

CRISTINA ESCUDERO REMIREZ

Restauradora de material inorgánico del Centro de Conservación y Restauración de Bienes Culturales de la Junta de Castilla y León.

**APLICACION DEL LASER PARA LA
LIMPIEZA DE MATERIALES SILICEOS:
EL COLOR**

La introducción del láser en los procesos de limpieza de piedra monumental se inició en la década de los setenta, generando desde entonces numerosos estudios y publicaciones que avalan los resultados e inocuidad de los tratamientos cuando éstos se llevan a cabo de manera rigurosa, es decir, con la presencia de un técnico-restaurador que aplique este sistema dentro de la línea metodológica pertinente.

El **CCRBC** de la Junta de Castilla y León, con una experiencia de más de tres años en la realización de limpiezas láser, ha incorporado este instrumento al departamento de material inorgánico, donde se ha revelado como un elemento esencial de los tratamientos que en él se realizan. Iniciando, desde la práctica

APLICACIONES DE LA LIMPIEZA LÁSER...

restauratoria, una línea de trabajo para ajustar los parámetros del sistema, no sólo en relación al soporte silíceo, sino también a las pátinas cromáticas, ya sean éstas el resultado natural de la propia evolución de los materiales, aplicaciones cromáticas manufacturadas en origen dentro de implicaciones estéticas o de preservación, o como resultado del mantenimiento histórico.

Estos elementos cromáticos se revelan con interesantes variables dentro de las líneas que se vienen estudiando en distintos países europeos, incluyendo y preservando el material con todas sus características histórico-artísticas.

LA PÁTINA

La pátina natural, fácilmente observable en ambientes no contaminados, según establece W.Domaslowski, es el estrato que se forma en el exterior del material pétreo, a lo largo del tiempo, con una composición química y unas propiedades físicas distintas del material subyacente, proceso que se inicia desde el momento de su extracción de la cantera y su talla para la puesta en obra, fenómeno recogido en diversos tratados antiguos.

La formación de la pátina implica la adquisición de propiedades protectoras por un endurecimiento de este sustrato, que además es el que refleja directamente el trabajo artístico (talla, labra, pulimento, etc.).

La formación de esta capa implica cambios de coloración que se acentúan con el tiempo, por procesos de oxidación, reducción, migración de iones férricos, hidratación, carbonatación...

APLICACIONES DE LA LIMPIEZA LÁSER...

Cambios de color, sobre los que el hombre asume un valor estético añadido, un "enriquecimiento" dada la suma de factores temporales que, conjugados con la naturaleza material de la obra, le dotan de unas características que sólo en este devenir en el tiempo pueden ser adquiridas.

No es de extrañar que, por ello, la pátina haya sido tan valorada, sobre todo si tenemos en cuenta, la intención de durabilidad y permanencia que el ser humano proyecta en sus grandes edificios de significación religiosa, ostentación de poder, etc.

Por ello no es raro que, al igual que en otros materiales de aplicación artística, como el bronce, los artesanos imitasen de manera artificial estas características observadas.

Las pátinas artificiales, a modo de teñidos o coloraciones, estaban guiadas por un afán imitativo de las naturales, por un lado "embellecían" la obra recién acabada unificando los tonos de las diversas piezas de piedra y los morteros, y por otro, las sustancias utilizadas servían de protectores del sustrato que cubrían.

En nuestra comunidad, las más usadas son las ocre y rojos tierra, y no es extraño que, en una misma fachada se revelen juegos cromáticos de dos tonos de una misma gama o incluso conjugando los dos colores, aplicándolos de tal manera que elementos escultóricos, configurados a modo de retablo destaquen de la fachada, o ciertos elementos arquitectónicos se refuercen para resaltar aspectos volumétricos del conjunto.

El desuso de esta técnica a partir del XIX, que coincide con el abandono de las tareas de mantenimiento que se venían realizando en los grandes edificios, ha dado lugar a que en la actualidad, sean

APLICACIONES DE LA LIMPIEZA LÁSER...

prácticamente desconocidas las formulaciones de las sustancias aplicadas.

