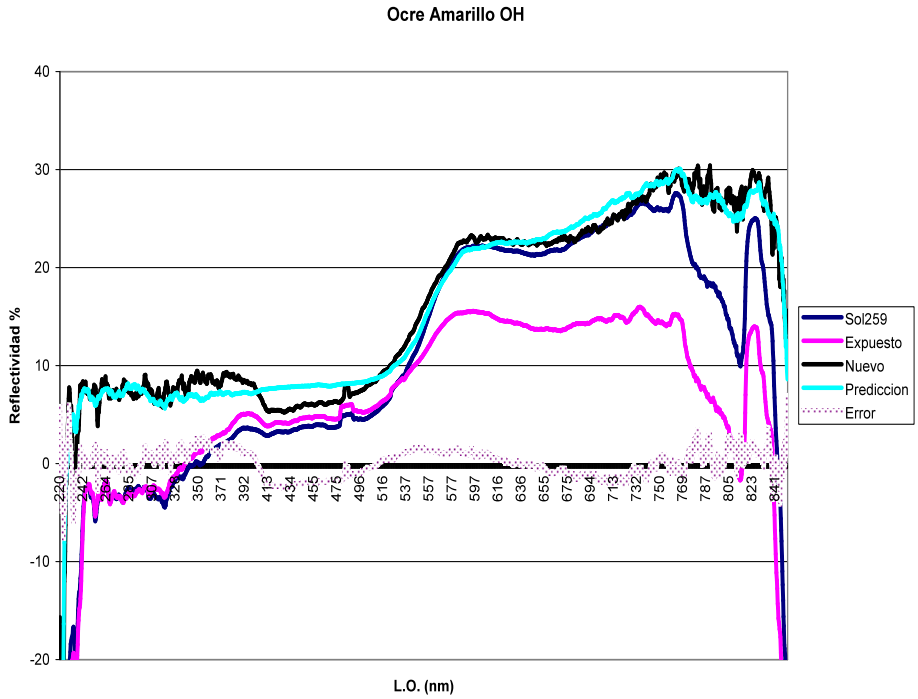

Figura 4.69. Espectroscopía del Ocre Amarillo.

En la figura 4.69 se representa la espectroscopia del color nuevo, expuesto al sol estival con filtro Sol102, sin filtro y simulación del original. Así mismo, se muestra el error de la predicción del original en relación al valor observado del color nuevo.

Una vez obtenida la reflectividad se recrea la predicción del daño del color estudiado mediante un programa de redes nerviosas, representada en este caso gráficamente en la figura 4.70.

Predicción del daño del Ocre Amarillo mediante el programa de redes nerviosas.

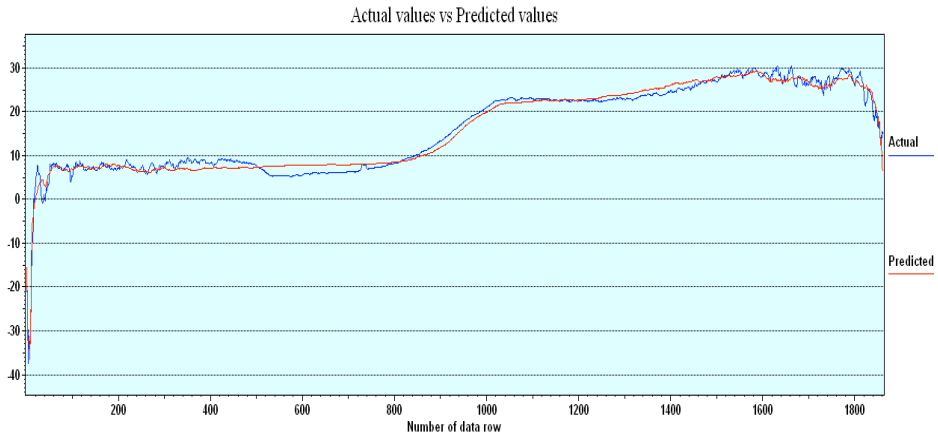

Figura 4.70. Predicción del daño del Ocre Amarillo.

Datos reales del Ocre Amarillo no expuesto (Línea azul) y predicción de esa condición mediante redes nerviosas usando los datos de la pintura expuesta al sol de 10:00 a 14:00 horas en verano durante 120 días (= 480 horas), y de la pintura cubierta con un filtro de poliéster (Sol102).

Se usaron 80 neuronas para construir el modelo predictivo de redes nerviosas artificiales.

Los datos estadísticos del modelo son,

R^2 = 0,976671 Regresión
Error medio = 1,09557
Correl = 0,989784 Correlación
MSE = 1,865862 Error medio al cuadrado
RMSE = 1,365966 Raíz de error medio al cuadrado

Negro Vegetal

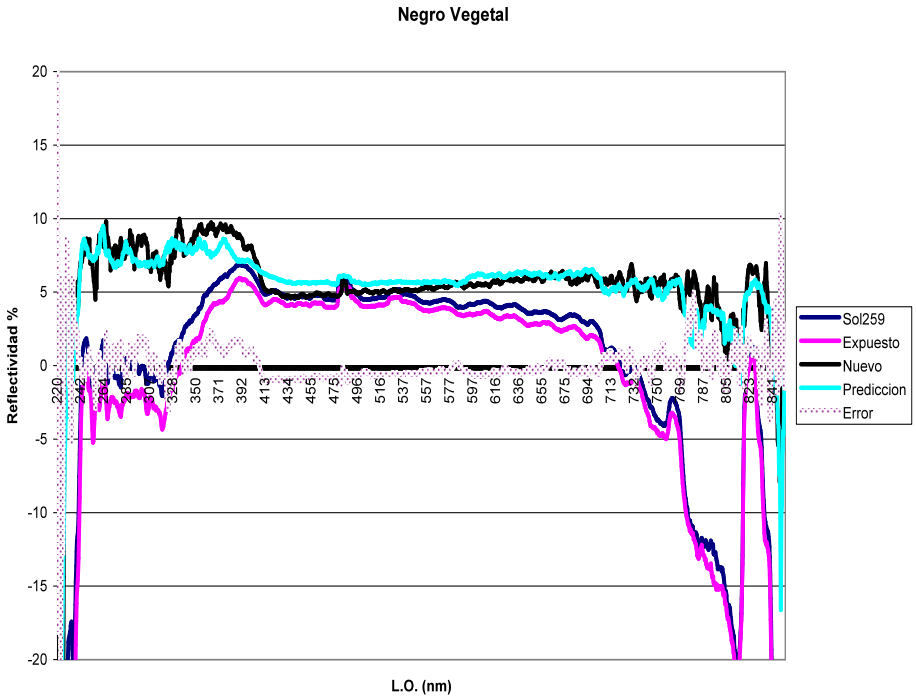

Figura 4.71. Espectroscopía del Negro Vegetal.

En la figura 4.71 se representa la espectroscopia del color nuevo, expuesto al sol estival con filtro Sol102, sin filtro y simulación del original. Así mismo, se muestra el error de la predicción del original en relación al valor observado del color nuevo.

Una vez obtenida la reflectividad se recrea la predicción del daño del color estudiado mediante un programa de redes nerviosas, representada en este caso gráficamente en la figura 4.72.

Predicción del daño del Negro Vegetal mediante el programa de redes nerviosas.

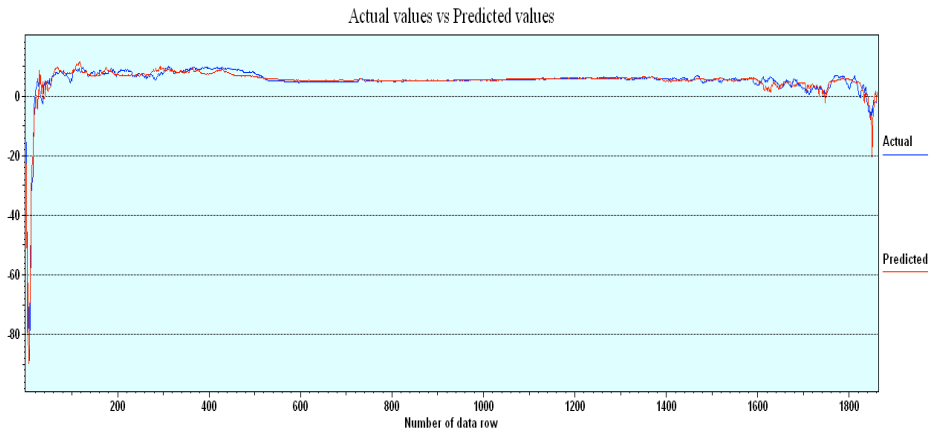

Figura 4.72. Predicción del daño del Negro Vegetal.

Datos reales del Negro Vegetal no expuesto (Línea azul) y predicción de esa condición mediante redes nerviosas usando los datos de la pintura expuesta al sol de 10:00 a 14:00 horas en verano durante 120 días (= 480 horas), y de la pintura cubierta con un filtro de poliéster (Sol102).

Los datos estadísticos del modelo son,

R^2 = 0,947295 Regresión
Error medio = 0,805852
Correl = 0,973291 Correlación
MSE = 2,048403 Error medio al cuadrado
RMSE = 1,431224 Raíz de error medio al cuadrado

Estos análisis han permitido aumentar la precisión del modelo predictivo (optimización). Se ha calculado un término de error que describe los primeros daños a la pintura, que suceden tanto en las que se hallan protegidas por filtros como en aquellas directamente expuestas a la radiación solar. Así mismo, se ha identificado una región de daño temprano en el infrarrojo cercano que se había interpretado erróneamente como un rasgo de la característica espectral de los colores estudiados.

5

DISCUSION

5.1 CUANTIFICACION DEL DAÑO

Se consideraron varias formas de cuantificar el daño causado por la absorción de energía, con mayor o menor grado de sofisticación matemática. Después de ponderar ventajas y desventajas se eligió la más directa. Daño parcial medido (DPM) es igual a la inversa de la diferencia entre la condición 1 (pintura protegida, C1) y la condición 2 (pintura expuesta, C2).

$$DPM = -1 *(C1 – C2)$$

Esta cuantificación del daño permite comparar la respuesta de los colores a los tratamientos a que se sometieron y agrupar los resultados por clasificación multivariada de las 1860 observaciones realizadas en cada uno de los 52 casos estudiados.

A continuación se presentan las 8 graficas correspondientes a la cuantificación del daño de las catas al óleo y al temple, agrupadas según cluster análisis.

5.1.1 DAÑOS EN LAS CATAS AL ÓLEO

El agrupamiento de los daños en las catas al óleo del dendrograma 2 (Fig. 5.1) queda del siguiente modo:

Grupo 1: Azul Ultramar, Azul y Azul Cobalto.
Grupo 2: Bermellón, Naranja de cadmio, Ocre Amarillo, Amarillo de Cadmio, Aceite de Linaza y Negro Marfil.
Grupo 3: Carmín y Negro Vegetal.
Grupo 4: Blanco de Titanio y Siena Quemado.

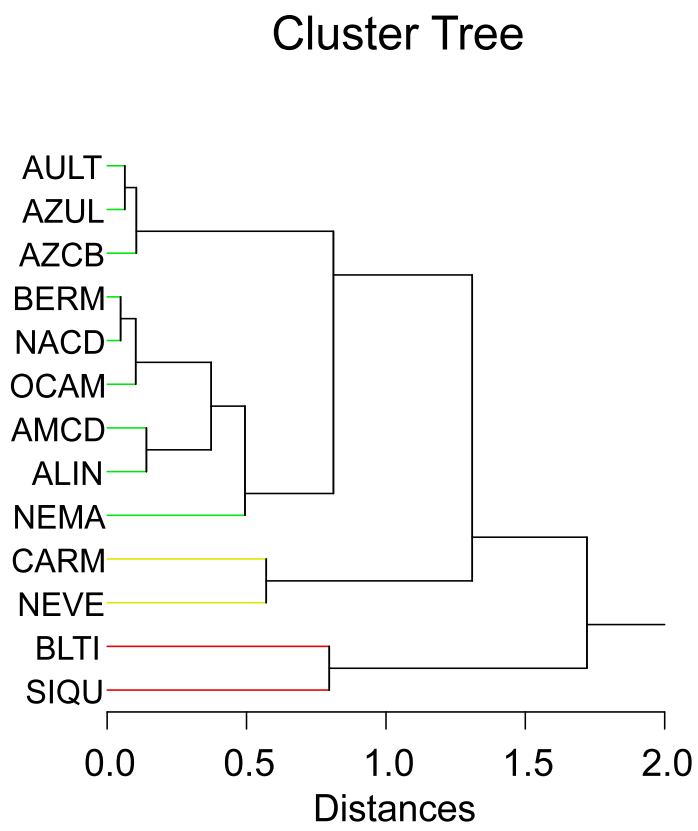

Figura 5.1. Agrupamiento de los daños de las catas al óleo, obtenido por "*cluster analysis*" de 48,360 datos de reflectividad medidos en 26 catas de colores al óleo. Dendograma 2.

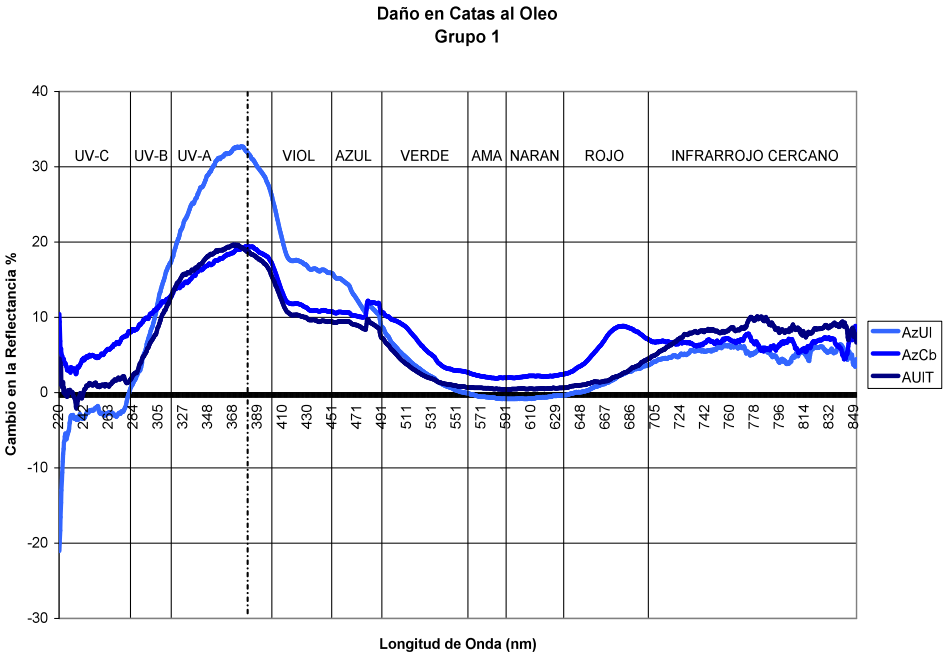

Figura 5.2. Daño en los colores del Grupo 1.

El grupo 1 incluye los siguientes colores: Azul Ultramar (AzUl), azul cobalto (AzCb) y azul ultramar para temple aglutinado con aceite de linaza (AUiT).

Los azules han sufrido daños considerables a lo largo de todo el espectro electromagnético. El peor registro es el del azul ultramar que comienza con una perdida de -20%, y en una curva ascendente llega hasta el 32% en 370 nm. Luego baja hasta 3% en 591 nm, y vuelve a subir para mantenerse cerca del 10 % de daño desde 690 nm hasta 850nm. El cobalto y el ultramar al temple tienen un comportamiento similar pero con menos intensidad en los picos, aunque en el infrarrojo cercano el azul al temple supera a los anteriores en 3 % llegando al 10 % en 778 nm. En todo este grupo de colores se pueden apreciar los daños a simple vista, y las curvas espectroscópicas corroboran este daño visual.

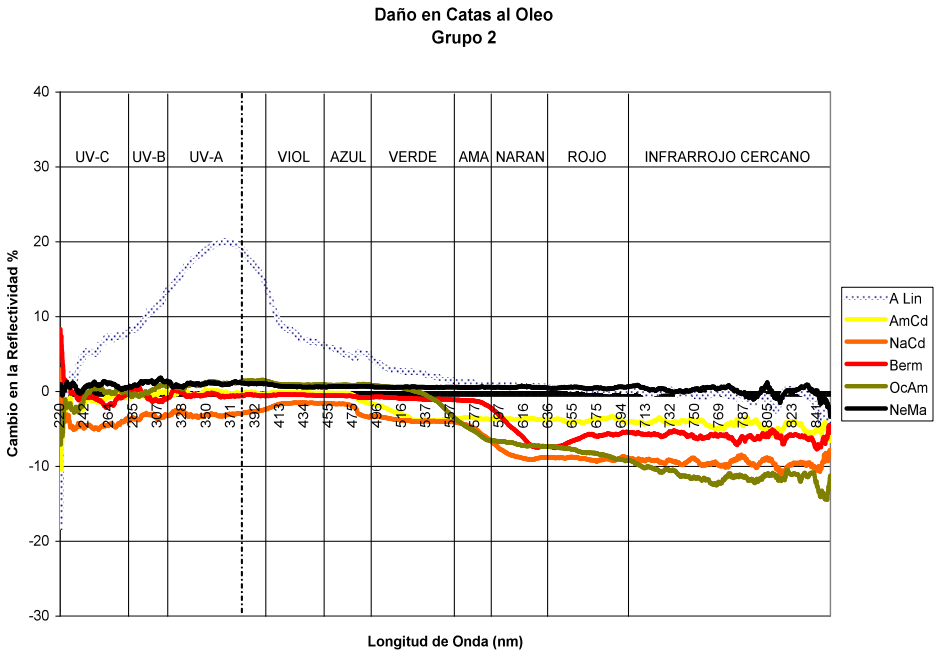

Figura 5.3. Daño en los colores del Grupo 2.

El grupo 2 incluye los siguientes colores: Aceite de linaza (ALin), amarillo de cadmio (AmCd), naranja de cadmio (NaCd), bermello (Berm), ocre amarillo (OcAm) y el negro marfil (NeMa).

Como se puede interpretar en la gráfica de la figura 5.3, el aceite de linaza obtiene hasta un 20% de reflectividad en el UV-A, por su parte la reflectividad de los colores disminuye entre 0 y 5% desde 220 nm donde el bermellón comienza con un 8%, el amarillo de cadmio con un -12% y el aceite de linaza con un -18%. La pérdida más acusada de reflectividad empieza en el amarillo (560 nm) alcanzando a todo el IRC.

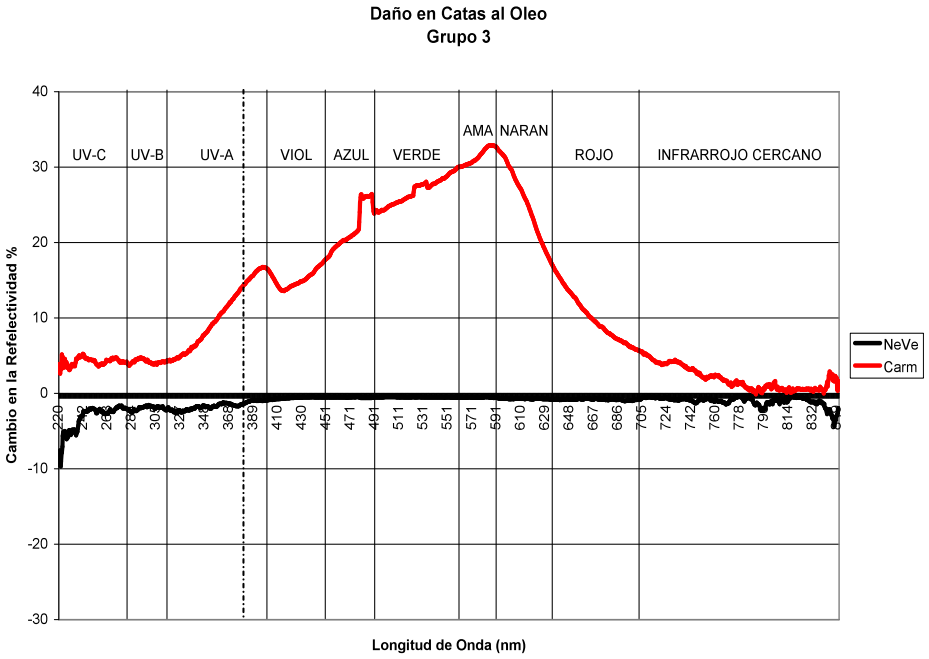

Figura 5.4. Daño en los colores del Grupo 3: Negro vegetal (NeVe) y carmín (Carm)

La reflectividad del negro vegetal se reduce poco a lo largo de todo el rango estudiado, encontrándonos con valores más bajos a 220-240 nm (UV-C) y a 840 nm (IRC). El carmín, por su parte, tiene un importante aumento de reflectividad a partir de los 340 nm llegando a un máximo del 32% para una longitud de onda de 590 nm, a partir de este valor la reflectividad del carmín desciende hasta llegar al IRC.

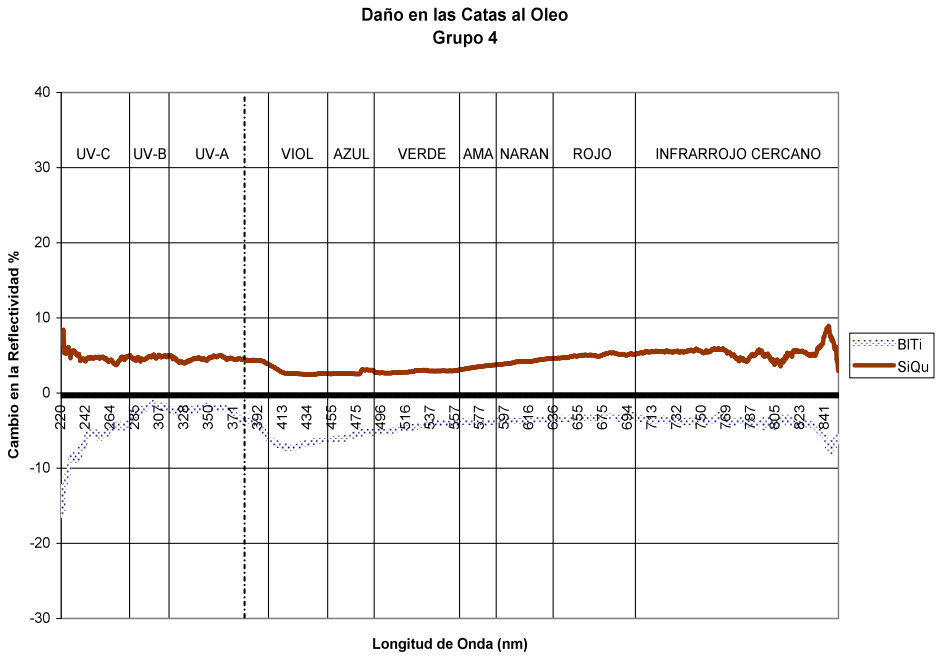

Figura 5.5. Daño en el Grupo 4: Blanco de Titanio (BiTi) y Siena quemado (SiQu).

