

CARACTERÍSTICAS DE LA PIEDRA QUE PERMITEN VALORAR LOS EFECTOS DE LA LIMPIEZA CON LÁSER

R. M. Esbert , C. M. Grossi, F. J. Alonso, J. Ordaz y A. Rojo

Departamento de Geología (Petrología y Geoquímica). Universidad de Oviedo.

Resumen

Se ha seleccionado un conjunto de piedras de edificación, utilizadas en el patrimonio arquitectónico español, de diferentes colores, características petrográficas (composición y textura) y características superficiales (rugosidad, granulometría y sistema poroso). En concreto se ha experimentado con tres calizas de color y textura diferentes, un mármol y un granito. Se ha aplicado la radiación directamente sobre la superficie de la piedra o sobre una pátina artificial de composición parecida a las presentadas por la piedra expuesta a la intemperie. Se ha medido el color antes y después de realizarse la limpieza y se ha observado, con microscopía electrónica de barrido, la morfología de la superficie rocosa. Finalmente se han establecido correlaciones entre: tipo de roca, cambios de color y cambios morfológicos. Como resultado final se resaltan las características de la piedra que deben tomarse en consideración para poder evaluar los efectos de la radiación láser utilizada en la limpieza de su superficie.

Introducción

La técnica láser ha venido utilizándose, en el ámbito de la conservación de la piedra, desde los años setenta. En la bibliografía se encuentran trabajos que hacen referencia a los parámetros de los sistemas láser, a los mecanismos que intervienen en la eliminación de la suciedad, así como a sus diferentes usos en restauración (e.g. Asmus *et al.*, 1976; Von Allen, 1987; Cooper *et al.*, 1992; Cooper y Larson, 1996; Cooper, 1998; Prieto y García, 1999). En Rodríguez-Navarro *et al.* (2002) se recoge la bibliografía más relevante, publicada hasta el momento, sobre la limpieza de materiales rocosos con técnicas láser.

El interés de la limpieza láser frente a otros métodos reside en que ofrece numerosas ventajas, entre las que caben destacar: a) se produce sin contacto directo con la piedra, lo que lo convierte en un método muy adecuado para superficies extremadamente frágiles o poco cohesionadas; b) la suciedad se elimina sin introducir materia ni generar productos secundarios, c) la limpieza se realiza de forma focalizada, sólo se limpia la parte en la que incide el haz fotónico, lo que resulta muy útil para trabajos que requieran gran precisión; d) su acción es selectiva puesto que es posible eliminar la suciedad sin afectar al material subyacente; e) puede registrarse de forma que el control sobre la misma resulte inmediato; f) tiene un gran campo de aplicación al utilizarse en la limpieza de materiales muy diversos.

Sin embargo, a pesar de las ventajas citadas hay ciertos aspectos relacionados con sus efectos sobre el soporte cuyas causas son poco conocidas y precisan de mayor estudio. Así, en materiales coloreados pueden producirse cambios de color; por ejemplo, los

colores rojizos debidos al hierro pueden variar hacia tonos verdosos a causa, probablemente, de la reducción del hierro. En materiales blancos que presentan plomo, la aplicación del láser tiende a oscurecerlos (Groux, 1999). Aparte de los efectos mencionados, la aplicación de energías láser no adecuadas (excesivamente altas), suelen acarrear cambios morfológicos no deseables en la superficie de la piedra, los cuales pueden condicionar su comportamiento futuro.

Entre las técnicas de análisis más habituales utilizadas para la caracterización de los materiales pétreos y que aportan datos de gran interés a la hora de estimar su respuesta a la limpieza con láser, cabe citar: la microscopía óptica, la microscopía electrónica de barrido con microanálisis EDX, la difracción de rayos X y la monitorización mediante LIBS. Asimismo, son de utilidad la porosimetría de inyección de mercurio, para determinar del tamaño de los poros y de la superficie específica, y los colorímetros para las mediciones del color.

Aplicación del láser a la limpieza de la piedra: parámetros instrumentales y condiciones experimentales

Las consideraciones que se realizan en esta comunicación son resultado de la experiencia obtenida utilizando un láser de cristal sólido de Nd-YAG, uno de los más utilizados en la actualidad en la limpieza de materiales pétreos. Se trata de un láser cuyo medio activo es un cristal de granate de itrio y aluminio dopado con neodimio, que emite pulsos de radiación IR de 420 mJ con una duración de cada pulso de 6 nanosegundos. El haz viene definido por los siguientes parámetros: Longitud de onda de la emisión, duración de la emisión, potencia o energía del haz, diámetro y divergencia. Las características técnicas del equipo utilizado han sido: Longitud de onda 1.064 nm (infrarrojo); duración del pulso 5-7 ns; frecuencia de disparo 0-20 Hz; energía 420 mJ y diámetro del haz 6 mm (colimado) y 2,5 mm (convergente).