El color, venía dado tanto por la aplicación de sustancias minerales: tierras y pigmentos con o sin yeso, como de sustancias vegetales ricas en tanino, por lo que la presencia de compuestos férricos es la que marca el tono. A estas sustancias colorantes se les añadían, en el primer caso, aglutinantes como grasas, proteínas o albúminas, o cementantes como el carbonato de cal (lechadas de agua de cal).

No es rara la inclusión de otros aditivos a modo de mordientes como el alumbre de roca o ácidos y bases suaves.

Algunas de estas formulaciones detectadas, como la estudiada por **Patiño** y otros en la **Catedral Nueva de Salamanca**, cuyos análisis revelan hierro, albúmina y trazas de grasa, reflejan la veracidad de la tradición de la zona, que habla de una aplicación de arcilla roja y sangre de toro, que conlleva una carga simbólica dados los valores que, a nivel de superstición, se le otorgan a la sangre y a dicho animal.

Por todo lo expuesto, es evidente que la pátina, sea natural o artificial, dentro del contexto aquí establecido, forma parte integral de la obra por su carácter histórico, estético, icónico y protector. Su eliminación o modificación afecta a una parte sustancial de la materia, como se viene observando en las intervenciones generalizadas que se vienen realizando en nuestro país, guiadas sobre todo por criterios de rentabilidad económica.

El estudio de la aplicación del láser en los procesos de restauración de material lítico, solo se ha centrado sobre los efectos en el soporte: el sustrato pétreo, por lo que el **CCRBC**, asumiendo la importancia de la pátina y sus coloraciones, centra sus estudios en los

APLICACIONES DE LA LIMPIEZA LÁSER...

efectos de este sistema sobre las mismas, su inocuidad o susceptibilidad de eliminación o modificación, aspectos que deben ser tenidos en cuenta para la aplicación de ésta o de cualquier otra técnica.

En base a estas premisas, en los trabajos iniciales, contratando los puntos de vista de las distintas disciplinas y realizando los análisis necesarios, se observa que la respuesta del color, y por lo tanto de los diferentes elementos cromáticos ante la energía láser es diferente con relación a su naturaleza orgánica e inorgánica, conformando los compuestos férricos un grupo aparte en base al estado de oxidación que presenten.

Por ello, en el Centro hemos aplicado este tipo de limpieza sobre distintos materiales: papel, pergamino, textil y materiales silíceos, generando un cúmulo de información que permite extrapolar datos iniciales de sumo interés para profundizar en la aplicación del láser, estableciendo unas pautas para desentrañar su interacción fisico-química con los materiales.

ASPECTOS TECNICOS

Sin profundizar en los aspectos básicos del funcionamiento, competencia propia del campo de la física, concretaremos una serie de conceptos que tienen una vinculación directa con el manejo de la máquina por parte del conservador-restaurador.

Existen diferentes tipos de láser, atendiendo al medio activo o medio "laseante", que generan radiaciones que se sitúan en las diversas regiones del espectro electromagnético.

Los equipos de láser que se utilizan en restauración

APLICACIONES DE LA LIMPIEZA LÁSER...

generan longitudes de onda que se extienden del infrarrojo (NdY AG) al ultravioleta (Excímeros).

Los procesos que se establecen entre la materia y la energía para la eliminación de suciedad en la superficie de un objeto artístico son complejos, e incluyen fenómenos térmicos, químicos y mecánicos, mecanismos muchos de los cuales no se conocen en profundidad. Sin embargo, se evidencia que, dependiendo de la longitud de onda, la energía tiene un efecto distinto sobre las fuerzas de atracción de los átomos que conforman la materia.

El **NdYAG** (infrarrojo) es menos energético, por lo que tiene una acción evidente sobre los enlaces de la materia inorgánica que ha absorbido la energía (enlaces iónicos, fuerzas de Van der Waals,...) pero insuficientes para actuar sobre la materia orgánica y romper los enlaces covalentes (**Cooper 1998**).