La reflectividad del blanco de titanio (fig. 5.5) aumenta entre un 2 y 5%. Entre el azul y el UV-A tiene un máximo que alcanza el -7% y entre 220 y 245 nm un aumento que llega al 7% en la UV-C. El Siena quemado tiene un comportamiento similar pero aproximadamente inverso. Las pérdidas mayores, del orden del 8% se hallan en 220 (UV-C) y 839 (IRC). Se puede apreciar que los daños del blanco son menores a los de los azules o carmines pero los valores no quedan en cero que indicaría estabilidad. Sin embargo, el blanco de titanio se comporta con bastante estabilidad probablemente porque refleja más que los otros colores.

5.1.2 DAÑOS EN LAS CATAS AL TEMPLE

Los colores al temple sufrieron daños algo diferentes. Se los sometió al mismo tratamiento estadístico usado en los anteriores.

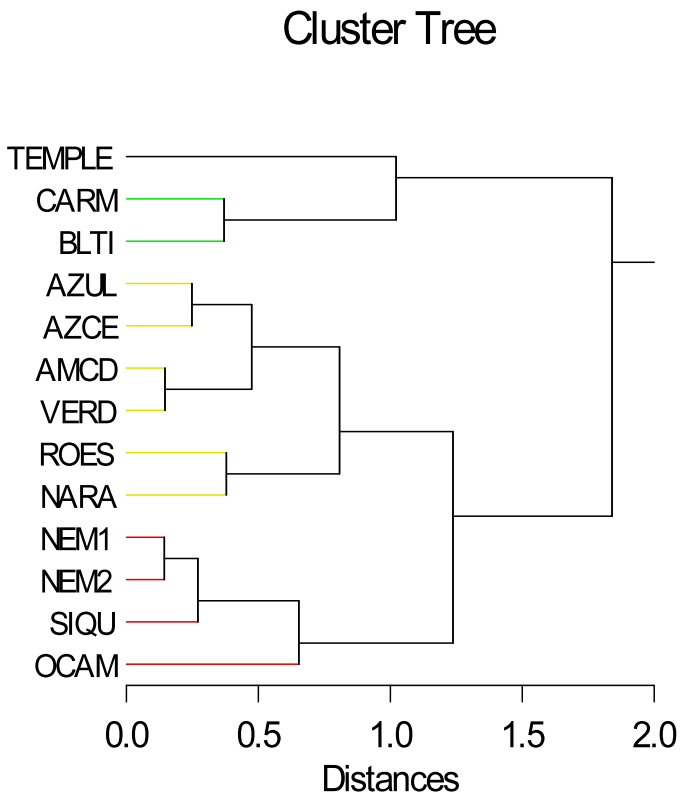

Figura 5.6. Agrupamiento de los daños de las catas al temple, obtenido por "*cluster analysis*". Dendrograma 3.

El agrupamiento de los daños en las catas al temple del dendrograma 3 queda del siguiente modo:

Grupo 1: Temple, Carmín y Blanco de Titanio.
Grupo 2: Azul Ultramar, Azul Celuro, Amarillo de Cadmio y Verde.
Grupo 3: Rojo Escarlata y Naranja.
Grupo 4: Negro Marfil 1, Negro Marfil 2, Siena Quemado y Ocre Amarillo.

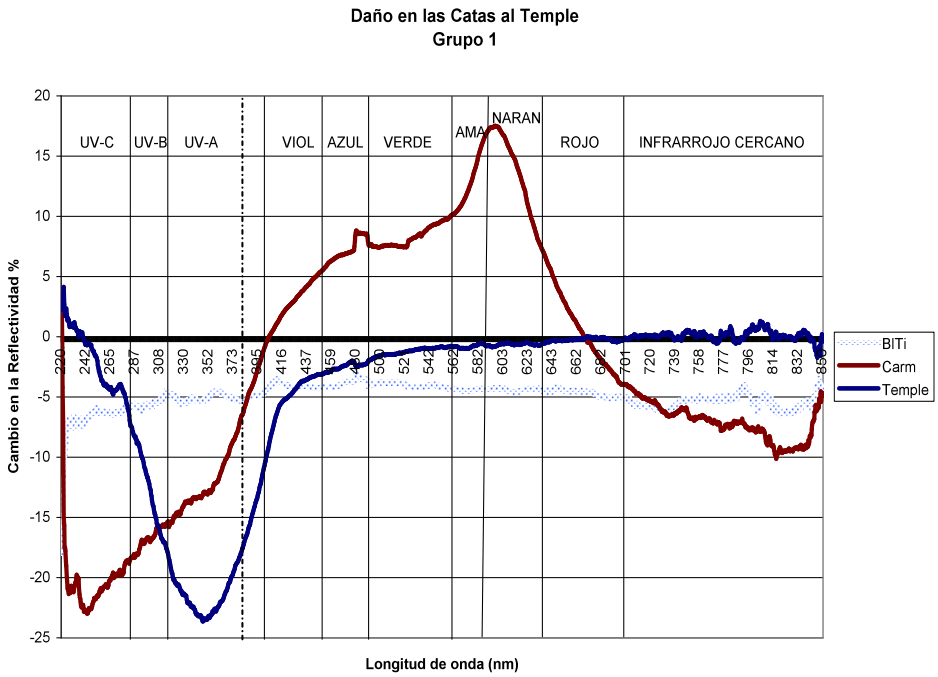

Figura 5.7. Daño en las catas al temple del Grupo 1.

En la gráfica de la figura 5.7, perteneciente al grupo 1, la reflectividad del carmín en el UV-C desciende hasta alcanzar un valor de -23%, para seguidamente ascender y llegar al máximo (18%) en valores de longitudes de onda de 584 y 604 nm. A partir de 650 nm comienza a descender hasta los 850 nm del IRC. El blanco de titanio sigue la misma pauta que el carmín pero con menores magnitudes, alcanzando una reflectividad de -10% a 220 nm, un -5% en 407 nm, entre -5% y – 4% a lo largo del visible y -7% entre el rojo y el IRC. El temple por su parte llega a alcanzar una reflectividad de -23% en 348 nm, alcanzando valores positivos a lo largo del rojo e IRC.

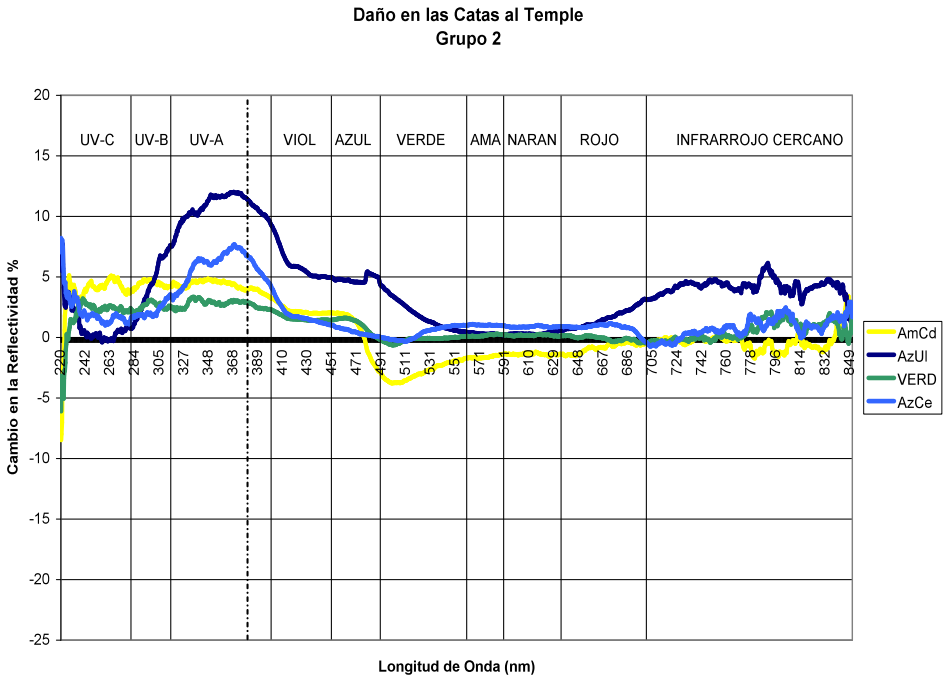

Figura 5.8. Daño en las catas al temple del Grupo 2.

El grupo 2 del dendrograma incluye: Amarillo de cadmio (Amcd), azul ultramar (AzUl), verde (Verd) y azul celuro (AzCe).

En la figura 5.8 se puede observar como la reflectividad del azul ultramar llega al 5% para una longitud de onda de 220 nm. En 405 nm llega hasta el 12%, lo que nos indica que es el que más daño ha tenido. Por su parte el azul cerúleo sufre daños moderados, de curva similar al anterior azul pero con menos intensidad, a excepción de la zona entre 535 nm y 630 nm donde aumenta sobre un 1 % aproximadamente. El verde y el amarillo de cadmio se mantienen más estables que los colores anteriores. El verde sufre un cambio importante a 220 nm donde llega al -4%, pero se mantiene sin cambio desde 482 nm hasta 700 nm y desde allí sufre un pequeño aumento de reflectividad, del orden del 2,5%. El amarillo es similar excepto en 220 nm donde cae al -6%, para luego aumentar hasta el 5%, y entre 482 y 690 nm desciende hasta valores del orden de -4 y -2 %.

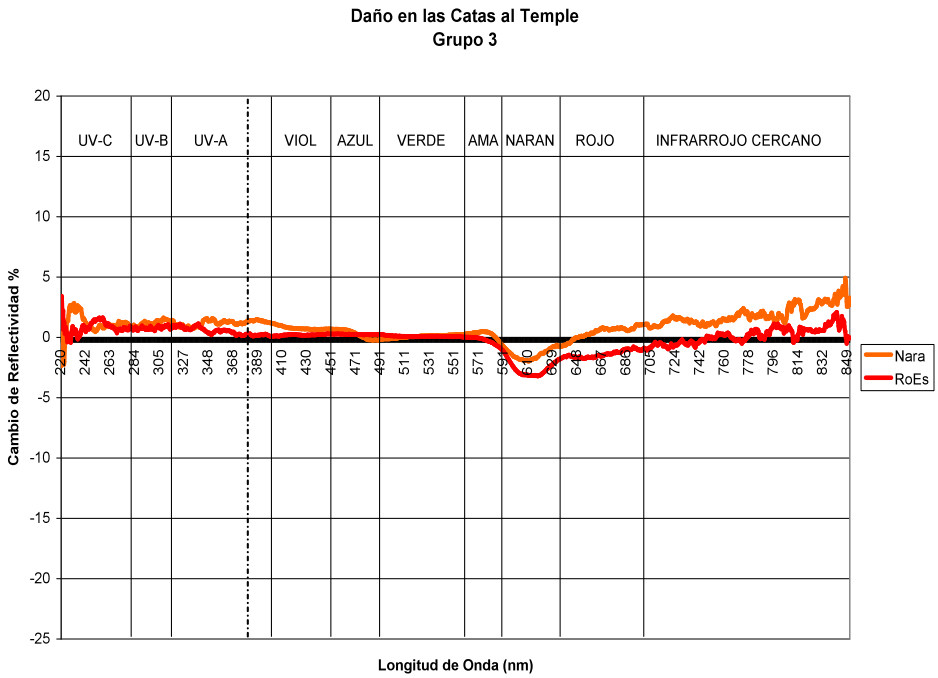

Figura 5.9. Daño de las catas en el Grupo 3: Naranja (Nara) y rojo escarlata (RoEs).

El naranja y el rojo escarlata sufren cambios similares. Ambos tienen su mínimo ente 597 y 620 nm con valores de -2 a -3% de la reflectividad. Parecen los colores menos afectados.

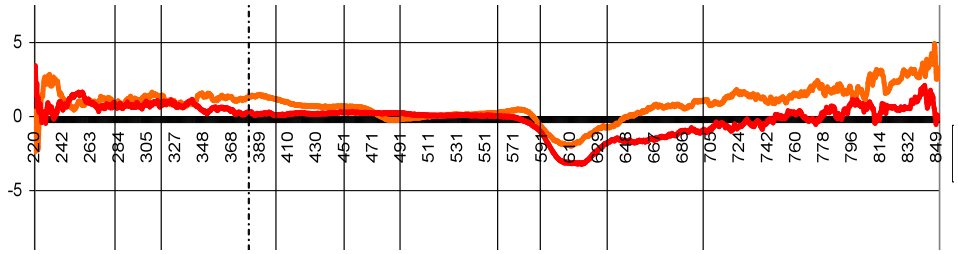

Figura 5.10. Detalle del daño producido en las pinturas al temple del grupo 3.

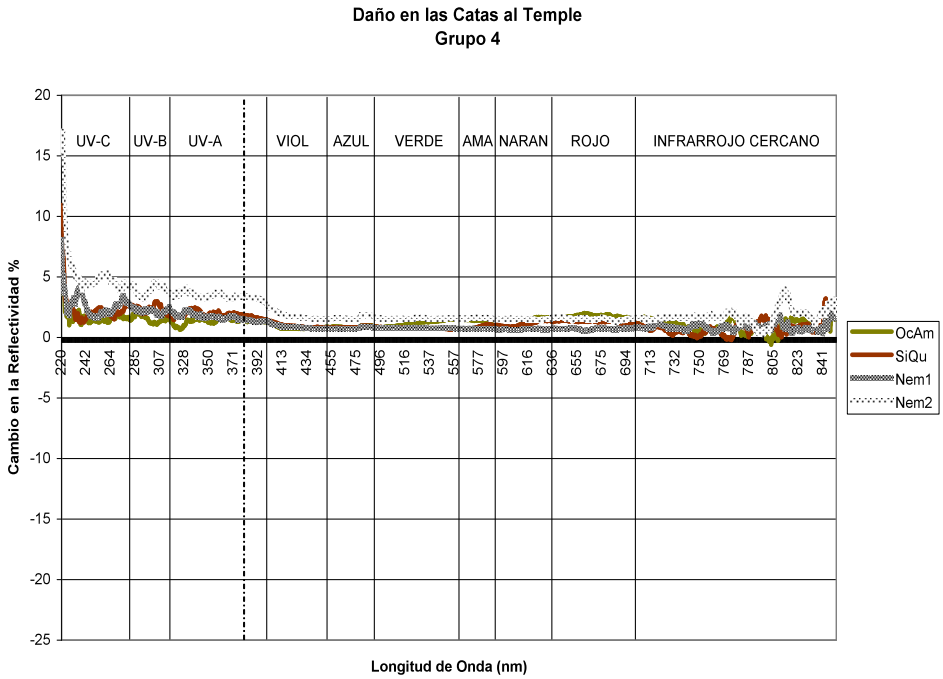

Figura 5.11. Daño en las pinturas al temple del Grupo 4: Ocre amarillo (OcAm), Siena quemado (SiQu), negro marfil 1 (Nem1) y negro marfil 2 (Nem2).

Los cambios sufridos por los colores del grupo 4 son muy moderados, con una pérdida pequeña de reflectividad a lo largo de todo el rango estudiado.

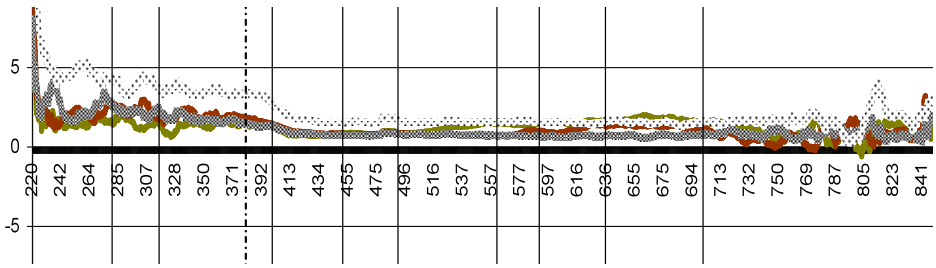

Figura 5.12. Detalle del daño producido en las pinturas al temple del grupo 4.

5.2 PREDICCION DEL DAÑO

En las ciencias con objetos de estudio complejos se investigan las funciones que conectan causalmente a las variables. La expresión más simple es *y = f (x)*, donde *y* es la variable dependiente, *x* es la variable independiente y *f* es una función matemática que permite relacionarlas. En las muestras multivariadas no se pueden elegir *a priori* las variables independientes (x_1,x_l, … x_n) más importantes para el problema sin perder objetividad. Para estos casos existe una herramienta estadística poderosa. Se trata de la regresión lineal múltiple de todos los subconjuntos posibles, que ofrece distintas estrategias para elegir las variables independientes que mejor predicen a la dependiente. En términos generales es una estadística avanzada de aplicación relativamente fácil. Sin embargo, las obras relacionadas a la teoría del caos (Williams, 1997; Waldrop, 1992; Nicolis y Prigogine, 1989; Prigogine, 1997; Lorenz, 1995; Stewart, 1992; Barabási, 2003; D'Antoni, 2008) sugieren que la matemática y estadística derivada de la teoría del caos y de la Inteligencia Artificial (Russell y Norvig, 2003) es más apropiada para el análisis de fenómenos complejos. Para este trabajo se ha seleccionado un algoritmo derivado de la *Inteligencia Artificial* conocido como *conexionismo* o *redes nerviosas artificiales*. Las siguientes predicciones se han hecho con ese algoritmo.

Los datos necesarios para predecir el daño se han mostrado en los gráficos de reflectividad. La línea verde es una predicción de la condición original de la pintura, generada por la sustracción de radiación solar del filtro Sol102. Luego se han presentado los datos medidos de reflectividad en la parte filtrada de la cata y finalmente los datos de la porción expuesta. Empíricamente se obtuvo un coeficiente de la reducción que produce el filtro y que oscila entre el 15 y el 70 % de la radiación según la porción del espectro que se considere. El experimento brindó las condiciones 1 y 2 de las catas y la sustracción del filtro permitió predecir la condición original. El promedio de la sustracción es 45%. Así, para un experimento de 480 horas, el 45% son 216 horas. Se puede estimar que la condición 0 es la no exposición al sol, la condición 1 es la exposición de un 55% del tiempo (264 horas) y la condición 2 es el 100% (480 horas).

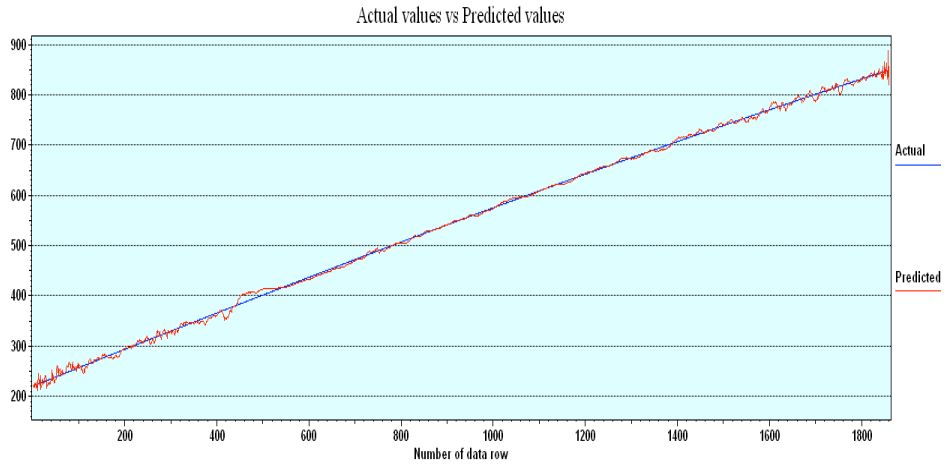

Figura 5.13. Modelo generado con los datos *originales.*

Los datos del modelo son: variable dependiente = longitud de onda; variables independientes = [x_1, x_2…, x_{13} las catas, con 1860 observaciones cada una]; R2 = 0,99908; error promedio = 4,034398 divisiones, es decir, 1,45 nm; MSE (Error medio^2 x sesgo^2) = 30,6424; RMSE (√MSE) = 5,582742 divisiones, es decir, 2,0097812 nm. Se entrenaron 80 neuronas pero el modelo sólo requirió 74.

Un modelo de tipo predictivo necesita ser calibrado antes de su aplicación práctica, fase denominada comúnmente “entrenamiento”. A continuación, utilizando el modelo ya entrenado (es decir, operado con los datos de la pintura original, no expuesta, que se ve en la figura 5.13), se presentan las predicciones del daño de la pintura expuesta bajo el filtro Sol102 (figura 5.14) y expuesta sin protección (figura 5.15).

Los colores de las líneas se han invertido con respecto a la figura anterior: los datos originales se presentan en la línea roja y los predichos en la línea azul gruesa.