Se ha experimentado con diferentes tipos de roca y distintas condiciones del aparato láser, aplicando la radiación directamente sobre la superficie de la piedra o sobre una pátina negra, fabricada en el laboratorio, para simular las pátinas que presenta la piedra sucia expuesta a la intemperie. Se ha trabajado sobre la superficie seca y humedecida. Las rocas seleccionadas, que han servido para establecer las conclusiones que se presentan en esta comunicación, son de distinta naturaleza en cuanto a su composición (química y mineral) y su textura, y representan algunos de los tipos petrográficos más utilizados en el patrimonio arquitectónico español: calizas de diferentes colores (Piedramuelle, Santa Pudía y Hontoria), mármoles (Blanco Macael) y granitos (Rosa Porriño).

Respecto al procedimiento de aplicación del láser se ha empleado la longitud de onda propia del aparato utilizado (1064 nm). Los impactos se realizaron mayoritariamente con haz colimado. Las energías seleccionadas fueron altas, bajas e intermedias (fluencia: 1,25 a 0,37 Jcm⁻²), con distintas frecuencias de pulso y diferente número de pulsos (Esbert *et al.* 2001).

Resultados y conclusiones

De los resultados obtenidos en las distintas pruebas realizadas, se puede extraer una serie de conclusiones y recomendaciones referidas tanto a la técnica utilizada como a las piedras ensayadas.

Referidos a la técnica. Las experiencias llevadas a cabo evidencian que la aplicación del láser en la limpieza de la piedra requiere un control riguroso de la energía utilizada, con el fin de no inducir modificaciones en su superficie. Las modificaciones más habituales, cuando se trabaja con energías altas, suelen ser: cambios de color perceptibles al ojo humano; cambios en algún parámetro colorimétrico no detectables por el ojo humano pero cuantificables con un colorímetro; formación de huecos por saltación de material, y modificaciones morfológicas y texturales en la superficie impactada (Rojo, 2000). Dichos cambios se traducen en variaciones de rugosidad en la superficie de la piedra, debido al efecto de la radiación láser sobre los distintos minerales que la constituyen. En las figuras 1 y 2 se muestran algunas modificaciones detectadas en minerales del granito. En el caso del mármol, incluso utilizando energías medias, se ha observado la formación de microfisuras debidas a la dilatación térmica diferencial inducida por el láser en la calcita, relacionada con su orientación cristalográfica (Rodríguez-Navarro *et al.*, 2001). También se ha observado que al aumentar la energía los cambios de color son más elevados (Esbert *et al.*, 2002).

Por todo ello se recomienda, antes de aplicar el láser, hacer pruebas previas sobre la roca que se desea limpiar, con el fin de elegir la energía más adecuada para cada piedra en particular. Paralelamente deben seleccionarse el resto de parámetros instrumentales. Resaltar igualmente que cuando se humedece la superficie a limpiar, con una ligera nebulización de agua destilada, el grado de limpieza conseguido con el láser es mejor y más uniforme.

Referidos a la piedra. Las características de la piedra que controlan en mayor medida los resultados de la limpieza láser, así como los posibles daños inducidos, son: la mineralogía, la composición química, el color y el sistema poroso. Es conveniente conocer los minerales que forman la roca y sus porcentajes, pues cada especie mineral se comporta de una forma determinada frente a la radiación láser. La presencia de determinados minerales accesorios puede ser condicionante. Así, por ejemplo, se ha observado que muchos mármoles blancos después de la limpieza presentan manchas, que se atribuyen al efecto de la radiación láser sobre diminutos cristales de pirita dispersos entre la calcita (Esbert *et al.*, 2002). Por otro lado, la presencia de elementos metálicos (mayoritariamente hierro) condiciona su respuesta a la radiación láser, ya que suele ir acompañada de variaciones en el color. Puede ser que estas variaciones apenas sean perceptibles al ojo humano, pero se ponen de manifiesto con mediciones colorimétricas, con variaciones en todos o en algunos parámetros (L^* , a^* , b^*). En la tabla I se muestran datos que confirman este hecho. En general las rocas blancas o claras presentan menos variaciones cromáticas que las de colores más intensos: rojizos o amarillos. En las rocas poliminerálicas, como los granitos y rocas afines, el cambio de

color global está relacionado con el porcentaje de minerales sensibles a la acción del láser (feldespatos coloreados, micas, anfíboles...).

Tabla 3. Parámetros del color (L*, a*, b*) en piedras sin tratar, tratadas con láser, y patinadas y limpiadas con láser, previa nebulización con agua destilada.

| Tipo de piedra | Piedra sin tratar | | | Piedra tratada Con láser | | | Piedra patinada y limpiada con láser | | |
|----------------|-------------------|-------|-------|--------------------------|-------|-------|--------------------------------------|-------|-------|
| | L* | a* | b* | L* | a* | b* | L* | a* | b* |
| Piedramuelle | 59.05 | 10.79 | 20.03 | 58.07 | 10.57 | 18.21 | 51.75 | 11.23 | 19.26 |
| Santa Pudia | 81.33 | 0.99 | 12.97 | 80.42 | 1.12 | 13.54 | 71.84 | 0.61 | 12.06 |
| Hontoria | 90.04 | 1.62 | 7.14 | 89.81 | 1.32 | 7.38 | 81.02 | 1.38 | 8.65 |
| Macael | 75.80 | -1.06 | -1.91 | 75.60 | -0.96 | -1.83 | 72.83 | -0,77 | -0.25 |
| Porriño | 62.66 | 3.78 | 8.66 | 62.27 | 3.37 | 8.33 | 59.05 | 3.38 | 8.56 |