Estas "acciones y límites" del láser de **NdYAG**, en el que nos centramos en este trabajo, deben ser tenidas en cuenta a la hora de enfrentarnos a la limpieza de distintos materiales tintados, como veremos más adelante.

El láser **NdYAG** se ha revelado como una herramienta eficaz para la eliminación de capas de suciedad pardas u oscuras sobre materiales más o menos claros, dada la interacción que se genera entre el soporte y las capas superficiales. Este fenómeno, si se efectúa el control adecuado de parámetros del láser, es selectivo gracias a que la radiación infrarroja es absorbida rápidamente por la suciedad provocando, por los fenómenos mencionados (térmicos, acústicos, etc.), la eliminación de la misma mientras que el sustrato, al ser claro, refleja casi toda la energía (Cooper & Larson 1996).

El grado de absorción debe ser tenido en cuenta por el

APLICACIONES DE LA LIMPIEZA LÁSER...

conservador-restaurador para no inducir daños en el material a limpiar.

Los estudios revelan que la costra de polución absorbe hasta un 90% de la energía, mientras que el mármol blanco solo lo hace en torno al 20%. Entre ambos grados los materiales más sensibles son las areniscas ricas en hierro o las terracotas, dado que los iones férricos absorben fuertemente la energía, siendo susceptibles de cambiar su estado de oxidación, (lo que se traduce en un cambio de color, de rojo pasa a un tono más anaranjado) a menos que actuemos con fluencias más bajas.

Los materiales silíceos con cierto grado de transparencia, como el alabastro, dada la absorción de energía y, por lo tanto, el fenómeno térmico que se genera en el material, son susceptibles de evidenciar daños y microfisuras en superficie, dando lugar a tonalidades más pardas.

Como se puede observar, el conservador-restaurador debe estudiar seriamente y en profundidad las características del soporte y la suciedad en relación al diferencial de absorción de energía, para ajustar los procesos físicos de interacción entre la fluencia y la materia que introducimos con el láser, éstos, según establece **G.Orial** son de tres tipos:

- **Interacción Termoelástica:** densidad de energía inferior a 10 MW/cm², con lo que se produce un ligero calentamiento en un periodo muy breve. No se evidencian modificaciones en la superficie, ya que tanto la suciedad como el sustrato responden de manera elástica, por lo que se requieren varios impulsos sobre la misma unidad de superficie para obtener resultados, es un tipo de limpieza muy ligero, que hemos constatado adecuado para determinados tipos de pátinas susceptibles de ser eliminadas a mayor fluencia o para evitar indeseables cambios de tonalidad en terracotas, es de acción lenta.

APLICACIONES DE LA LIMPIEZA LÁSER...

- **Interacción-Fotoablación:** fluencia superior a los 10 MW/cm², provoca la separación de la costra de suciedad por la evaporación de parte de los depósitos de suciedad, el cambio de estado transmite fenómenos mecánicos que crean ondas acústicas en el sustrato. Una vez eliminada la costra en la zona focalizada, el soporte, más pálido, refleja casi la totalidad de la energía. Es el rango de limpieza láser más usado, muy controlable, graduable y no agresivo.
- **Interacción Choque-Láser:** intensidad superior o igual a 100 MW/cm², se provoca la ionización de los elementos ajenos al material con la formación de plasma, que al enfriarse rápidamente ejerce presión, transmitiéndose al sustrato silíceo a modo de onda de choque la eyección de la suciedad.

Todos estos rangos de limpieza pueden ser intensificados mediante la humectación de la zona a tratar, con lo cual la expulsión de las partículas de suciedad se acentúa al introducir una rápida evaporación de las moléculas de agua (Cooper 1997).

La aplicación de esta técnica, está sometida a la observación pertinente de todos los pasos sistemáticos de cualquier intervención conservadora, lo que obliga a la aplicación metodológica para la determinación del diagnóstico preciso, realizando el testado de los rangos de limpieza para elegir el de menor intensidad a la vista del depósito de suciedad a retirar y la respuesta de la materia que integra la obra.