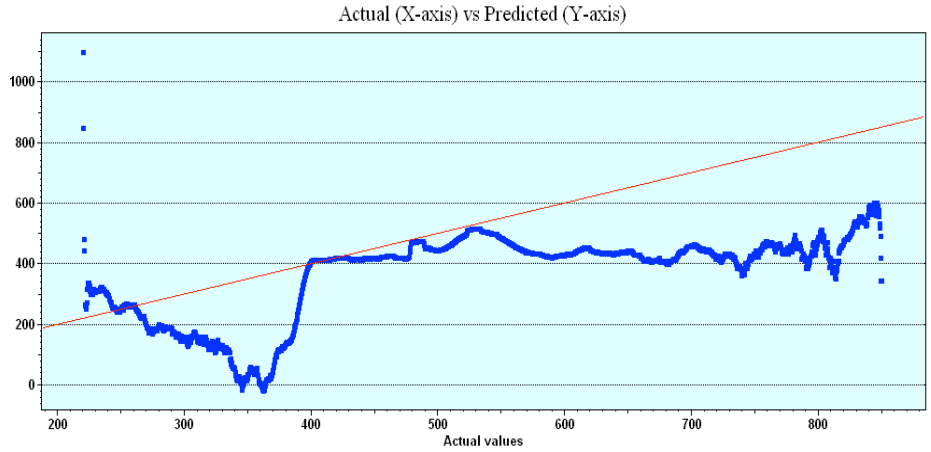

Figura 5.14. Predicción del modelo *original* con los datos de la *cata filtrada.*

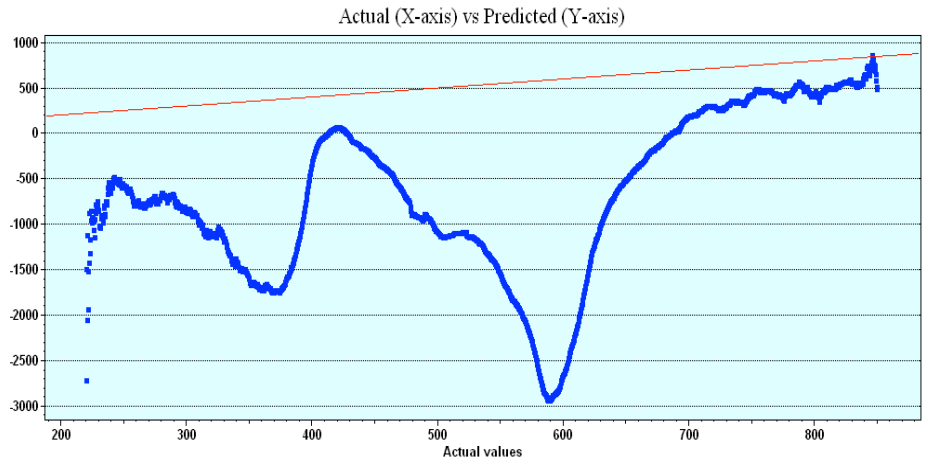

Figura 5.15. Predicción del modelo *original* con los datos de la *cata expuesta.*

Como puede verse en las figuras 5.13, 5.14 y 5.15, la predicción de la longitud de onda de cada uno de los 1860 pixeles medidos es óptima en las catas originales, muestra errores por defecto en el UV y desde el amarillo hasta IRC en las catas expuestas bajo filtro y errores aún más grandes en el UV, visible con un máximo entre el naranja y el rojo y sólo muy pocos pixeles en el IRC predicen con exactitud en las catas expuestas sin protección.

6

CONCLUSIONES

La metodología desarrollada en este trabajo es un conjunto de técnicas no invasivas que contiene y excede la información usada en *colorimetría*. La reflectividad medida sobre el espectro de 220-850 nm contiene más información que la detectada por los conos de la retina humana. Como se ha mostrado en los gráficos de reflexión presentados en esta tesis, los colores reaccionan de manera diferente a una misma exposición a la radiación electromagnética y algunos sufren mayores daños que otros. A menudo el daño a la pintura comienza en regiones no visibles del espectro electromagnético sin que se advierta deterioro en la región visible.

Este punto lo podemos argumentar con los gráficos del aglutinante del temple comparado al del óleo. El temple y sus colores se comportaron con más estabilidad que los del óleo para casi todos los pigmentos empleados. La razón de ser se encuentra detallada en los gráficos presentados. En la región del ultravioleta el temple se dañó en un 10% a lo largo de casi todas las bandas C ,B y A. En el óleo, donde se registraron más daños y donde se encuentra el color más afectado por la radiación (Carmín óleo) en la misma región del ultravioleta, exceptuando algunos puntos específicos, recibe el 20%, el doble del daño, en el C, B y

el A. Inclusive en el visible, se unen las curvas del filtrado y expuesto (indicador de no-daño) a los 582 nm cuando en el temple esta unión ocurre desde los 491nm. Si se pudiera detectar el daño en ese estadio incipiente y revertirlo se habría logrado un importante avance en la conservación preventiva y la restauración del patrimonio cultural. Este trabajo ofrece un método para la detección temprana del daño.

El patrón de absorbancia en el rango estudiado permitió formar dos grandes grupos:

- los azules en ambos aglutinantes, dos negros marfil al temple y negros vegetal y marfil al óleo.

- los aglutinantes, y el blanco de titanio en ambos, las tierras, y los otros colores como los Carmines, el rojo Bermellón y la Siena Tostada.

En el último grupo están los colores más dañados. Para el rango estudiado la absorción que agrupa al Carmín y al Siena Tostado les produjo efectos marcadamente diferentes. De todas maneras hay que controlar a los colores incluidos en este grupo que por ser tierras y Cadmio se consideran más estables, por haber sido incluidos en el grupo de los más dañados. Con más detalle se distinguieron ocho grupos con patrones de absorbancia similares entre los miembros de un grupo y marcadamente diferentes con los de otros grupos.

Los datos obtenidos muestran el comportamiento de la pintura en regiones de absorción común en los materiales (infrarrojo) y en la región de mayor energía del rango estudiado (ultravioleta). Aunque se han examinado sólo una pequeña porción del IRC, se detectaron fenómenos que requieren mayor investigación. Muchos colores parecían tener un patrón espectral con una caída de la reflectividad a comienzos del IRC que parecía una propiedad espectral fuerte. Cuando se compararon estos datos con aquellos de los colores no expuestos se vio que esa caída de la reflectividad no ocurría en estos últimos. Ese cambio puede ocurrir rápidamente en respuesta a la fuerte absorción de esos colores en el UV (donde los fotones tienen energía suficiente para producir la fotólisis de ciertas moléculas) aunque con estos datos no pueden descartarse los efectos de la radiación electromagnética con más energía por fotón que el UV-C o los efectos acumulativos de fotones con menor energía y longitudes de onda mayores de 850 nm que finalmente son capaces de producir fotólisis.

En algunos de estos grupos podemos apreciar cuanto mejor se ha comportado el temple que el óleo. El grupo de los Azules al óleo, como Ultramar Kremer, Old Holland o Cobalto, tienen picos de cambio de la reflectividad de 32% para el Ultramar Kremer a 368 nm contra 12% en su homologo al temple en 350nm. Los Old Holland de Cobalto y Ultramar llegan a picos de 20 a 368 nm cuando en el azul cerúleo al temple no pasa de 7% a 350 nm. En el Carmín al Óleo, el color mas afectado por la radiación, notamos un pico de 32 % a 591 nm cuando en el del temple es de 18 a 590 nm y de -22 a 240 nm. Exceptuando estos picos, en las otras bandas del EEM casi todos los colores al temple, tienen un máximo de perdida de reflectividad de menos del 5 % cuando en el óleo todos los azules, el naranja y el ocre amarillo pasan el 10 %.

Se ha mostrado que la espectroscopía permite estudiar las zonas de reflexión de la luz que dan la imagen visible de un color y que coinciden *grosso modo* con los valores *tristimulus* de la colorimetría. Que la energía esté disponible no implica que será *necesariamente* absorbida por todas las moléculas. Por ello se han tomado medidas de absorbancia para establecer en qué zonas absorbe energía cada color y cuánta energía absorbe. Estos aspectos de la espectroscopia exceden los límites del paradigma descriptivo-clasificatorio que caracterizó a muchas ramas de la ciencia en la primera mitad del Siglo XX y no son tratados por la colorimetría. Esta separación del antiguo paradigma comenzó usando otras formas de espectroscopía, microanálisis y espectrografía de masas. Así se abre un nuevo camino para la investigación científica de las obras pictóricas y prepara su uso para la conservación preventiva de los bienes culturales.

En consonancia con el objetivo general, se ha desarrollado un método de análisis no-invasivo que define el daño como cambio en la reflectividad de un color. En ese proceso de lograr el objetivo general se han satisfecho también los objetivos específicos y se los ha puesto en práctica en las aplicaciones que complementan estas tesis. Las ideas se pusieron a prueba analizando muestras expuestas al sol, muestras protegidas con filtros de poliéster y muestras no expuestas. Los análisis y datos obtenidos son válidos para el rango de 220 a 850 nm. Se han combinado la reflectividad y la absorción y se ha visto que las curvas de ambas medidas espectrales para un color dado son complementarias. La interpretación conjunta de reflectividad y absorción sugiere que los daños producidos por la absorción en el ultravioleta ocurren en ésta y otras porciones del rango espectral estudiado e invitan a extender esta línea de investigación en el

futuro. La alta resolución espectral (~ 0,37 nm) de las mediciones realizadas pone en evidencia detalles que no pueden observarse con otras tecnologías.

En suma, la caracterización cuantitativa del daño, la lectura conjunta de reflectividad y absorción como primera aproximación a la detección de causas del daño, y la predicción de éste mediante modelos de redes nerviosas artificiales, así como con modelos aritméticos, son las contribuciones de este trabajo al análisis espectroscópico de las obras de arte. Uniendo todo lo expuesto anteriormente, se creará una base de datos en la que se ingresaran archivos con colores de obras analizadas. Utilizando los mismos programas de esta tesis, se analizaran los distintos agrupamientos, haciendo hincapié en los tipos de grupos formados; mas dañados, menos, tipo de materiales compositivos e índices de refracción y absorción de los mismos. Por similitud de datos se podrán realizar tales tareas como la detección de un color dependiendo de sus datos o de un aglutinante empleado que nos dará la información de la técnica utilizada en la obra, ya que habrá en la base de datos un homologo parecido.

7

APLICACIONES

El método desarrollado en esta tesis ha sido utilizado en diversas aplicaciones para poner a prueba su efectividad en el campo de la conservación preventiva.

Dependiendo del patrimonio en cuestión se ha medido:

A. Espectroscopía de la Colorimetría de Munsell:

En esta sección se trata de dar una contraparte cuantitativa al sistema de Munsell sobre los tres atributos del color. Ha sido analizada realizando mediciones de reflectividad de los distintos colores sobre sus tres atributos X,Y,Z interpretables en el grafico de la CIE.

B. Los frescos de la Catedral de Valencia:

Debido a que fueron descubiertos y por ende perdieron su “escudo” a la radiación electromagnética se han podido estudiar los efectos sobre los Ángeles Músicos. Entre las mediciones figuran: La Irradiancia del sol en el exterior de la catedral y el mismo desde adentro a través de la ojiva por donde pasa y baña a los frescos y las instalaciones eléctricas de Light Emiting Diodes (LED) para analizar la luz artificial que los ilumina en ciertas horas del día.

C. Pompeya. La Casa de Ariadna:

En las obras de la Casa de Ariadna se realizó un estudio preponderante debido a la exposición continua que tienen algunos Frescos a la radiación solar. Algunas de las Habitaciones de la casa tenían un techo de policarbonato instalado que había perdido sus cualidades de filtrado. Se midió la irradiancia del sol en las horas pico cuando incide directamente sobre las obras, la efectividad de los techos instalados y pruebas con otros filtros.

D. Iluminación en el Musee Des Arts Decoratifs de Paris, Francia:

Enviado por el IVCR a París en 2008 el autor pudo medir distintos tipos de iluminación artificial instalados en el Musée des Arts Décoratifs. Esto sirvió para establecer un parámetro de cómo se debe iluminar objetos artísticos y la protección de los mismos. Estas mediciones cumplieron el rol de demostrar la poca cantidad de radiación que emiten las fuentes de iluminación instalados. Los datos pueden servir como punto de comparación frente a colecciones que no emplean tanto "mimo" en cuanto a la iluminación de sus objetos.

E. Iluminación del Depósito de la Colección Dior-Galiano en Richelieu, Francia:

En 2007 el autor fue enviado por el IVC+R a Francia a realizar mediciones en el depósito de la Colección de Christian Dior y John Galiano en Richelieu. La iluminación se realiza con luz fluorescente en este gran depósito, donde los modelos de ropa son guardados luego de ser limpiados minuciosamente para luego ser almacenados.

7.1 ESPECTROSCOPÍA DE LA COLORIMETRÍA DE MUNSELL

El color es un asunto complejo. Por lo común nos referimos a los colores por su nombre, sin embargo algunos son más claros o más oscuros, algunos parecen más saturados que otros, algunos azules se ven con un tinte verdoso o púrpura y por eso se crean nombres como azul thalo o azul ultramar para denominarlos. Existen varios métodos para clasificar los colores que se basan en el mínimo de tres descriptores, tres características del color al que describen con cantidades de cada uno. Si se establecen tres colores fundamentales sólo se necesita describir un color con las cantidades de cada uno de los tres fundamentales que

contiene (Adamson 1997). Esa es la base del sistema CIE de cromaticidad que usan los técnicos del color en todo el mundo, con un esquema de cromaticidad centrado aproximadamente en el rojo (x), verde (y) y azul (z).

Aun cuando son menos precisos, existen otros métodos de clasificación que responden ajustadamente a los colores que vemos. Uno de esos sistemas es el que desarrolló A. H. Munsell entre 1905 y 1929 y que sigue siendo popular entre los pintores contemporáneos. La clasificación de Munsell se basa en cinco colores principales. Aunque carece de términos matemáticos y omite algunos aspectos importantes de la visión del color, sus términos descriptivos siguen siendo útiles y correctos. Munsell desarrolló un sistema mediante el cual se ubican de forma precisa los colores en un espacio tridimensional. Para ello define tres atributos en cada color. Todos los colores pueden por tanto, ubicarse en este espacio, de acuerdo con estos atributos. Los colores neutros se ubican a los largo de la línea vertical, llamada eje neutral con el negro en la parte baja, blanco en la parte de arriba y grises en el medio. Los matices se muestran en varios ángulos alrededor del eje neutral. La escala de intensidad es perpendicular al eje y aumenta hacia fuera.

Los términos del sistema de Munsell son:

- *Tono* (Hue): Es la característica más obvia de un color. Hay un número infinito de hues posibles entre dos colores.

- *Claridad* (value): es la claridad u obscuridad de un color. A veces los colores claros se llaman *tintes* y los colores oscuros *sombras*.

- *Saturación* (chroma): es la pureza de un color. Los colores con alto chroma se ven ricos y plenos y los que tienen bajo chroma se ven apagados y grisáceos.

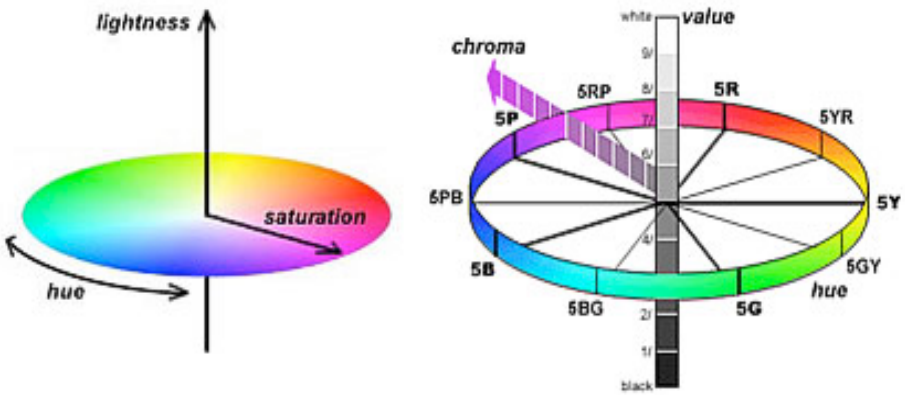

Figura 7.1.1. Sistema tridimensional de Munsell.

El *tono* (H, del inglés hue) de un color indica su posición en una escala espaciada de 100 tonos. Esta escala está compuesta por los 10 tonos fundamentales (5 principales y 5 intermedios) igualmente espaciados. La notación de los colores está compuesta por los nombres de los colores más usados que son: rojo, amarillo-rojizo, amarillo, amarillo-verdoso, verde, verde-azulado, azul, violeta (púrpura-azulado), púrpura y rojo-púrpura.

Las iniciales del color (en inglés) unidas a la especificación numérica, determinan el color de una forma muy descriptiva. Así, el 0 es el RP-R (rojo púrpura-rojo), pasando por el 5, R (rojo); el 25, Y (amarillo); el 45, G (verde); el 65, B (azul); y el 85, P (púrpura) y los intermedios YR en 15 (amarillo-rojo); el 35, GY (verde-amarillo); el 55 BG (azul- verde); el 75 PB (púrpura-azul) y el 95 RP (rojo-púrpura).

La *claridad* (V, del inglés value) es la magnitud que corresponde a la escala de grises, e indica lo luminoso u oscuro que es un color respecto a una escala de grises que se extiende desde el negro absoluto (0) al blanco absoluto (10) . Así el símbolo 5/ representa un gris medio.

El *croma* (C) indica el grado de separación entre un tono determinado y un gris de la misma claridad. La escala de croma se extiende desde /0, para un gris, hasta /10, /12, /14 o más, dependiendo de lo saturado que sea el color.

La notación completa de Munsell para una muestra de color se escribiría como H V/C.

En esta sección se trata de dar una contraparte cuantitativa al sistema de Munsell sobre los tres atributos del color. Aunque J. Turner Luke (1996) ha trabajado en muchos aspectos del sistema, la espectroscopía que sigue es original y complementa el contenido de esta tesis.

7.1.1 ESTUDIO DE LOS COLORES DE MUNSELL

a.- Tonos:

A continuación se presentan las gráficas de reflectividad que se han medido de los 10 tonos fundamentales de Munsell: Rojo (5R), Amarillo–Rojo (5YR), Amarillo (5Y), Verde-Amarillo (5GY), Verde (5G), Azul-Verde (5BG), Azul (5B), Púrpura-Azul (5PB), Púrpura (5P) y Rojo-Púrpura (5RP).

Como se puede observar en las gráficas, los colores tienen sus picos en la zona atribuida a cada color en su respectiva banda o longitudes de onda. Esto nos muestra que la espectroscopía incluye a la colorimetría, pues se puede reconocer un color dependiendo de la longitud de onda en la que se encuentra su pico sobre el final de una curva ascendente. Los colores en el espectro electromagnético (nm) se dividen de la siguiente manera: Violeta 400-450, Azul 450-495, Verde 495-570, Amarillo 570-590, Naranja 590-620, Rojo 620-750. Cada gráfico analiza los respectivos colores en función de su reflectividad para las longitudes de onda correspondientes, lo que nos indica qué color se esta analizando en cada caso.

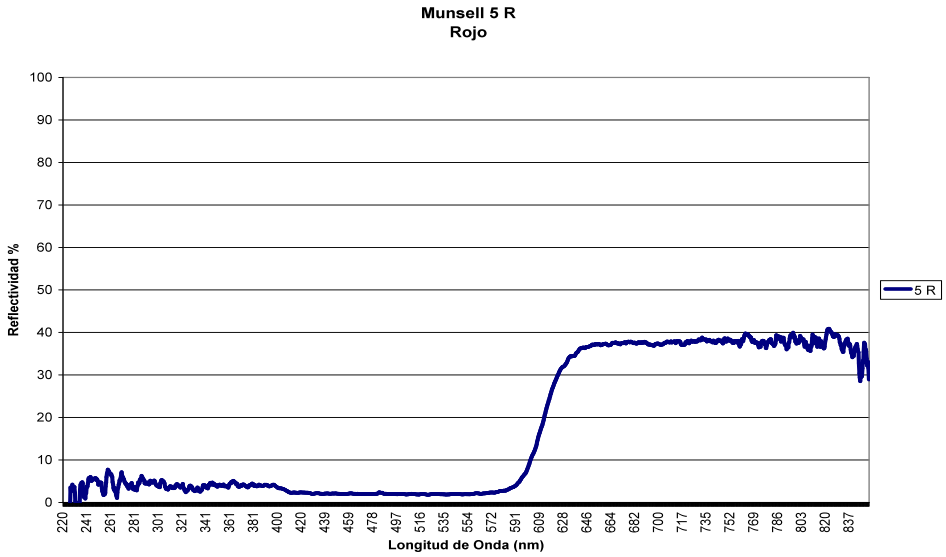

Figura 7.1.2. Gráfica del tono de Munsell Rojo (5R).

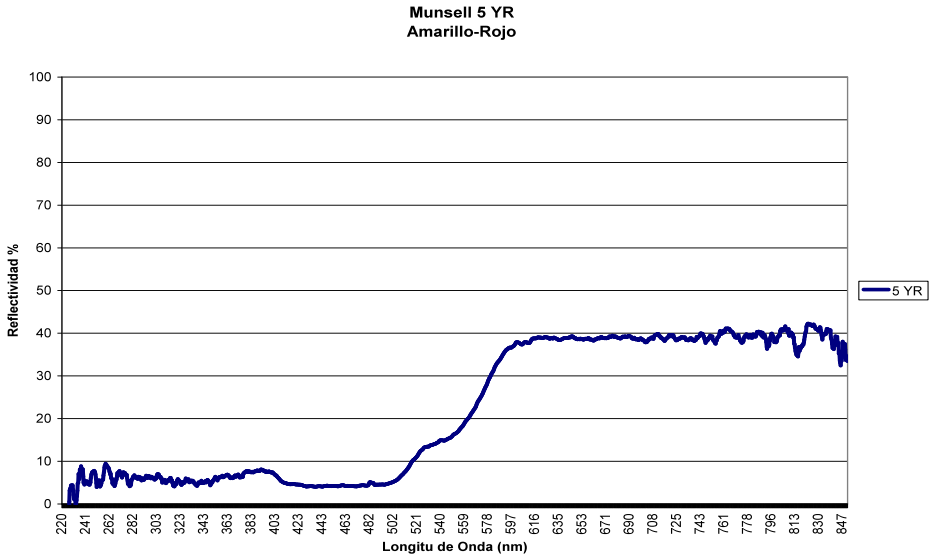

Figura 7.1.3. Gráfica del tono de Munsell Amarillo – Rojo (5YR).

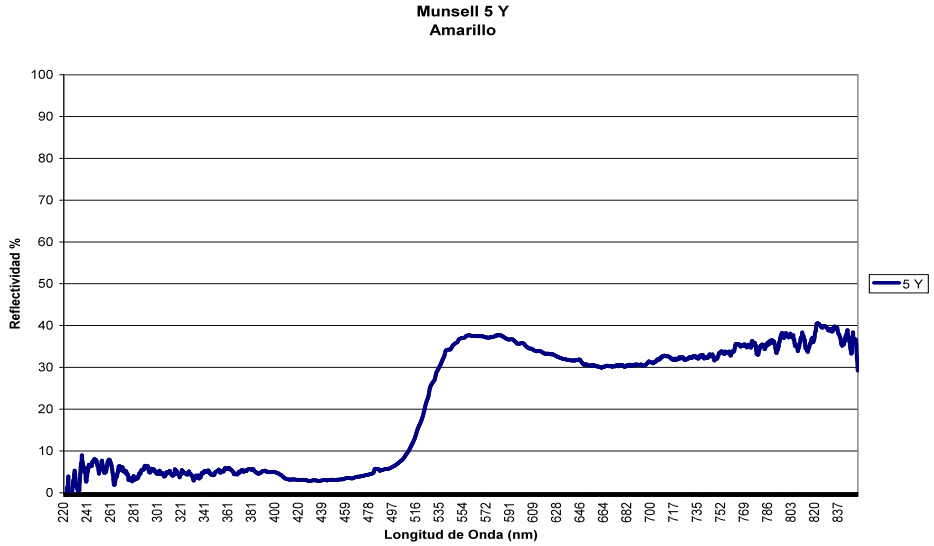

Figura 7.1.4. Gráfica del tono de Munsell Amarillo (5Y).