Algunas de las características que configuran el sistema poroso de las rocas también deben ser consideradas. La forma, número y dimensión de los espacios vacíos en la superficie de la piedra condicionan su rugosidad superficial; dicha rugosidad está estrechamente relacionada con la adherencia de la suciedad y, por tanto, con la mayor o menor dificultad que presenta su eliminación. En general, las rocas cristalinas (mármoles y granitos), suelen mostrar menor adherencia de la suciedad y son más fáciles de limpiar que las rocas porosas (calizas y areniscas), con lo que el resultado de la limpieza con láser puede ser diferente según las características de la superficie de la piedra

Bibliografía

- Asmus, J.F., Seracini, M. y Zetler, M.J., *Surface morphology of laser-cleaned stone*, *Lithoclastia* 1, 1976, pp. 23-46.
- Cooper, M.I., Emmony, D.C. y Larson, J.H., *The use of laser energy to clean polluted stone sculpture*, *The Journal of Photographic Science* 40, 1992, pp. 55-57.
- Cooper, M.I y Larson, J.H., *The use of laser cleaning to preserve patina on marble sculpture*, *The Conservator* 20, 1996, pp. 28-35.
- Cooper, M.I., *Laser Cleaning in Conservation: an Introduction*, Butterworth-Heinemann, Oxford, 1998.
- Eibert, R.M., Grossi, C.M., Rojo, A., Alonso, F.J., Montoto, M., Ordaz, J., Pérez, M.C., Escudero, C., Sebastián, E., Rodríguez-Navarro, C. y Elert K., *The effect of laser radiation used for cleaning purposes on different building stones*, en *Lasers in the conservation of artworks LACONA IV*, ICOMOS, Paris, 2001, pp. 255-258.
- Eibert, R.M., Grossi, C.M., Rojo, A., Alonso, F.J., Montoto, M., Ordaz, J., Pérez, M.C., Escudero, C., Sebastián, E., Rodríguez-Navarro, C. y Elert K., *Application limits Q-switched Nd:YAG laser irradiation for cleaning stone based on colour measurements*, *Journal of Cultural Heritage*, 2002 (en prensa).
- Groux, D. *El láser y sus características. Un ejemplo: Notre Dame la Grande de Poitiers*, en Rivera, J., Altés, J., González Freire, E. and Sola, J.R (Eds.), *Patrimonio, Restauración y Nuevas Tecnologías-PPU*, Instituto Español de Arquitectura, Valladolid, 1999, pp. 235-241.
- Prieto, C. y García, C. *Difusión de la aplicación de la técnica láser a las tareas de limpieza de las obras de arte*. Ed. Centro de Tecnología Láser. Agencia de Desarrollo Económico de Castilla y León, Ayuntamiento de Valladolid, 1999.
- Rodríguez-Navarro, C., Elert, K., Sebastián, E., Eibert, R.M., Grossi, C.M., Rojo, A., Montoto, M., Ordaz, J., Alonso, F.J., Escudero, C. y Pérez, M.C., *Q-switched Nd-YAG laser cleaning of white marble:*

induced damage evaluation through combined use of XRD and SEM, en *Lasers in the conservation of artworks* LACONA IV, ICOMOS, Paris, 2001, pp. 49-52.

- Rodríguez-Navarro, C., Elert, K., Sebastián, E. Esbert, R.M., Grossi, C.M., Rojo, A., Alonso, F.J., Montoto, M., Ordaz, J. *Laser cleaning of stone materials: an overview of current research. Reviews in Conservation*, 2002 (en prensa).

- Rojo, A., *Estudio de los cambios inducidos en la superficie de la piedra por limpieza con energía láser*. Seminario de Investigación. Cursos de Doctorado. Universidad de Oviedo, 2000, p. 91.

- Von Allen, M., *Laser-Beam Interaction with Materials*, Springer Series in Material Science, vol. 2, Springer, Berlin, 1987.

Agradecimientos

A la CICYT, por la financiación del Proyecto 1FD97 0331-C03-01 titulado: “Estudio y cuantificación de los efectos de la limpieza con láser sobre la piedra monumental”. A E. Sebastián Pardo, C. Rodríguez-Navarro y K. Elert, del Departamento de Mineralogía y Petrología de la Universidad de Granada; así como a C. Pérez de Andrés, C. Escudero y M. Barrera, del Centro de Conservación y Restauración de Bienes Culturales de Castilla y León (Simancas). Todos ellos formaron parte del proyecto mencionado.