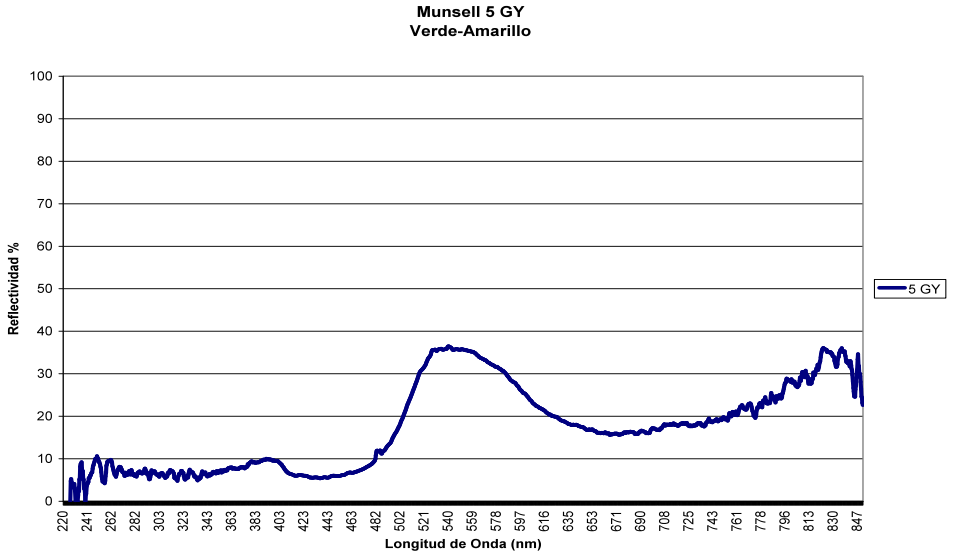

Figura 7.1.5. Gráfica del tono de Munsell Verde – Amarillo (5GY).

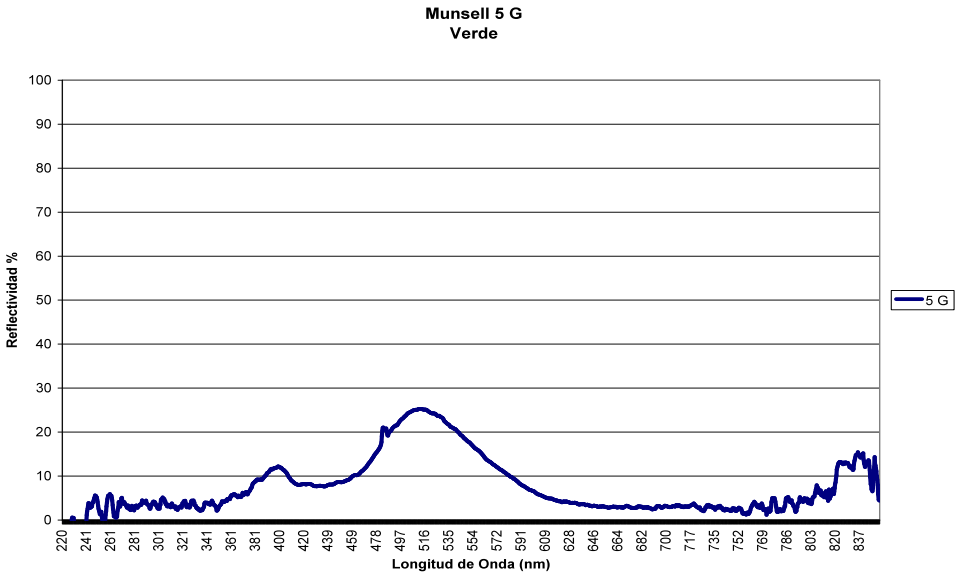

Figura 7.1.6. Gráfica del tono de Munsell Verde (5G).

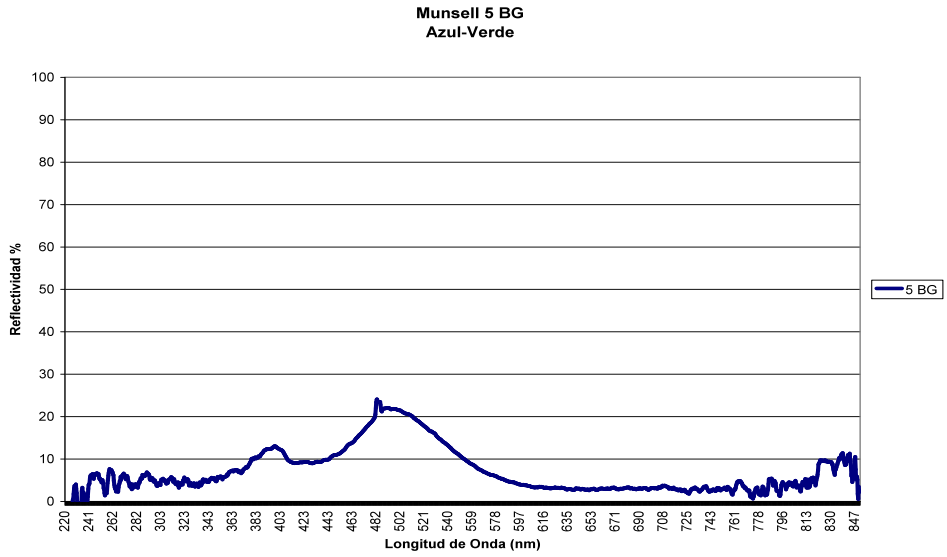

Figura 7.1.7. Gráfica del tono de Munsell Azul – Verde (5BG).

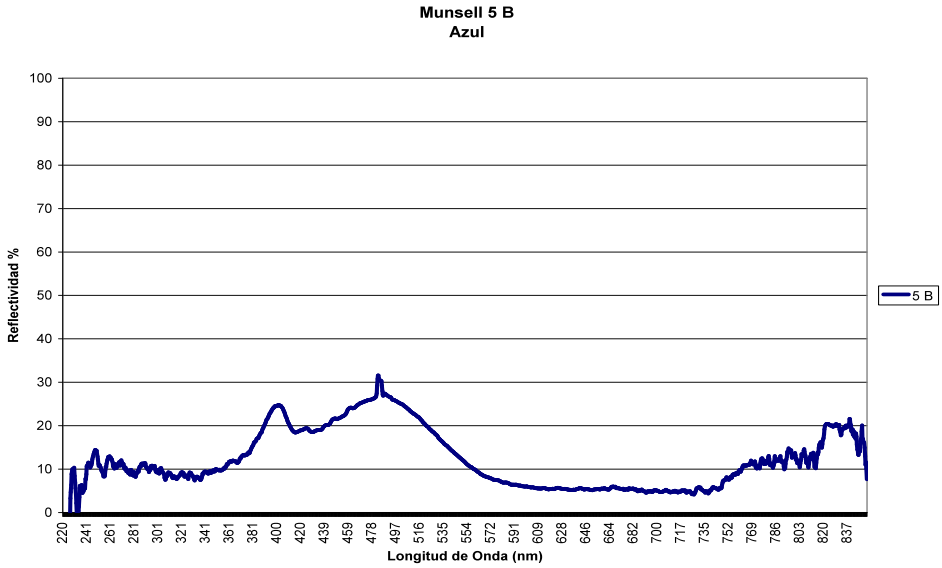

Figura 7.1.8. Gráfica del tono de Munsell Azul (5B).

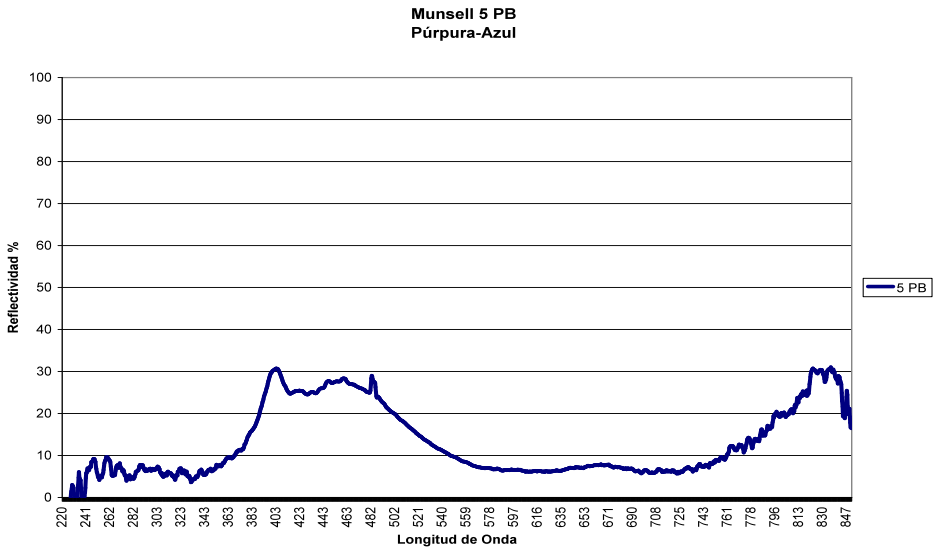

Figura 7.1.9. Gráfica del tono de Munsell Purpura - Azul (5PB).

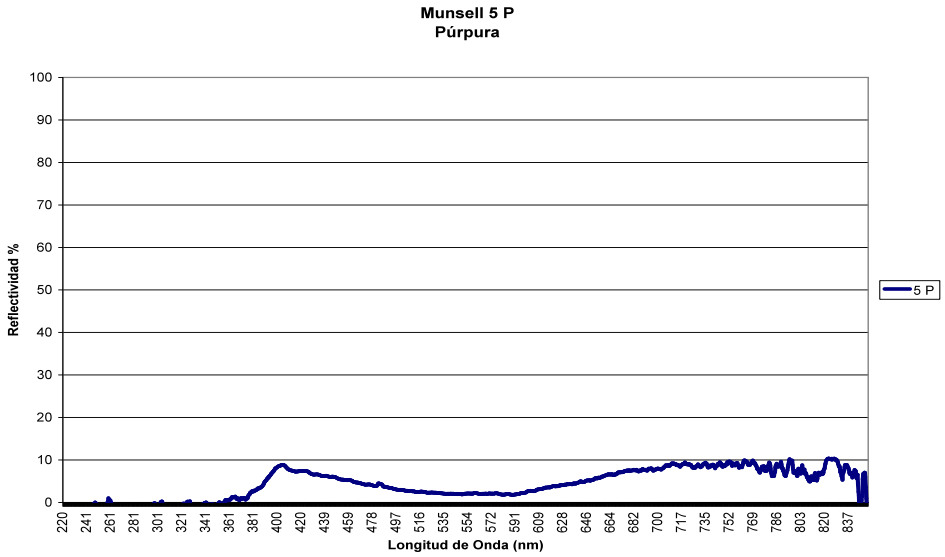

Figura 7.1.10. Gráfica del tono de Munsell Purpura (5P).

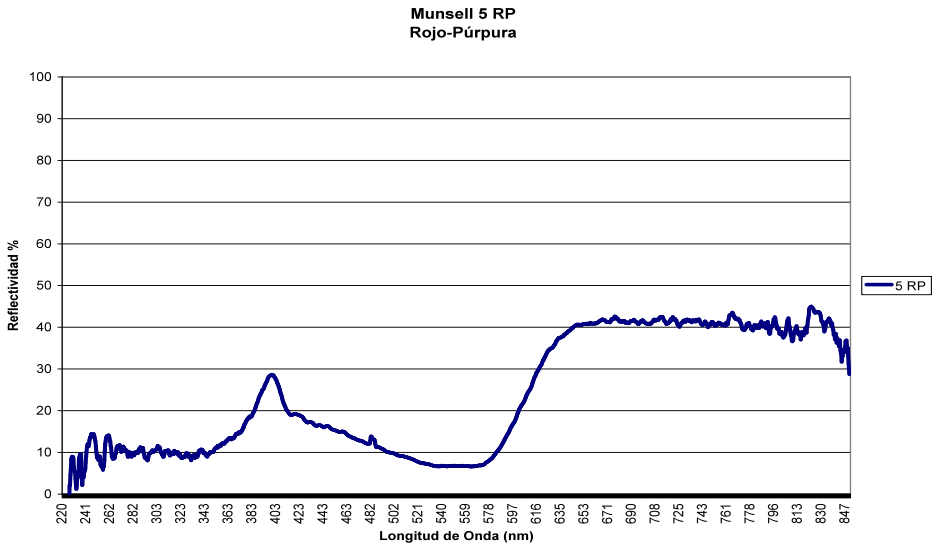

Figura 7.1.11. Gráfica del tono de Munsell Rojo - Purpura (5RP).

b.- Croma:

A continuación se presentan 6 gráficas correspondientes a la reflectividad en función del croma, el grado de separación entre un tono determinado y un gris de la misma claridad. Así la escala estudiada del rojo incluye el croma 2, croma 4, croma 6, croma 8, croma 10 y croma 12.

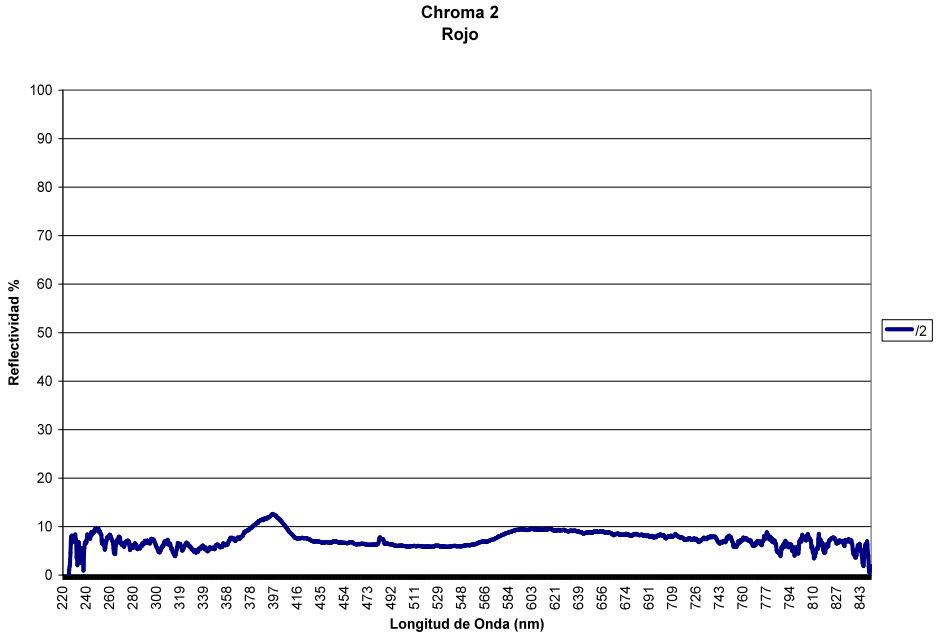

Figura 7.1.12. Gráfica del cromo de Munsell Croma 2.

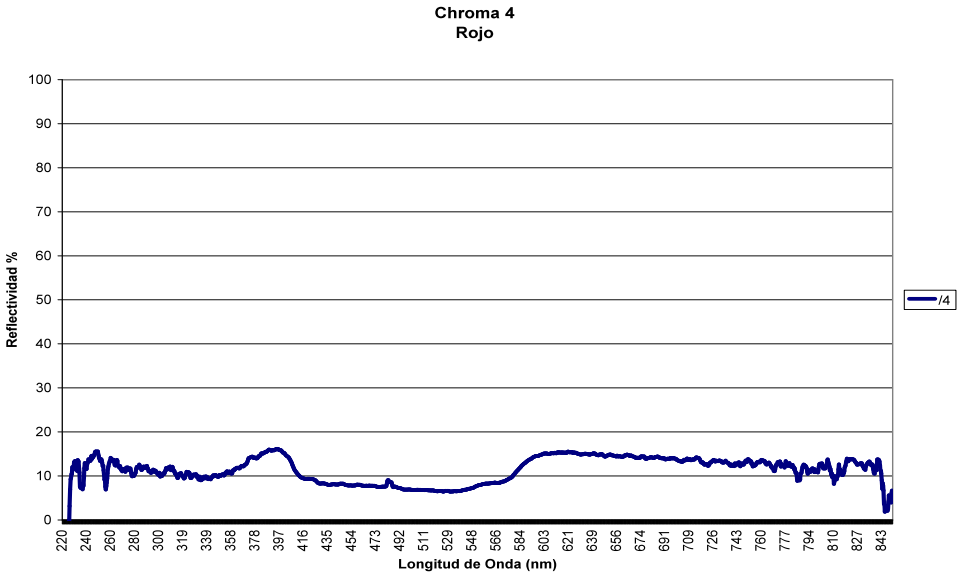

Figura 7.1.13. Gráfica del cromo de Munsell Croma 4.

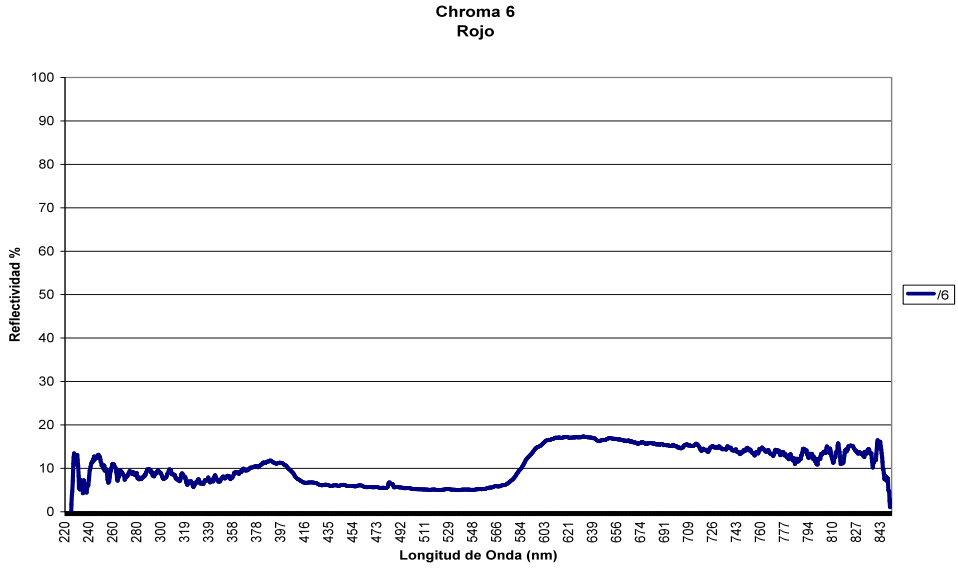

Figura 7.1.14. Gráfica del cromo de Munsell Croma 6.

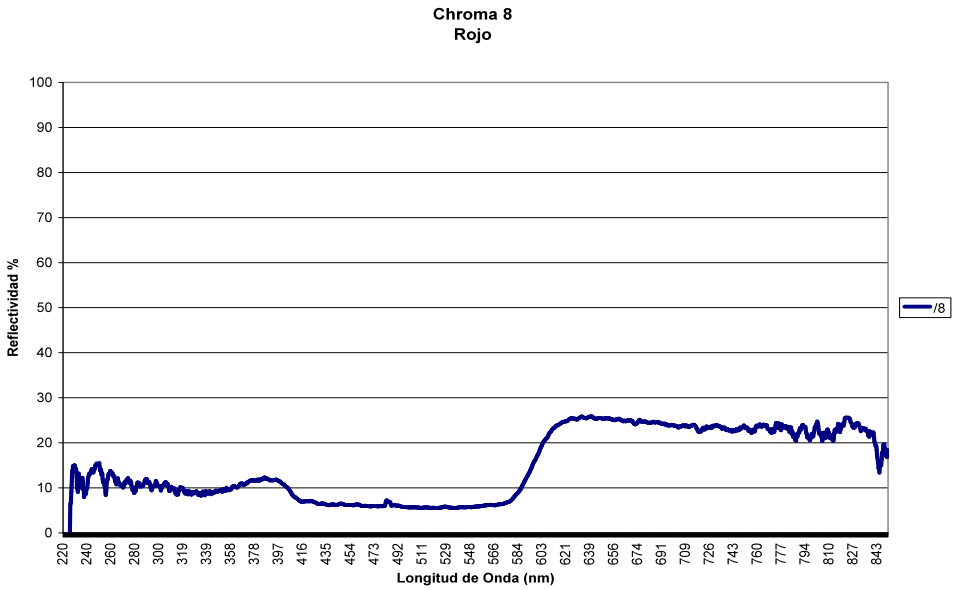

Figura 7.1.15. Gráfica del cromo de Munsell Croma 8.

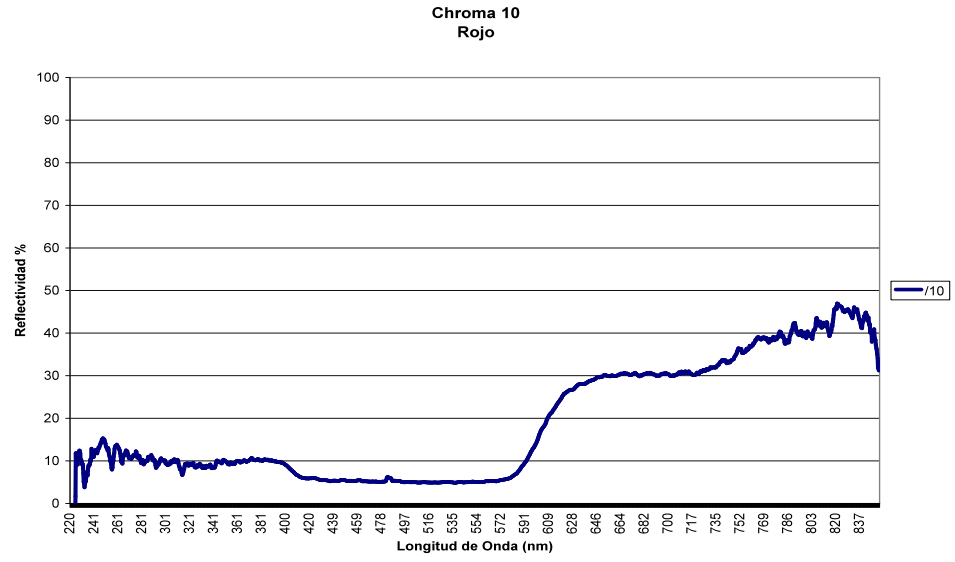

Figura 7.1.16. Gráfica del cromo de Munsell Croma 10.

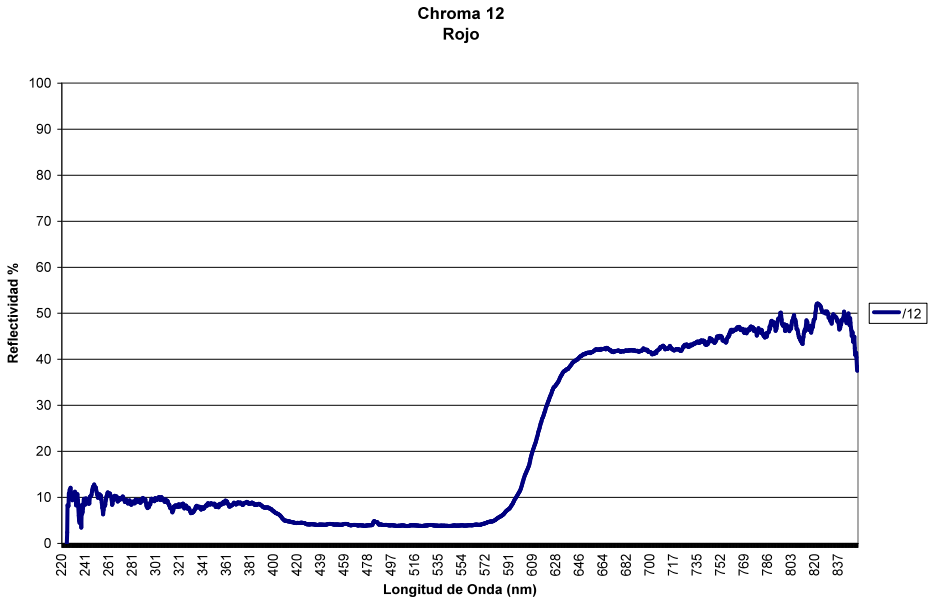

Figura 7.1.17. Gráfica del cromo de Munsell Croma 12.

Como se puede interpretar en las gráficas de chroma anteriores a más saturación del color, empezando en 2, mayor es su reflectividad, siendo el chroma 12 el rojo más saturado y por ende, el más reflectivo.

c.- Claridad:

Seguidamente se presentan 8 graficas de la reflectividad correspondientes al término claridad de Munsell, recordar que la claridad corresponde a la escala de grises e indica lo luminoso u oscuro del color, siendo el 0 el negro absoluto y el 10 el blanco absoluto. Los valores representado van del 2 al 9.

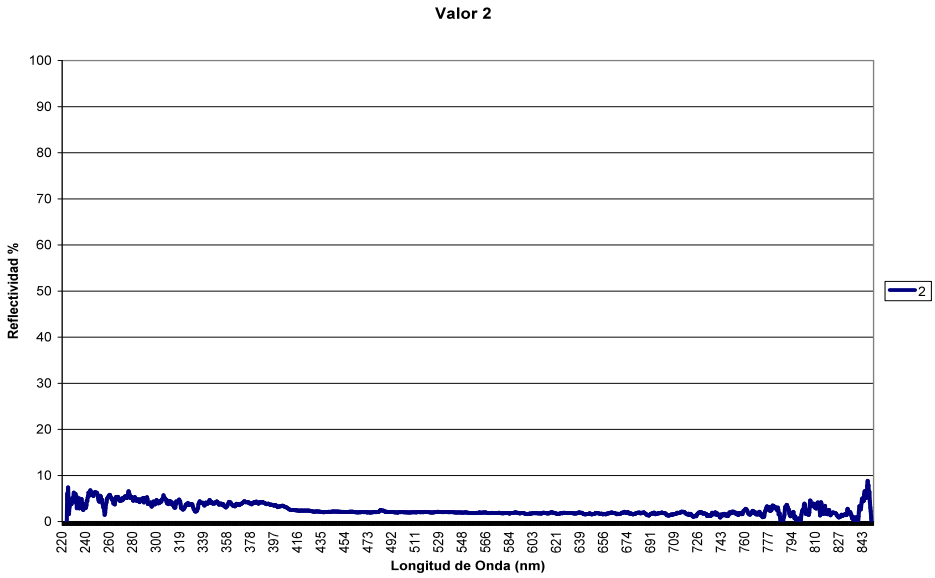

Figura 7.1.18 Gráfica de claridad de Munsell Valor 2.

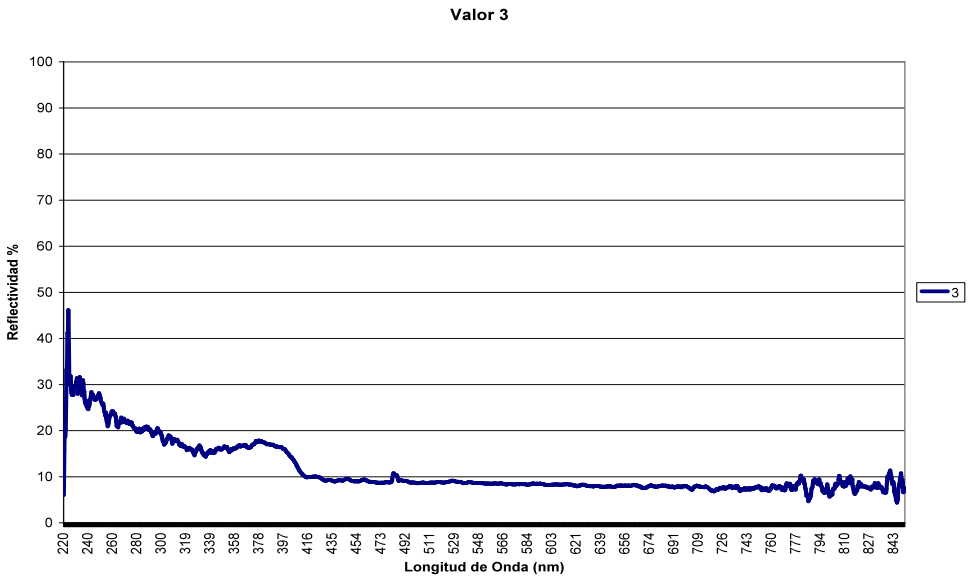

Figura 7.1.19 Gráfica de claridad de Munsell Valor 3.

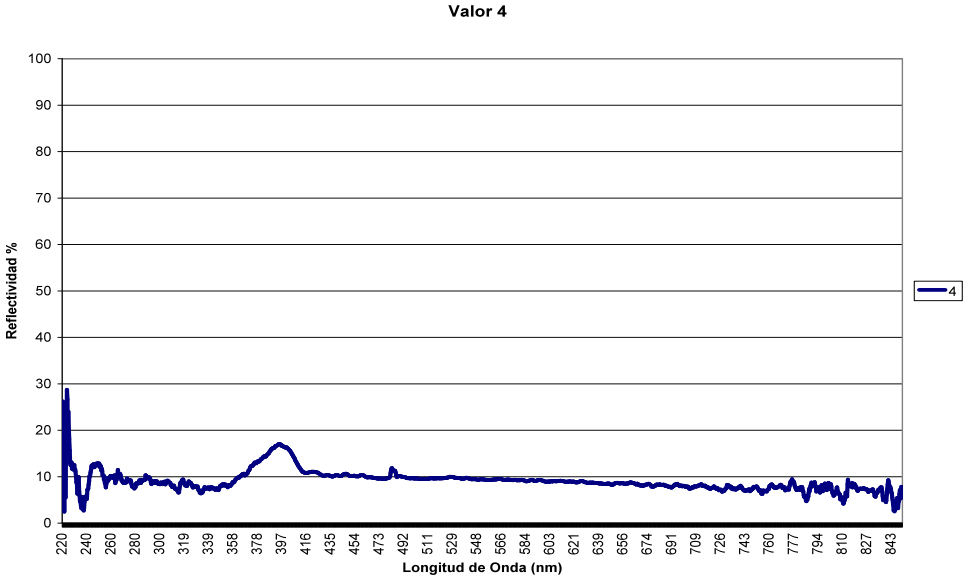

Figura 7.1.20 Gráfica de claridad de Munsell Valor 4.

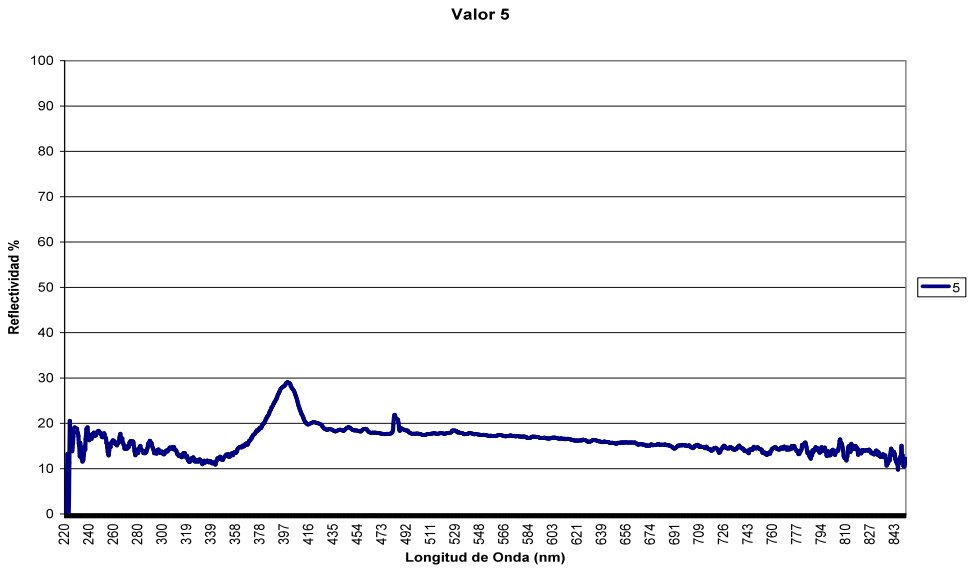

Figura 7.1.21 Gráfica de claridad de Munsell Valor 5.

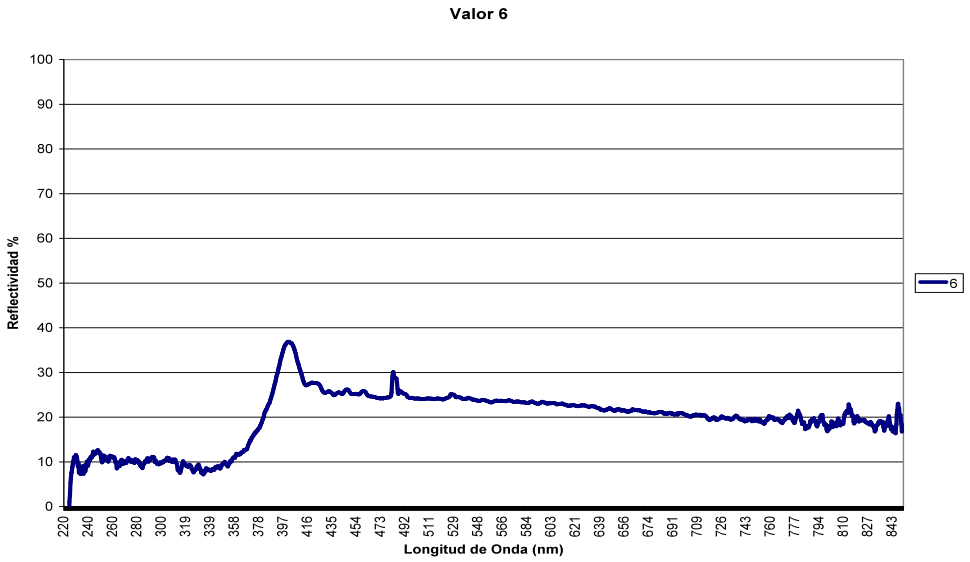

Figura 7.1.22 Gráfica de claridad de Munsell Valor 6.

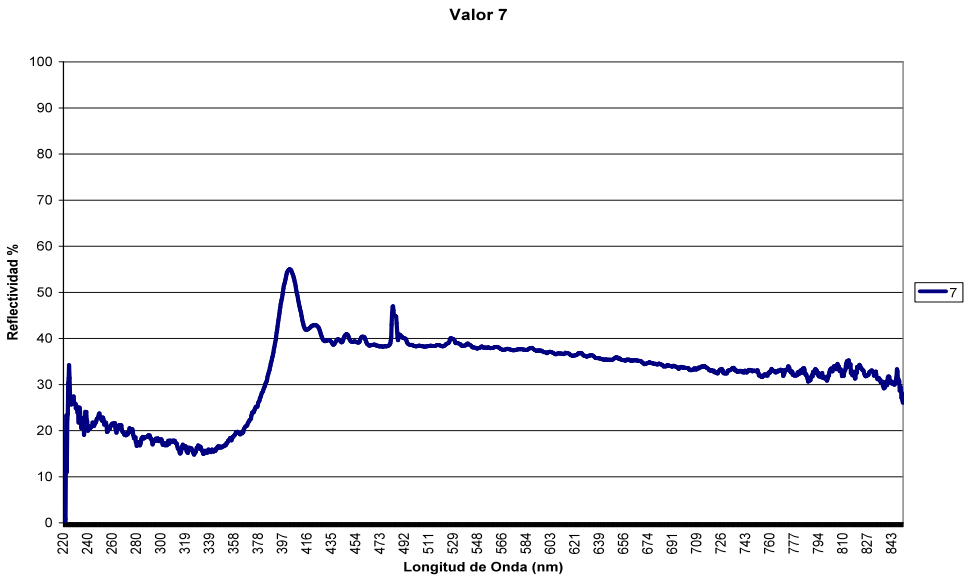

Figura 7.1.23 Gráfica de claridad de Munsell Valor 7.

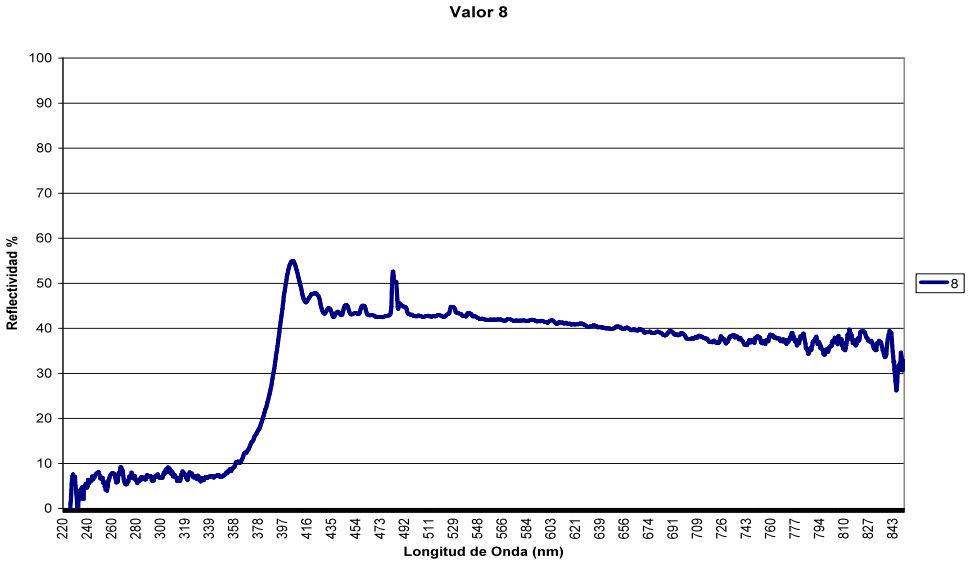

Figura 7.1.24 Gráfica de claridad de Munsell Valor 8.

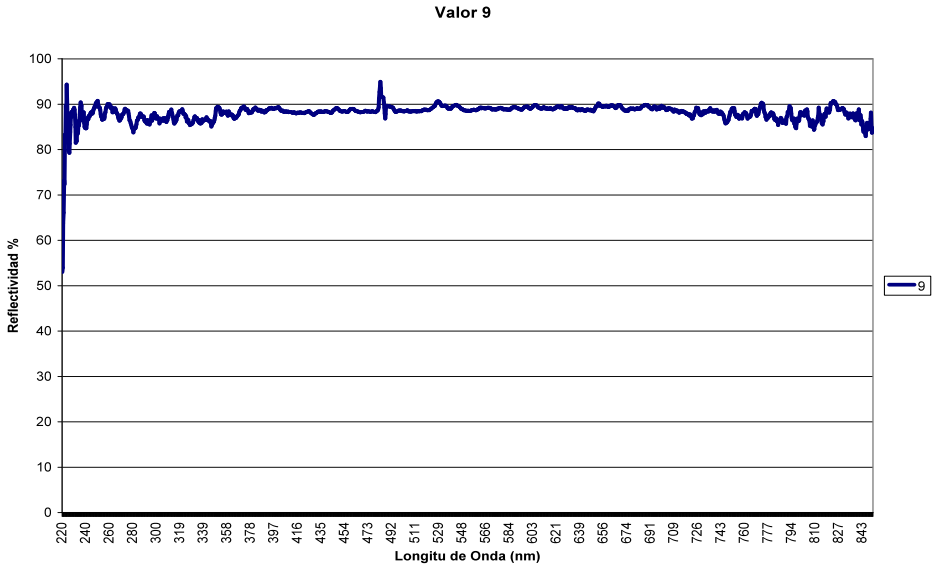

Figura 7.1.25 Gráfica de claridad de Munsell Valor 9.

Los resultados de esta aplicación confirman la validez de la colorimetría de Munsell y explican que haya sobrevivido entre los artistas. En la teoría, no puede competir con la colorimetría de la CIE (1931), que utilizó muchas de las ideas originales de Munsell (1905-1929) pero refirió sus valores tristimulus a la capacidad de la visión humana para percibir el color. En efecto, los espacios de color Lab (tanto el de Hunter basado en raíces cuadradas como el de CIE basado en raíces cúbicas) están influenciados por la colorimetría de Munsell. A su vez, el análisis espectroscópico de las catas de Munsell muestra una gradación casi perfecta en la sucesión de espectros que se incluyen en esta tesis.

Este estudio muestra que la colorimetría de Munsell tiene un respaldo cuantitativo en espectroscopía de alta resolución que la vuelve a ubicar entre las clasificaciones modernas del color.

7.2 LOS FRESCOS DE LA CATEDRAL DE VALENCIA

Figura 7.2.1 Fotografía Cúpula de la Catedral de Valencia.

En la Catedral Metropolitana de Valencia se encontraba situado un retablo Gótico que sufrió un incendio en 1462 por una bengala que representaba el espíritu santo descendiendo. Esta misma quemó el retablo de madera y los frescos ubicados en la bóveda. Sendos intentos de Restauración fracasaron. Impulsado por su gran sabiduría respecto del arte vanguardista, el papa Alejandro VI, Don Rodrigo de Borja, decidió decorar el ábside comisionando unas pinturas al fresco a dos pintores Italianos del floreciente renacimiento Italiano. En las actas de la Catedral Metropolitana de Valencia figura el contrato del mismo firmado el 26 de Julio de 1472 para los pintores Pablo de San Leocadio de Reggio en Lombardia y Francisco Pagano de Nápoles.

El hallazgo de los Ángeles Músicos en la cúpula del ábside de la Catedral de Valencia en 2004 llevó a la decisión oficial de poner estos tesoros del arte renacentista a la vista del público en el templo mayor del catolicismo en Valencia. Los descubridores tuvieron a su cargo las complejas tareas de remover la cúpula barroca para dejar a la vista los frescos anclados en la estructura del ábside. Después de permanecer cubiertos durante 400 años, el Congreso Sobre El Futu-

ro de los Frescos Renacentistas de la Catedral Metropolitana de Valencia reunido entre el 18 y 20 de Enero de 2007 recomendó dejarlos a la vista. Como se mencionó en el Congreso, la recomendación conlleva un riego: los frescos estarán expuestos a un sol menos atenuado por la atmósfera que el sol del siglo XV y también a fuentes intensas de luz artificial. Si esas luces emiten radiación UV en el rango de 280 a 400 nanómetros (nm), es posible que los frescos sufran daño. Ambas fuentes contienen radiación no visible, UV de alta energía, capaz de romper las ligaduras químicas en las moléculas de los pigmentos y soportes modificando su apariencia. Estos tesoros del arte universal fueron restaurados magníficamente en el año 2004, pero su exposición a la radiación UV actual los pone en riesgo de sufrir daños irreversibles.

Fundamentos

La capacidad de la radiación UV (250-400 nm) de producir daños en la obra pictórica muestra la necesidad de hacer un estudio básico de la UV que permita comparar en el tiempo sus efectos sobre los Ángeles Músicos. Con este fin se realizó una investigación por el IVC+R que estableció un punto de partida desde hace 5 años para la conservación preventiva de esas obras en términos de radiación UV en el rango de 250 a 400 nm. En este trabajo se midió la luz solar que entra por los vitrales y baña la superficie de los frescos, lo mismo que la luz emitida por las lamparillas LED[28] instaladas en varios niveles del ábside. En varios lugares se registró la reflectancia relativa de la luz en los colores de las obras y los resultados se almacenaron en una base de datos para las futuras comparaciones. Los datos de reflectividad relativa de esa base se graficaron como “La paleta de San Leocadio y Pagano” (Fig. 7.2.3).

[28] LED = Light Emitting Diodes

Materiales y Método

Los materiales estudiados han sido los siguientes colores: Rojo plumas, Carnación rostro ángel, Verde plumas, Lapislázuli cielo, Rojo pliegue tunica, Azul nube, Blanco nube, Verde ropaje, Cinturón morado, Rojo ropaje, Tierra laúd.

Dichos colores se ilustran a continuación en cinco fotografías realizadas a los ángeles músicos de la Catedral Metropolitana de Valencia.

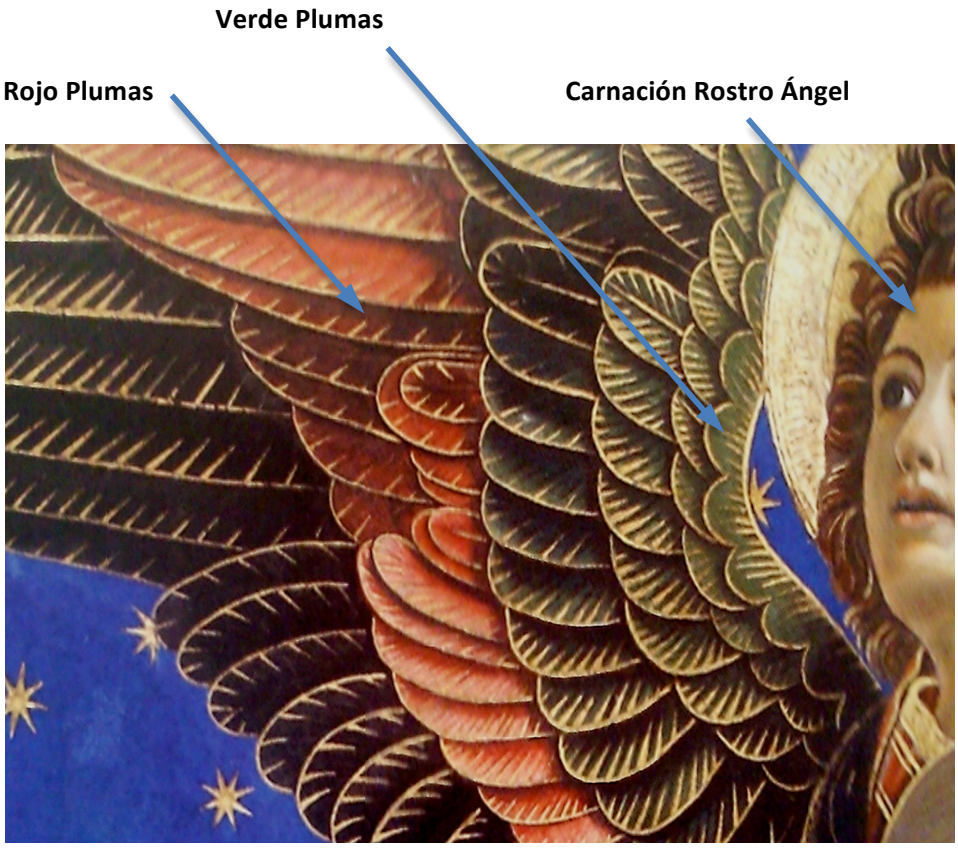

Figura 7.2.2 Fotografía ángeles músicos detalle plumas.

Figura 7.2.3 Fotografía ángeles músicos detalle túnica.

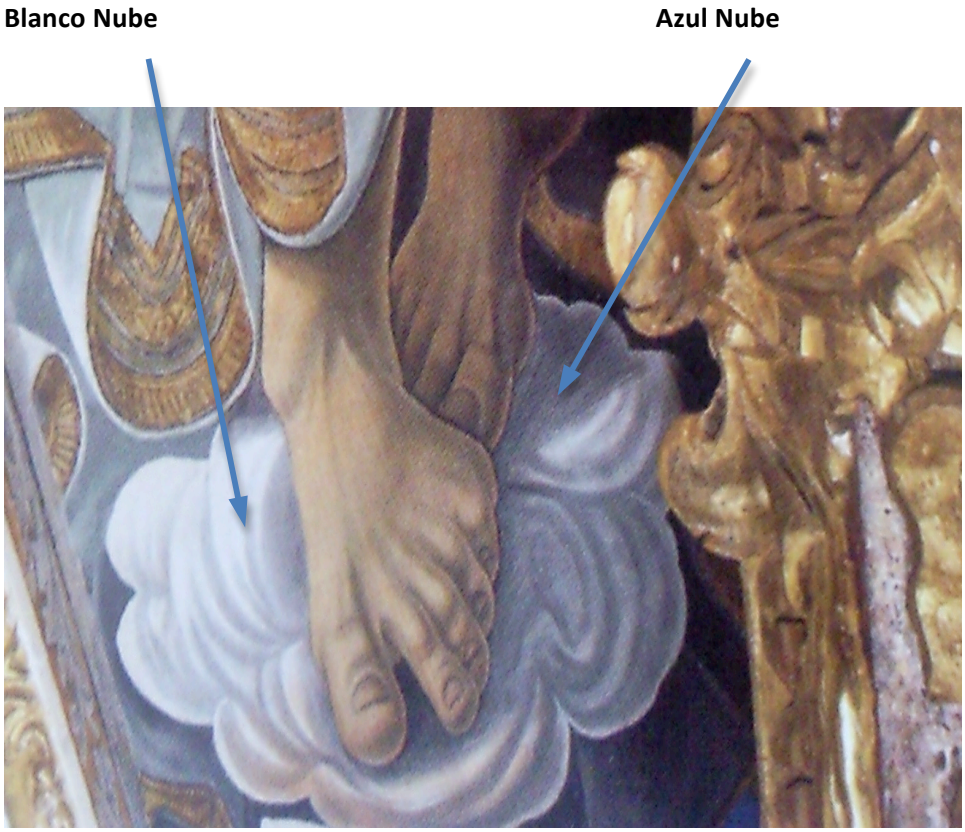

Figura 7.2.4 Fotografía ángeles músicos detalle nube.

Figura 7.2.5 Fotografía ángeles músicos detalle ropajes.

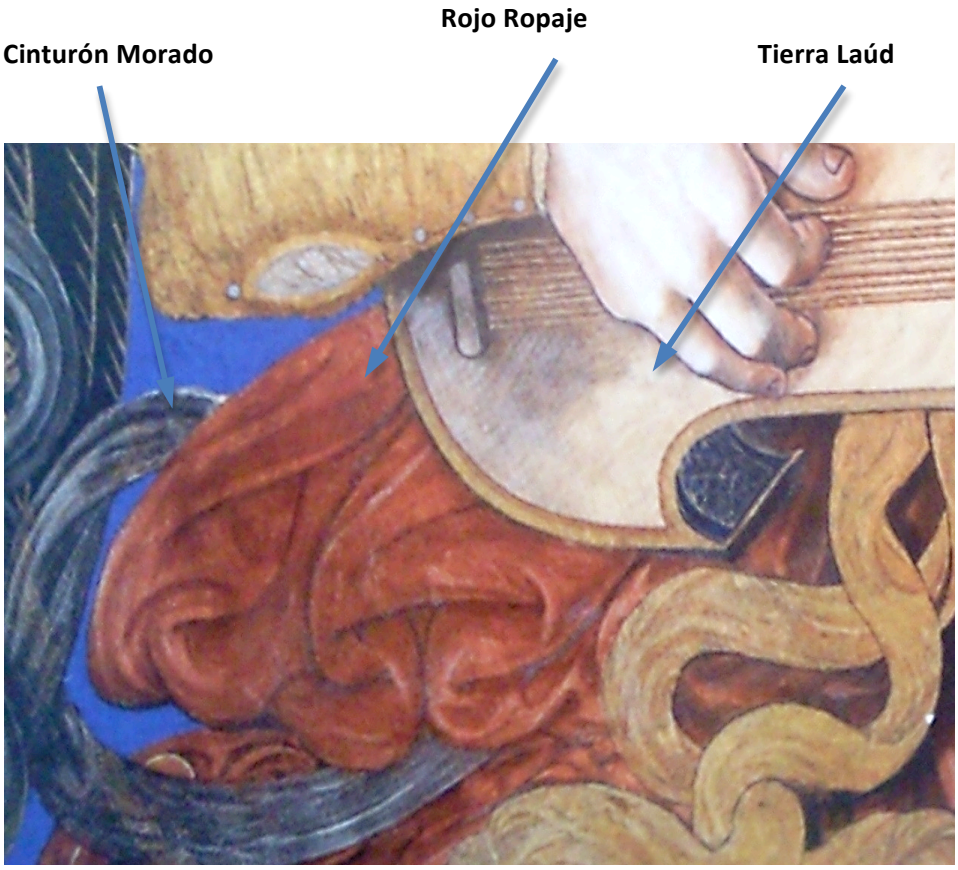

Figura 7.2.6 Fotografía ángeles músicos detalle laúd.

Las mediciones que se han realizado para conocer y poder estudiar los efectos de la luz natural y artificial sobre los frescos son las siguientes:

1. Reflectividad relativa en los colores mencionados de las obras renacentistas.

2. Irradiancia absoluta de la luz solar que entra a la cúpula del ábside por el tope de las ventanas ojivales a través de los nuevos vitrales instalados en ellas.

3. Emisiones de las luces LED instaladas en el interior del ábside.

Las mediciones se han realizado con los espectrómetros USB2000 y USB4000. Estos instrumentos cubren el rango de longitudes de onda de interés en este trabajo: UV-B (280-320 nm) y UV-A (320-400 nm). Se ha utilizado con fibra óptica apta para el rango de hasta 400 nm, con un diámetro de 0,4 mm en las mediciones puntuales. Para las medidas ambientales se ha utilizado un colector con corrección de coseno que recoge información en un ángulo de 180°. En otras ocasiones se midió sin fibra ni colector de coseno, con una superficie de 0,12 cm^2, utilizado como limitador de la energía que entra al espectrómetro el "slit" o ranura instalado en el aparato por delante del detector. El calibrado de la longitud de onda se ha realizado con la lámpara HG-1 (Mercurio y Argón, producida por Ocean Optics) en el rango de 253 a 922 nm que cubre ampliamente los límites de nuestro estudio (280-400 nm). Las mediciones de reflectancia se han realizado con fibra óptica de las mismas características que la anterior pero co-axil de modo que la fuente de luz (PX-2 de Xenón producida por Ocean Optics), cuyos pulsos se regulan desde el ordenador y llegan al objeto de estudio a través de seis fibras que rodean a una séptima fibra central. Esta última se conecta con el espectrómetro USB2000 y transmite la luz reflejada por el objeto de estudio.

Figura 7.2.7 Fotografía de la medición en el vitral de la ojiva.

Resultados

Se han integrado algunos resultados de esta aplicación en un cuadro que reúne la reflectividad relativa al blanco de Munsell de algunos colores de la paleta de San Leocadio y Pagano (ver Fig. 7.2.8).

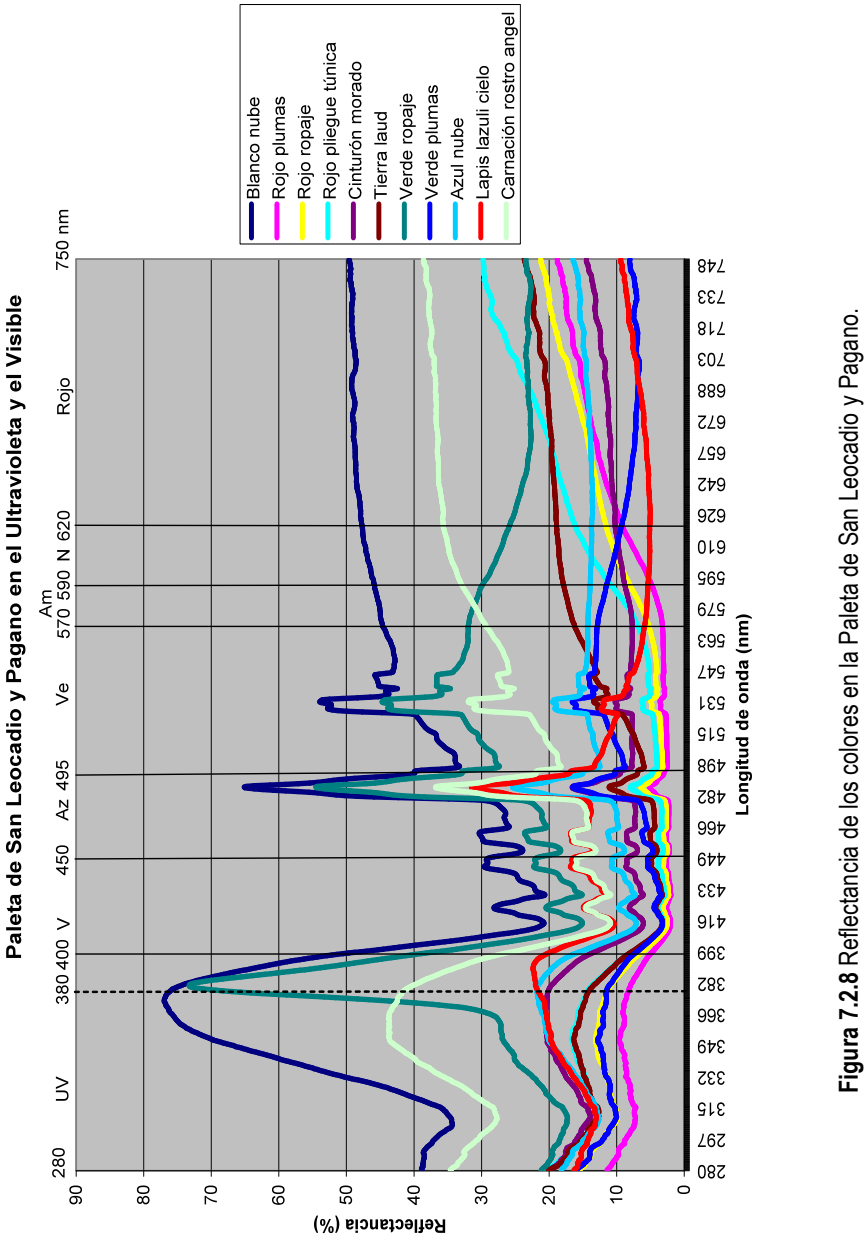

Figura 7.2.8 Reflectancia de los colores en la Paleta de San Leocadio y Pagano.

Millán González et al. (2006), resumen los resultados de sus estudios analíticos de los Frescos realizados en una tabla que, en parte, sirve de referencia a nuestro trabajo.

Color	Localización	Pigmento / Carga
Azul	Cielo, Alas de Ángeles	Azurita, Lapislázuli
Rojo	Ropajes y Cenefas	Tierra Roja, Bermellón
Verde	Ropajes, Alas de Ángeles	Tierra Verde, Malaquita, resina cúprica
Blanco	Ropajes, Enlucidos o Intonaco	Calcita, Blanco de Plomo
Carnación	Rostros, Manos	Calcita, Negro Carbón, Tierras (ocres, rojas, verdes)

Tabla 7.2.1 Los colores de los Frescos según Millán González et al. (2006)

Así, los datos para cada color que se han medido en este trabajo se reúnen en la figura 7.2.8, "La Paleta de San Leocadio y Pagano" que tratados por análisis de agrupamiento nos ha derivado al siguiente dendrograma.

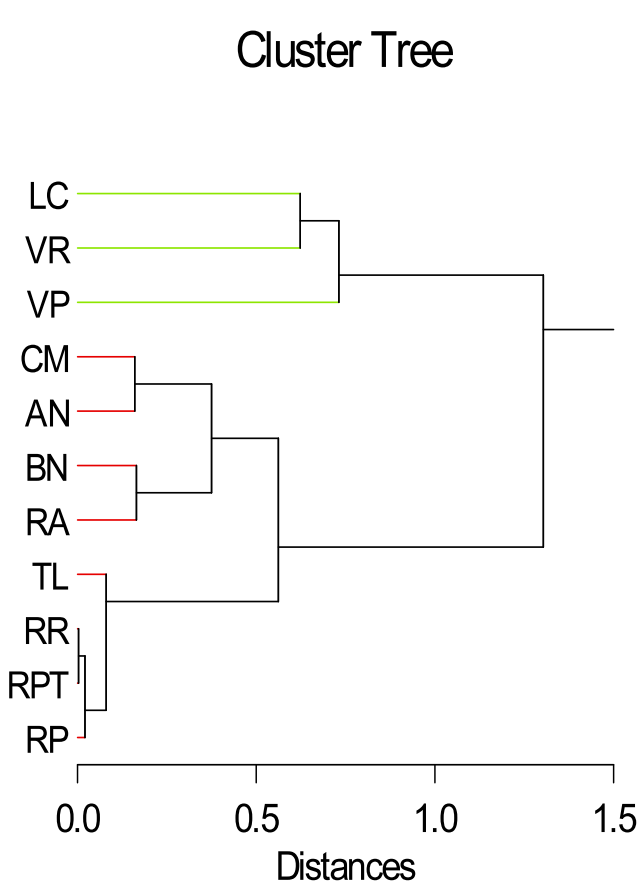

Figura 7.2.9 Grupos de colores formados por su similitud espectroscópica.

En la figura 7.2.9, el primer grupo reúne a LC (Azul cielo), VR (Verde Ropaje) y VP (Verde Pluma), es decir, los colores compuestos con Lazurita, Lapislázuli, tierra verde, malaquita y resina cúprica (tabla 7.2.1). El segundo grupo reúne a CM (Cinturón Morado), AN (Azul Nube), BN (Blanco Nube) y RA (Carnación Rostro del Ángel), colores que mezclan tierras con minerales como lazurita, calcita, negro carbón y blanco de plomo (tabla 7.2.1). El tercer grupo (más relacionado con el segundo como se ve en el dendrograma, reúne a TL (Tierra Laud), RR (Rojo Ropaje), RPT (Rojo del Pliegue de la túnica) y RP (Rojo Pluma), es decir, todos colores basados en tierras (tabla 7.2.1).

Puede verse en el gráfico de la figura 7.2.8 que los colores BN, CM, AN y RA difieren en la magnitud de la reflección pero son muy similares. LC, VR y VP tienen principalmente diferencias de magnitud. El mismo comentario cabe para TL, RR, RPT y RP. En suma, los grupos (Fig.7.2.9) reúnen colores de características espectrales similares debidas a su composición. En un futuro trabajo analizaremos las secciones delgadas analizadas por Millán González et al. (2006), para complementar la base de datos con información sobre las capas de materiales en sección en contraste con la reflectividad de la superficie de los Frescos.

Espectroscopía de la restauración del color

Esta es otra posible aplicación de la espectroscopía que se ha desarrollado en esta Tesis. En efecto, los restauradores debieron rellenar sitios dañados cuando los constructores de la cúpula barroca intentaron picar los Frescos y preparar colores para restaurar las partes dañadas de la pintura. La reflectividad relativa del espectro electromagnético muestra que los restauradores se acercaron a los colores pintados por los artistas renacentistas. En la figura 7.2.10 se compara la reflectividad % en el rango del UV de los colores rojo y verde de las obras (original) y los colores utilizados por los restauradores (rigatino).

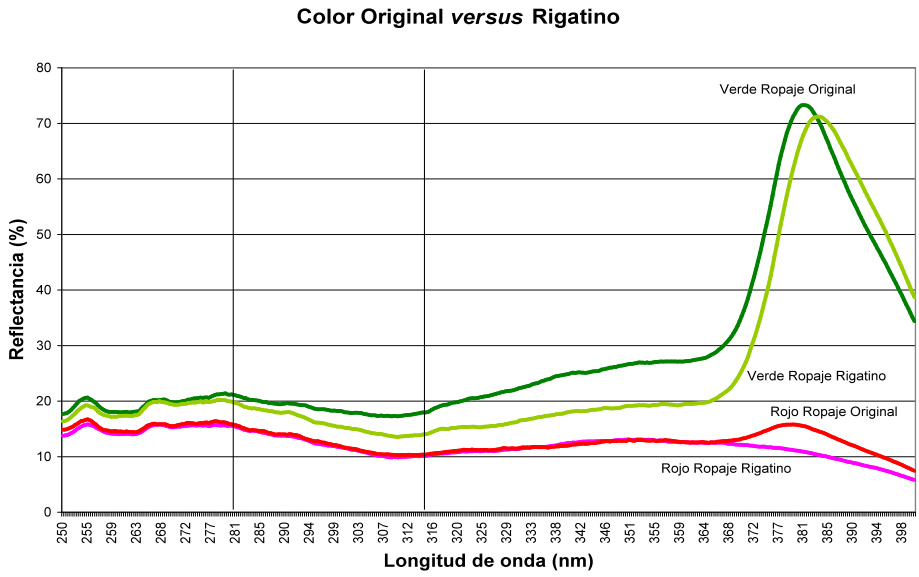

Figura 7.2.10 Comparación de la reflectividad % en la región del UV.

Medición de la Radiación Electromagnética que llega a los Frescos

La radiación electromagnética solar en la Catedral ha sido medida en el exterior y en el interior a través de los vitrales para saber cuanto filtran los mismos. Se ha medido la Irradiancia solar en el UV en el exterior de la Catedral y la cantidad de irradiancia que llega a los frescos a través de los vitrales para saber cuánto filtran los mismos (Figura 7.2.11)

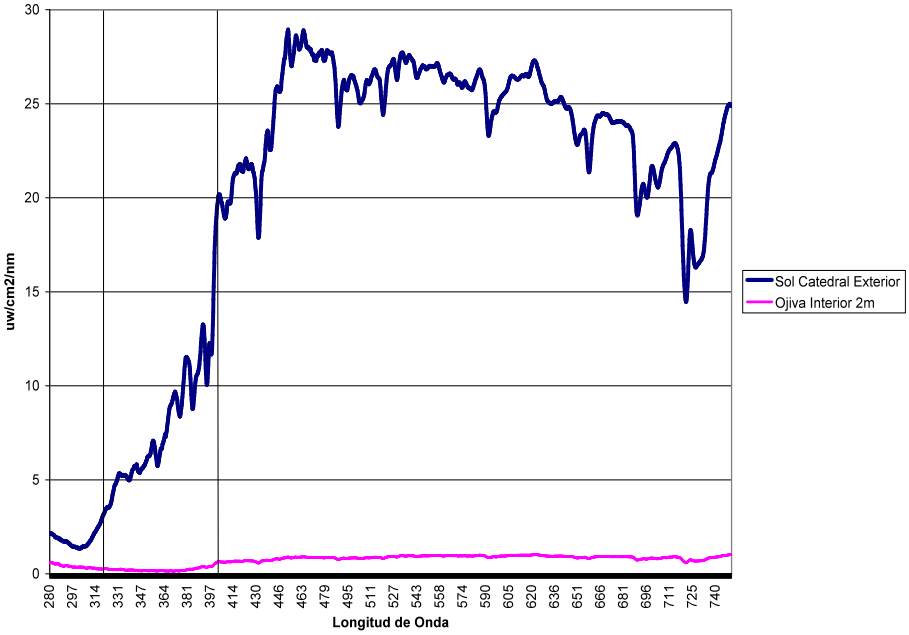

Figura 7.2.11 Irradiancia solar en el exterior y en el interior de la Catedral.

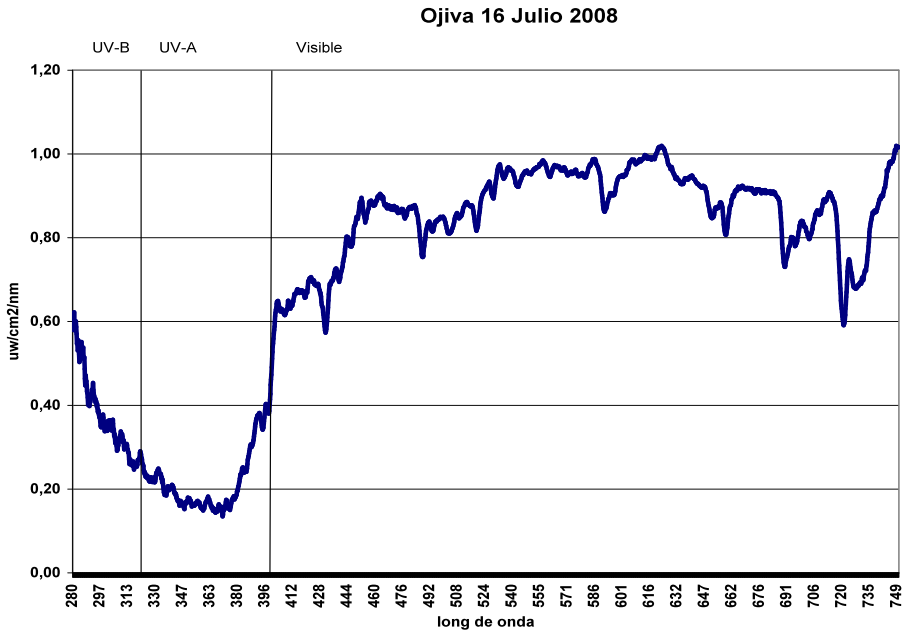

Figura 7.2.12 Detalle de la radiación solar que pasa por el vitral de la ojiva.

La ampliación de la curva de irradiancia que se ha medido en el interior de la Catedral muestra con más detalle la irradiancia medida cerca de la Ojiva (Fig. 7.2.12). Como se puede apreciar la irradiancia UV-B es inferior a 0,70 $\mu W/cm^2/nm$ y la UV-A es de 0,40 $\mu W/cm^2/nm$ en el límite con la región visible del espectro (400 nm). Estos datos servirán de base para futuras investigaciones que podrán predecir el deterioro que sufrirán los pigmentos de los frescos cuando se haya establecido qué daños produce un flujo dado de radiación UV por unidad de tiempo de exposición en los materiales usados en los Frescos.

La iluminación con LED (Light Emitting Diodes)

Por último, se ha medido la irradiancia en el UV de las lamparillas LED que iluminan los frescos mientras la Catedral permanece abierta y se ha incluido una comparativa respecto a la opción del uso de halógenos, con y sin filtros.

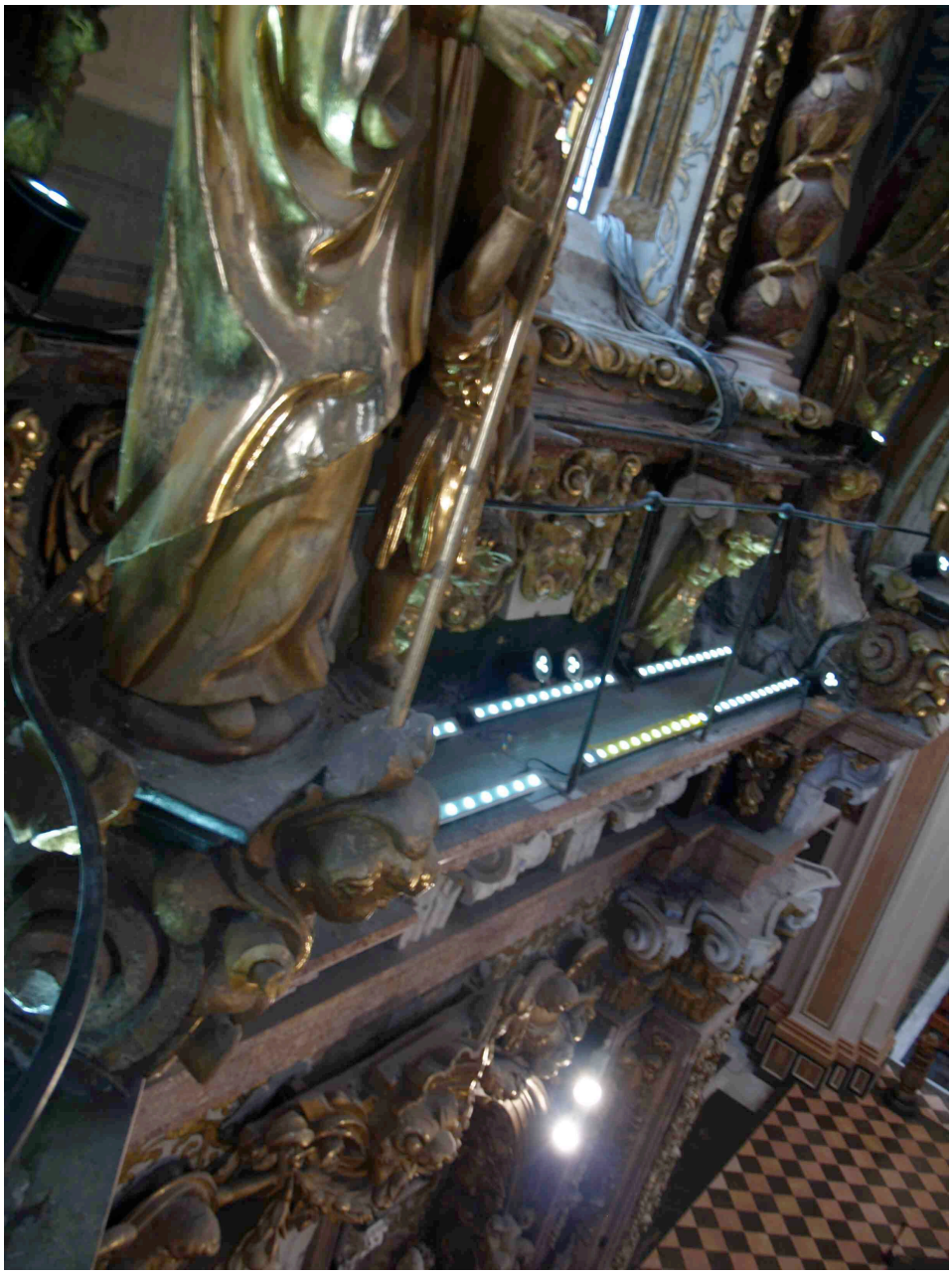

Figura 7.2.13 Fotografía 1 de los LED instalados en la catedral.

Figura 7.2.14 Fotografía 2 de los LED instalados en la catedral.

Figura 7.2.15 Fotografía 3 de los LED instalados en la catedral.

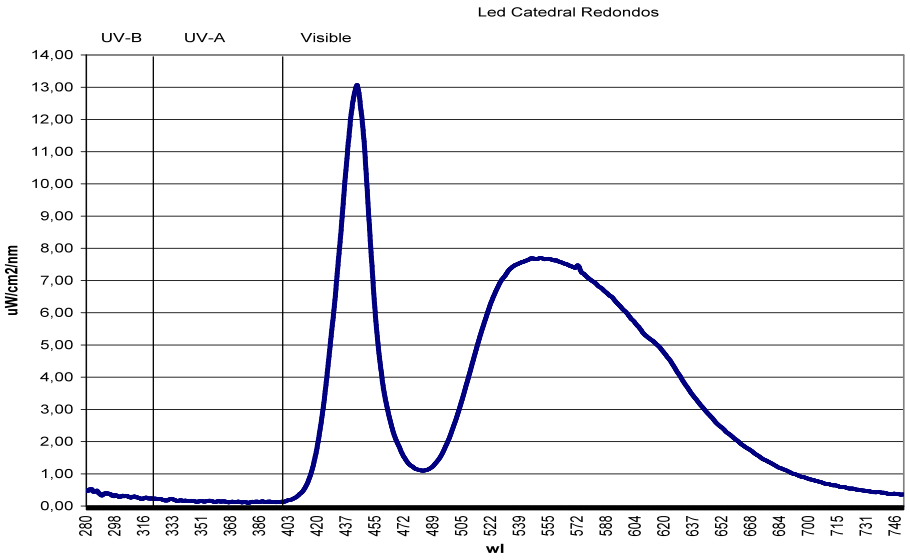

Figura 7.2.16 Emisiones de las lamparillas LED.

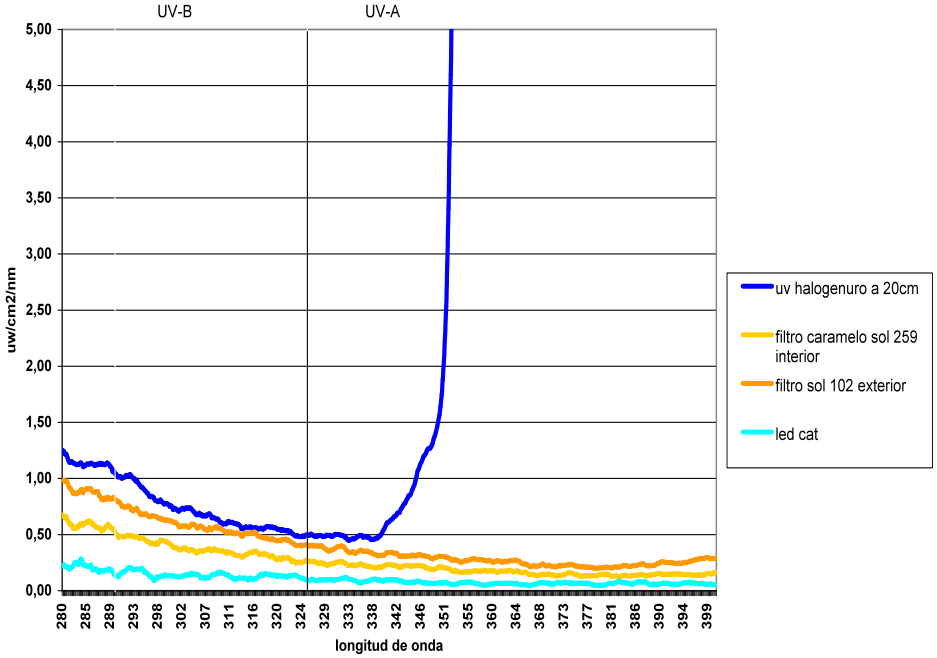

Figura 7.2.17 LEDs y halógenos en el Reconditorio de la Catedral

En este gráfico podemos apreciar que las lamparillas LED emiten menos irradiancia nociva hacia la región con más energía de la UV llegando a un pico máximo de 0,30 uW/cm2/nm a los 280 nm. Las emisiones de las lamparillas de halógenos, sin y con filtros SOL102 interior y SOL 102 exterior, son mayores en todas las longitudes de onda peligrosas que las emisiones de las LED.

La figura 7.2.18 muestra los espectros típicos de filtros que bloquean la irradiancia electromagnética sólo en algunas longitudes de onda. Puede verse que en la bandas de 280; 282; 284; 287,5, 288,5; 290-293; 294-298,5; 301; 302; 303; 305; 307; 308; 309; 312; 313,5; 315; 316; 317-318 y 318,5-320 nm hay señal discernible, de 0,37 hasta 2,75 µw/cm^2/nm.

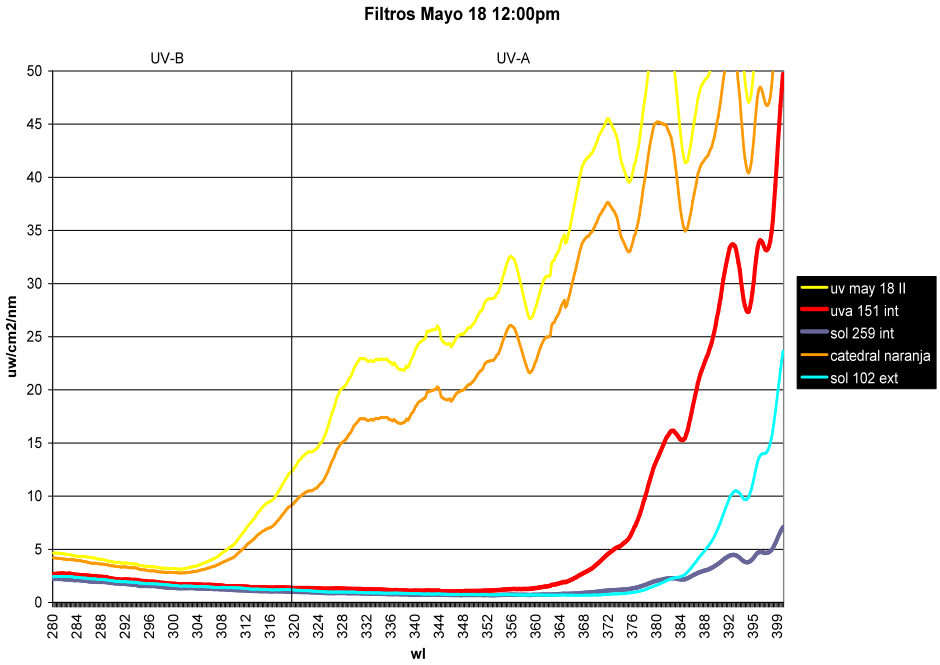

Figura 7.2.18 Gráfica de la atenuación de la irradiancia con diferentes filtros.

En las ventanas de la Catedral que dan a los Frescos, se registró UV-B en una curva descendente con un pico máximo de 3 µw/cm^2/nm, y a un mínimo de 1,20 µw/cm^2/nm. Ante la evidente llegada de radiación solar nociva a las pinturas se instalaron filtros de poliéster de 46 µm de espesor (Sol102, interior) que filtran la radiación solar UV reduciendo la entrada a 0,60 µw/cm^2/nm y con ello las probabilidades de daño por exposición prolongada. Las luces LED presentaron un pico máximo de 5,00 µw/cm^2/nm y un mínimo de 0,25 µw/cm^2/nm a corta distancia, pero como la intensidad disminuye con el cuadrado de la distancia, consideramos que el riesgo por esta fuente es menor.

Figura 7.2.19 Fotografía de la radiación solar que incide en los frescos.

Conclusiones a este trabajo

Se ha creado una base de datos de la reflectividad relativa de varios colores de los Frescos que servirá de referencia para futuras mediciones y permitirá una evaluación detallada de los cambios sufridos por los colores en el rango de 250 a 850 nm con una resolución espectral media de 0,34 nm. Se ha propuesto un estudio espectroscópico de las secciones en micromuestras que servirá para ampliar el rango de aplicaciones no-invasivas sobre áreas que hasta el presente son exclusivas de las técnicas invasivas. Se ha evaluado la precisión con que los restauradores reprodujeron los colores originales. Asimismo, se estudió la irradiancia solar fuera y dentro de la Catedral y se evaluaron los posibles riesgos, la necesidad de usar filtros. Finalmente, se mostró la conveniencia de iluminar con lamparillas LED por su baja emisión de radiación UV.

La multiplicidad de estudios espectroscópicos que se ha efectuado en la Catedral es sólo una prueba del valor de esta técnica no invasiva para la conservación preventiva del Patrimonio Cultural.

7.3 LA CASA DE ARIADNA, EN POMPEYA

Las obras de arte mural de la Casa de Ariadna en Pompeya están expuestas cada día a la luz del sol. Considerando los posibles daños de la radiación electromagnética a la pintura, se han realizado mediciones de irradiancia solar y de ésta a través de los filtros que se han instalado en las distintas salas. Estos filtros son parte de una intervención de los años 70; son filtros de policarbonato en las distintas salas de la casa, particularmente en las que albergan pinturas al fresco.

Figura 7.3.1 La Casa de Ariadna en Pompeya con el filtro de policarbonato.

En la figura 7.3.1. podemos ver el filtro de policarbonato que sólo cubre en parte el fresco que se intenta proteger de la radiación solar y también en parte de la lluvia. Las mediciones realizadas por F. García Diego muestran la formación de un microclima debajo del techo con propiedades potencialmente dañinas para la pintura.

Estos filtros también cumplen la función de techo evitando, por ejemplo, la erosión por lluvia. La desventaja de los mismos es que hay zonas en las que independientemente de su colocación, no cubren por completo las obras expuestas, recibiendo la influencia del sol directo además de haber perdido sus propiedades de filtrado de la radiación ultravioleta y transparencia a la luz visible.

Figura 7.3.2 Medición de la irradiancia solar absoluta que incide sobre las pinturas al mediodía. El instrumento utilizado es un espectro-radiómetro CCD regulado para medir irradiancia en el rango de 280 a 750 nm.

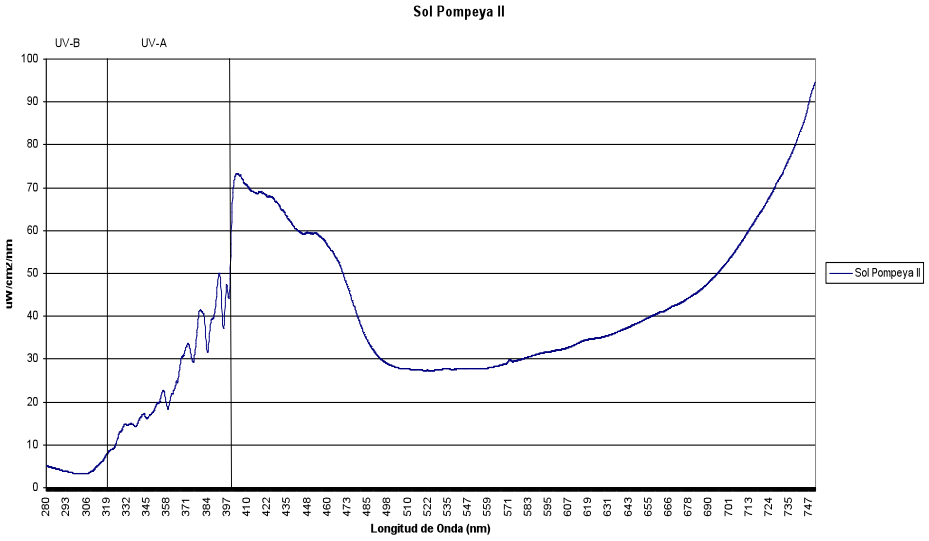

Figura 7.3.3 Irradiancia solar en el rango de 280 a 750 nm al mediodía en Pompeya.

A las 12:30 PM se registraron 6 µW/cm^2/nm Ultravioleta B a 280nm y 9 µW/cm^2/nm a 319 nm. En la banda del UV-A se registraron 10 µW/cm^2/nm a 322nm y 48 µW/cm^2/nm a 45 nm. Estos datos indicaron la necesidad de colocar un filtro solar para preservar las pinturas.

A continuación se analizó la efectividad de los filtros instalados, y de otros filtros que podrían utilizarse para la protección de las pinturas.

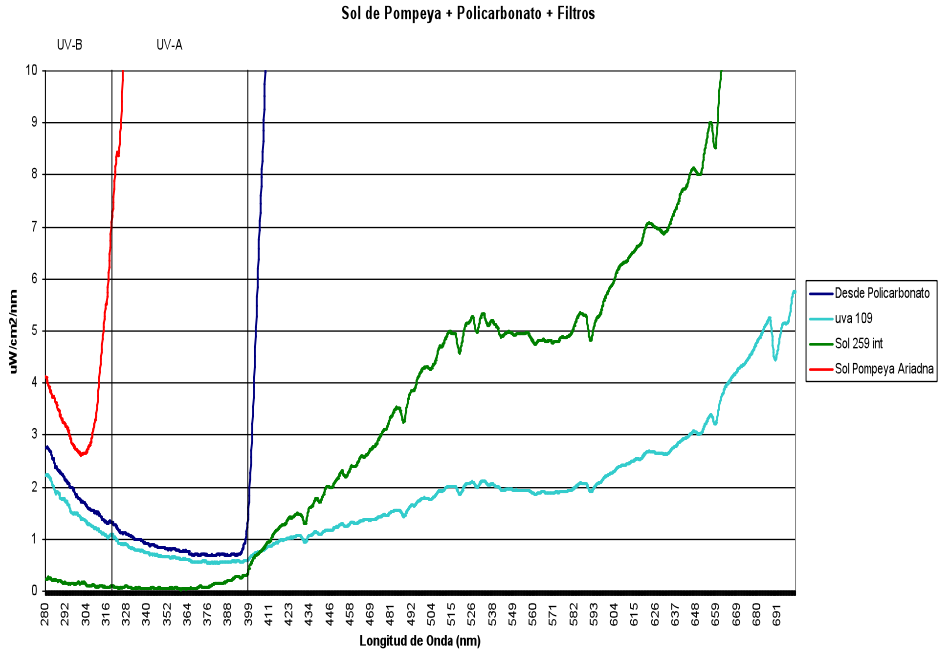

Figura 7.3.4 Efectividad de los filtros de policarbonato y poliéster (Sol102 e UVA 109) comparados con la irradiancia solar.

Todos los filtros son efectivos pero el Sol102 tiene las mejores propiedades en las bandas medidas de ultravioleta (280-400 nm) mientras que sustrae menos luz visible (400-700 nm).

Como se puede observar, el policarbonato absorbe o refleja gran parte de la radiación ultravioleta, pero esta misma se reduce aun más cuando agregamos un filtro extra al experimento.

Figura 7.3.5 Fotografía en la casa de Ariadna en Pompeya.

Los datos generados en este trabajo muestran que una cantidad considerable de radiación solar llega a los frescos de las paredes de la Casa de Ariadna. La reducción de la radiación solar producida por los filtros, especialmente los de poliéster parece conveniente para proteger los frescos de la acción destructora de la radiación solar ultravioleta. Será necesario hacer nuevos cálculos para emplazarlos de modo que cubran las obras completamente en los momentos de mayor radiación. Por otra parte, los estudios microclimáticas realizados por colegas de nuestro grupo muestran que el uso de filtros no debe obstaculizar la circulación de aire junto a las obras. Será necesario hacer un estudio integral de todos los factores capaces de producir daño y generar una solución que provea una protección efectiva de estas importantes obras del patrimonio cultural de la humanidad.

7. 4 ILUMINACIÓN EN EL MUSÉE DES ARTS DÉCORATIFS DE PARÍS, FRANCIA.

Mediciones

Enviado por el IVCR a París en 2007 el autor tuvo oportunidad de medir distintos tipos de iluminación artificial instalados en el Musée des Arts Décoratifs. Las luces artificiales que se utilizan en el Musée son halógenas dicroicas para las luces puntuales ("Spotlights") y luces fluorescentes para "bañar" las obras expuestas. Las halógeneas tienen filtros de vidrio y los tubos fluorescentes están cubiertos por fundas tubulares de OP3 (un acrilato). Se considera que los filtros de cada una de estas fuentes absorben gran parte de la radiación Ultravioleta. Nuestro trabajo consistió en verificar esas propiedades en el ambiente del Musée.

A continuación se muestran dos fotografías de objetos artísticos presentes en el Musée des Arts Décoratifs con la iluminación que reciben, seguidos por sus gráficos correspondientes de los espectros de irradiancia. Así, se incluyen ejemplos concretos de luces fluorescentes y luces dicroicas halógenas.

Figura 7.4.1 Fotografía de luces fluorescentes.

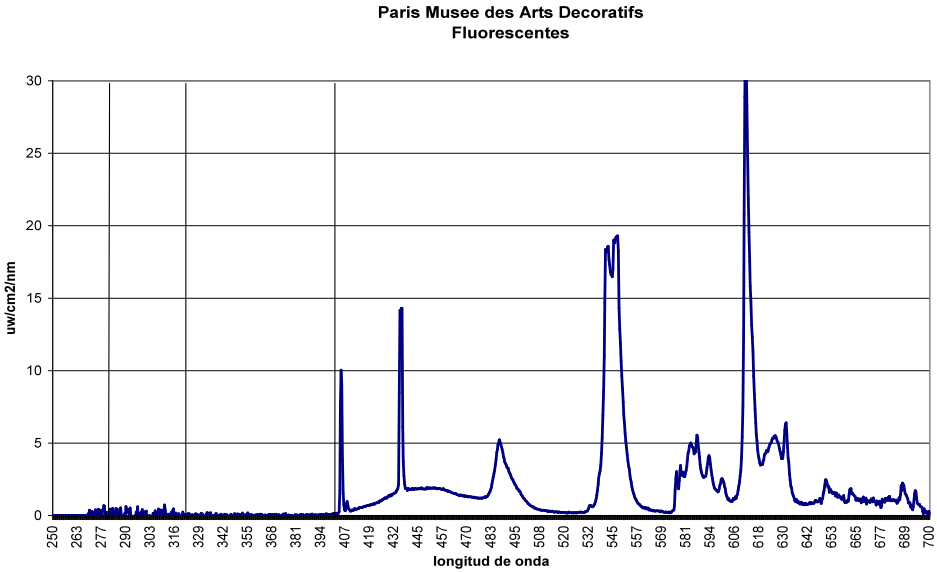

Figura 7.4.2 Espectro de la luz fluorescente (ver Fig. 7.4.1).

Figura 7.4.3 Fotografía de la Diagonal Libensky.

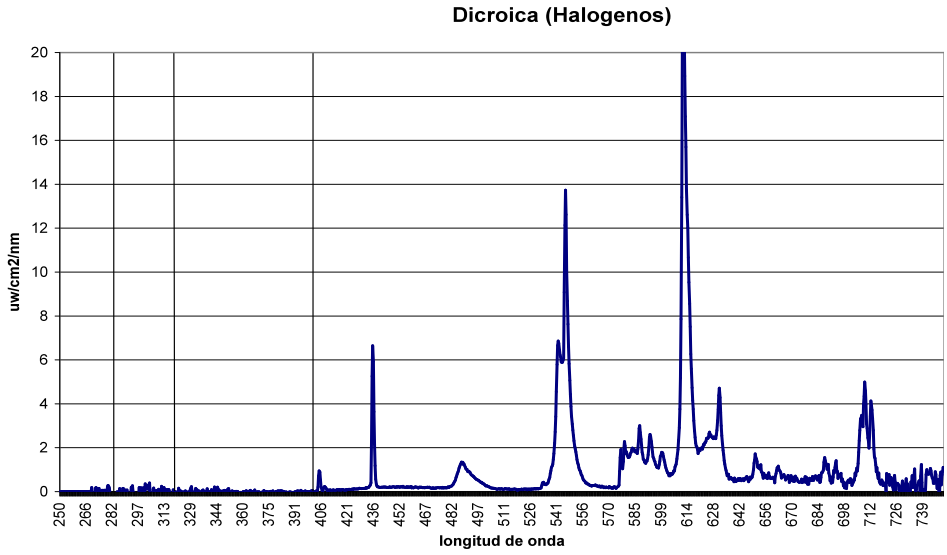

Figura 7.4.4 Emisión de las luces dicroicas halógenas para iluminar la Diagonal Libensky.

Las mediciones realizadas mostraron que la cantidad de radiación ultravioleta en el rango de 250 a 400 nm es menor de 1 $\mu W*cm^{-2}*nm^{-1}$ en las luces fluorescentes y menor de 0,37 $\mu W*cm^{-2}*nm^{-1}$ en las halógenas dicroicas.

Tanto en la luz natural que entra por la ventana como en la iluminación artificial usada en las obras, la radiación UV no llega al valor de 1 uw/cm2/nm.

En la iluminación de las obras expuestas en el Musée des Arts Décoratifs, la radiación ultravioleta está controlada, en ningún caso llega a 1 $uw/cm^2/nm$, lo que reduce considerablemente el deterioro causado por la radiación electromagnética UV a los materiales artísticos expuestos, comparado con el daño que provocaría la radiación solar normal en el mismo rango.

La espectroscopía de alta resolución utilizada en este trabajo verifica que las condiciones de iluminación del Musée des Arts Décoratifs de París satisfacen los requerimientos de una mínima emisión de radiación ultravioleta en el rango estudiado. Después de visitar este Museo, la sensación que queda es que las obras reciben la cantidad exacta de luz necesaria para que el espectador pueda apreciarlas sin que la iluminación sobrepase los límites de seguridad ni presente las obras en un ambiente sombrío. Esta iluminación no sólo defiende de daños mayores a las obras expuestas en el Musée des Arts Décoratifs sino también a los ojos de los espectadores.

7.5 ILUMINACIÓN DEL DEPÓSITO DE LA COLECCIÓN DIOR-GALIANO EN RICHELIEU, FRANCIA

Luego de Diseñar la ropa y de exponerla en las pasarelas de moda, la firma Dior-Galiano almacena sus colecciones en un pueblo al sur de Paris llamado Richelieu. Allí las piezas son meticulosamente lavadas para luego ser guardadas en unas fundas de poliéster como se puede apreciar en la Fig. V.1 y almacenadas con fotografías de los vestidos, trajes, accesorios y demás partes de la indumentaria. El almacén cuenta con un sistema de calefacción y aire acondicionado que permanece encendido todo el año para mantener la temperatura a 18º C.

En 2007 el autor fue enviado por el IVC+R a Francia a realizar mediciones en el depósito de la Colección de Christian Dior y John Galiano en Richelieu. La iluminación se realiza con luz fluorescente en este gran depósito, donde los modelos de ropa son guardados y a veces mostrados.

Cada modelo es guardado en una funda individual y colgado. La figura 7.5.1 muestra las bolsas a lo largo de un corredor, en cuyo techo se observan los tubos de luz fluorescente utilizados. La figura 7.5.2 muestra uno de los vestidos de la colección fuera de la funda en que se los guarda, listo para una demostración.

Figura 7.5.1 Las bolsas conteniendo los modelos de ropa colgados.

Figura 7.5.2 Uno de los vestidos fuera de la funda en que se los guarda.

Figura 7.5.3 Fotografía con cámara regulada para la luz del día.

La figura 7.5.3 corresponde a la fotografía tomada con la cámara regulada para luz de día, esta nos da una idea de la pequeña cantidad de radiación electromagnética que llega a las bolsas que contienen los modelos, tomando como referencia la luz natural.

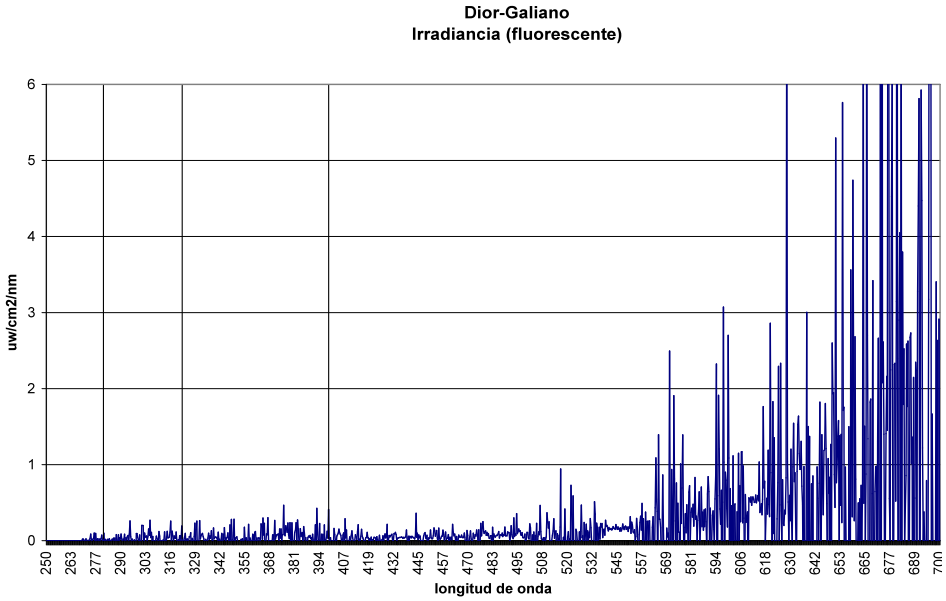

Figura 7.5.4 Espectro de la luz fluorescente utilizada en el depósito.

En este caso (Fig. 7.5.4) se reguló el espectrómetro para mediciones instantáneas de 100 ms, de modo de capturar la variación de la luz en el rango estudiado e identificar alguna zona potencialmente nociva.

Los valores medidos en la banda ultravioleta (250-400 nm) se hallan por debajo de 0,37 $\mu W/cm^2/nm$ y en la región visible los valores medios no sobrepasan los 4 $\mu W/cm^2/nm$. Estos valores representan riesgos muy pequeños para la ropa almacenada en el depósito.

La iluminación empleada en el Deposito Dior Galiano de Richelieu, Francia, no parece exponer los modelos allí almacenados a ningún riesgo de daño por radiación electromagnética.

8

BIBLIOGRAFIA

LIBROS

ADAMSON, E. and GAST, A.W. 1997, Physical Chemistry of Surfaces, 6th edi tion, Freeman, San Francisco. Web version 2009.

BARABÁSI, A-L., 2003, Linked. How Everything is Connected to Everything Else and What it Means for Business, Science and Everyday Life, A Plume Book, Penguin Group, New York, 294 p.

BARLOW, H.B. and MOLLON, J.D., 1982, The Senses. ISBN 0521244749.

BLACKBURN, J., 1970, Spectral Analysis: Methods and Techniques, Marcel Dekker, Inc., New York, London.

CAMPBELL, N.A., RICE, J.B., 2005, Biology, 7th Edition, Pearson Benjamin Cummings, San Francisco, ISBN 0-8053-7171-0.

D'ANTONI, H.L., 2008, Arqueoecología Sistémica y Caótica. Textos Universitarios 41, *Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC)*, Madrid, 2008, 278 p.

GREEN, R.H., 1979, Sampling design and statistical methods for environmental biologists, John Wiley and Sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto.

HUNT, R. W., 1998, Measuring Colour (3rd edition). Fountain Press, England. ISBN 0-86343-387-1.

LALLI, C., CAGNINI, A., GALEOTTI, M., LANTERNA, G., 2006, Primeros resultados analíticos sobre la técnica de ejecución y sobre el estado de conservación de las pinturas renacentistas de la Catedral de Valencia. Pag. 326-336. En M.C. Pérez García (editora) Los Ángeles Músicos de la Catedral de Valencia. Estudios Previos. *Generalitat Valenciana, Consellería de Cultura i Esport, Institut Valenciá de Conservació I Restauració de Bens Culturals*.

LORENZ, E.N., 1995, The essence of chaos, University of Washington Press, Seattle, 227 p.

LUKE, J.T., 1996. The Munsell Color System. A Language for Color. Fairchild Publications, New York.

MCQUARRIE, D., 1983, Quantum Chemistry, University Science Books, Mill Valley, California.

MILLÁN GONZÁLEZ, M.C., CURIEL ESPARZA, J., RIBELLES ALBORS, I., PÉREZ MIRALLES, J., 2006, Primeros Estudios Analíticos. Pag. 285-292. En Pérez García M.C. (editora) Los Ángeles Músicos de la Catedral de Valencia. Estudios Previos. *Generalitat Valenciana, Consellería de Cultura i Esport, Institut Valenciá de Conservació I Restauració de Bens Culturals*.

MOSS, R.A., PLATZ, M.S. and JONES JR., M. (eds.), 2004, Reactive Intermediate Chemistry. John Wiley & Sons, Inc. ISBN 0-471-23324-2.

MUNSELL, A.H., 1971. A Color Notation, Introduction, Royal B, Farnum, Munsell Color Company, New Windsor, New York. (1905, 1946, 1971).

NICOLIS, G. and PRIGOGINE, I., 1989, Exploring Complexity, W.H. Freeman and Co. New York, 313 p.

PÉREZ MIRALLES, J., 2006, Aproximación inicial con reflectografía infrarroja de las pinturas renacentistas de la Catedral de Valencia. Pag. 281-284. En M.C. Pérez García (editora) Los Ángeles Músicos de la Catedral de Valencia. Estudios Previos. *Generalitat Valenciana, Consellería de Cultura i Esport, Institut Valenciá de Conservació I Restauració de Bens Culturals*.

PRIGOGINE, I., 1997, The End of Certainty. Time, Chaos, and the New Laws of Nature, The Free Press, New York, London, Toronto, Sydney, 228 p.

RAVEN, P.H., RAY, F., EICHHORN, S.E., 2005, Biology of Plants, 7th Edition, W.H. Freeman and Co. Publishers, New York, ISBN 0-7167-1007-2

ROTH, Heinz D., 2000, Organic Radical Ions, Rutgers, NJSU.

RUSSELL, S. and NORVIG, P., 2003, Artificial Intelligence. A modern Approach (Second Edition), Prentice Hall Series in Artificial Intelligence, New Jersey, 1081 p.

STEWART, I., 1992, Does God Play Dice? The Mathematics of Chaos, Blackwell, Cambridge, Massachusetts and Oxford, U.K., 348 p.

TEVINI, M., 1993, UV-B Radiation and Ozone Depletion, Effects on Humans, Animals, Plants, Microorganisms, and Materials. Lewis Publishers, Boca Raton, Ann Arbor, London Tokyo.

VAILLANT CALLOT, M. y SANCHIS BARGUES, M.C., 2006, Seguimiento científico documentado y memoria medioambiental. Pag. 313-323. En M.C. Pérez García (editora) Los Ángeles Músicos de la Catedral de Valencia. Estu-

dios Previos. *Generalitat Valenciana, Consellería de Cultura i Esport, Institut Valenciá de Conservació I Restauració de Bens Culturals*.

WALDROP, M.M., 1992, Complexity. The emerging science ant the edge of order and chaos, Simon and Schuster Paperbacks, New York, London, Toronto, Sydney, 380 p.

WALKER, M., 1963, The Nature of Scientific Thought, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey.

WILLIAMS, G.P., 1997, Chaos Theory Tamed, Joseph Henry Press, Washington D.C., 499 p.

REVISTAS

American Chemistry Council. 2007. Chemistry of Lapis Lazuli. *ACC-On Line*.

BACCI, M., PICOLLO, M., TRUMPY, G., TSUKADA, M., KUNZELMAN, D., 2007, Non-invasive identification of white pigments on 20th century oil paintings using fiber optic reflectance spectroscopy, *Journal of the American Institute for Conservation*, 46, 27-37.

BRINK, O.F. van den, EIJKEL, G.B., and BOON, J.J., 2000, Dosimetry of the Paintings: Determination of the Degree of Chemical Change in Museum-exposed test paintings by mass spectrometry, *Thermochemica Acta* 365 (1-2), 1-23. doi:10.1016/50040-6031(00)00609-2.

BOYD, R., GASPER, P., and TROUT, J.D., 1999, The Philosophy of Science, The MIT Press, Cambridge Massachussets, 800 p. ISBN 0-262-52156-3

EINSTEIN, A., 1905, Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuritischen Gesichtspunkt, *Annalen der Physik*, 132-148.

FAIRMAN H.S., BRILL M.H., HEMMENDINGER H., February 1997, How the CIE 1931 Color-Matching Functions Were Derived from the Wright–Guild Data, *Color Research and Application* 22 (1): 11–23. doi:10.1002/(SICI)1520-6378(199702)22:1<11::AID-COL4>3.0.CO;2-7.

FAIRMAN H.S., BRILL M.H., HEMMENDINGER H., August 1998, Erratum: How the CIE 1931 Color-Matching Functions Were Derived from the Wright–Guild Data, *Color Research and Application* 23 (4): 259. doi:10.1002/(SICI)1520-6378(199808)23:4<259::AID-COL18>3.0.CO;2-7.

FRÖHLICH, C., 2004, Solar Irradiance Variability, en Solar Variability and Its Effects on Climate, Pap and Fox (editors), 97-110, AGU, Geophysical Monograph Series, Washington D.C.

GOLDSMITH, T.H., 1990, Optimization, Constraint and History in the Evolution of Eyes, *The Quarterly Review of Biology* 65 (3), 281. doi 10.1086/416840.

GRAHAM, A., and VINCENT, S., 2008, Thin-Film-Coating Nuances of UV Optics, *Photonics Spectra* 42 (2), 70-73.

GREGORY, S., CALHOUN, R.E.T.R., READ, E.L., TAE-KYU Ahn, MANC CARONAL, T.C., YUANG-CHUNG CHENG, BLACKENSHIP, R. and FLEMING, G.H., 2007, Evidence of wavelike -energy transfer though quantum coherence in photosynthetic systems, *Nature* 446, 782-786 (12 April 2007).

GUILD, John, 1931, The colorimetric properties of the spectrum. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* A230: 149–187.

KABBANI, R.M., 1997, Conservation. Collaboration between Art and Science, *The Chem. Educator* 2: 1-18.

KALICKI, A., PANCZYK, E., ROWINSKA, L., SARTOWSKA, B., WALIS, L., PYTEL, K., PYTEL, B., KOZIEL, A., DABKOWSKI, L., WIERZCHNICKA, M., STRZALKOWSKI, L. and OSTROWSKI, T., 2001, Neutron autoradiography: working-out method and application in investigations of test paintings, *Radiation Measurements* 34 (1-6), 567-569.

LEONA, M., CASADIO, F., BACCI, M. and PICOLLO, M., 2004, Identification of the Pre-Columbian Pigment Maya Blue on Works of Art by Noninvasive UV-VIS and Raman Spectroscopic Techniques, *Journal of the American Institute for Conservation,* 43 (1), 39-54.

LOON, A. van, and BOON J.J., 2004, Characterization of the deterioration of the bone black in the 17th Century Orangezaal paintings using electron microscopic and microspectrometric imaging techniques, *Spectrochemica Acta*, Part B: Atomic Spectroscopy 59 (10-11), 1601-1609. doi:10.1016/ j.sab.2004.03.021.

MACDONALD, A.M. and WYETT P., 2006, On the use of photobleaching to reduce background fluorescence in Raman spectroscopy to improve the reliability of pigment identification on painted textiles, *Journal of Raman Spectroscopy* 37, doi: 10.1002/jrs 1550, John Wiley Interscience.

MATTA, J.L., RAMOS, J.M., ARMSTRONG, R.A., D'ANTONI, H., 2005 Environmental UVA and UVB Threshold Doses for Apoptosis and Necrosis in Human Fibroblasts. Photochemistry and photobiology 81, 563-8. Hay versión española actualizada en Acta Bioquímica Clínica Latinoamericana, 2006 40 (4), 553-60.

RUSSELL, F., 1997, The Evolution of the Eyes, in *Brain, Behaviour and Evolution* 50 (4): 253-259. doi 10 1159/00113339.

SPERANSKAYA, N.I., 1959, Determination of spectrum color co-ordinates for twenty seven normal observers, *Optics and Spectroscopy* 7: 424–428.

SPRING, M. and GROUT, R., 2002, An Analytical Study of the Process in Paintings, *The National Gallery Technical Bulletin*, 23 (1), 50-61.

STILES, Walter Stanley & BIRCH, Jennifer M., 1958, N.P.L. colour matching investigation: final report, *Optica Acta* 6: 1–26.

SMITH, Thomas, GUILD, John, 1931-32, The C.I.E. colorimetric standards and their use, *Transactions of the Optical Society* 33 (3): 73–134. doi:10.1088/ 1475-4878/33/3/301.

WRIGHT, William David, 1928, A re-determination of the trichromatic coefficients of the spectral colours, *Transactions of the Optical Society* 30: 141–164. doi:10.1088/1475-4878/30/4/301.

ACTAS DE CONGRESO

BACCI, M., BARONTI, S., CASINI, A., LOTTI, F., PICOLLO, M., CARAZZA, O., 1992, Non-destructive spectroscopic investigations on paintings using optical fibers, *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 267, 265-283.

BACCI, M., MAGRINI, D., PICOLLO, M., RADICATI, B., TRUMPY, G., TSUKADA, M., KUNZELMAN, D., 2006, Modern white pigments: their identification by means of non-invasive ultraviolet, visible and infrared fiber optic reflectance spectroscopy, *Congress on Modern Paints Uncovered*, London. *In press*.

CIE, 1926, *Commission Internationale de l'Eclairage, Proceedings, 1924*. Cambridge University Press, Cambridge.

4. TESIS Y TESINAS

D'ANTONI, P., 2009, La radiación ultravioleta sobre los Ángeles Músicos de la Catedral Metropolitana de Valencia, *Universidad Politécnica de Valencia, Departamento de Conservación y Restauración de Bienes Culturales*. Tesis para obtener el Diploma de Estudios Avanzados, Valencia, 34 páginas.