CASOS DE ESTUDIO

Como ya hemos indicado, el láser de **NdYAG** no ejerce una acción directa sobre la materia orgánica, principio que debemos tener

APLICACIONES DE LA LIMPIEZA LÁSER...

en cuenta a la hora de enfrentarnos a toda la gama de pátinas presentes en nuestros elementos arquitectónicos.

Para ver la respuesta del láser ante las diferentes sustancias (orgánicas/inorgánicas) el **CCRBC** ha desarrollado un testado sistemático sobre distintos materiales para evaluar el potencial de aplicación práctica, marcado por una línea de analítica multidisciplinar para la valoración de los resultados, presentando aquí resultados iniciales, aunque no concluyentes.

□ **PAPEL**

El primer grupo de material analizado ha sido el papel, evidenciando que, a bajas fluencias, no se produce daños en la estructura de la fibra, daños susceptibles de introducir por otros procedimientos de limpieza mecánicos, según se deriva de la observación por microscopía electrónica de barrido (100x, 500x, 1500x).

Con el aumento de la densidad de energía podemos provocar deshilachado en el entramado fibroso, dada la incidencia de los efectos mecánicos que interactúan con el material (ondas acústicas, ultrasonidos, etc.) fenómeno también observado por **Coverhill, Latimer & Singer** (1996).

Los materiales sustentados (tintas) aportan interesantes datos, todas las sustancias minerales evidencian daños: eliminación de tintas de carbón, ennegrecimiento de las rojas a base de plomo, sin embargo, las tintas ferrogánicas (ya mencionamos que el hierro se comportaba de manera anómala dentro del grupo de las sustancias inorgánicas) pueden ser sometidas a limpiezas a baja fluencia.

APLICACIONES DE LA LIMPIEZA LÁSER...

□ **PERGAMINO**

De buen comportamiento ante el sistema, evidencia el mismo problema en las tintas que el papel, sin embargo, hemos testado tintas de naturaleza orgánica (Palo campeche) que por su compuesto ácido y riqueza en taninos ha reaccionado con el sustrato, permitiendo la limpieza láser sin constatar pérdidas o modificaciones de la materia.

Debemos señalar, que la aplicación del láser en este tipo de material, pasa por una observación exhaustiva del grado de transparencia del mismo, en los más opacos no existe riesgo, pero las más translúcidos, al igual que en el caso del alabastro, muestran daños, seguramente por un mayor índice de absorción térmica por parte del material tratado.

□ **TEXTILES**

El material de mejor comportamiento ante la limpieza láser. Su naturaleza orgánica, la estructuración de las fibras en base a la torsión de las mismas y su entramado para la confección del tejido, permiten la eliminación de la suciedad sin que el microscopio electrónico de barrido (1500x) detecte daños en la estructura, efectuada la comparación antes y después de la aplicación de la limpieza.

En pruebas realizadas sobre restos de escasa entidad en seda, yute y lino del siglo XIII, procedentes de tumbas, ponen en evidencia que, la eliminación de las partículas orgánicas de suciedad insertas en las fibras, se produce al introducir ultrasonidos en el material.

APLICACIONES DE LA LIMPIEZA LÁSER...

Los tintes y colorantes, en general sustancias vegetales, no son afectados por el láser **NdYAG**.

□ **MATERIALES SILICEOS**

El conjunto de informaciones extrapoladas en base a las pruebas realizadas, sobre las que seguimos trabajando en el **CCRBC**, establecen unas líneas generales aplicables a las pátinas naturales y los tintados o pátinas artificiales.

Las pátinas naturales, que se generan a partir del propio material artístico, de tonalidades claras, pueden limpiarse sin dañar dicho estrato, dada la coherencia con el material subyacente, como es el caso del mármol.

El **CCRBC** ha aplicado el sistema de limpieza láser a mármoles blancos romanos, visigodos e islámicos del Museo de Valladolid, con diferentes índices de alteración, revelándose sumamente adecuado en casi todos los casos.

La eliminación de las capas de suciedad se efectuó de manera rápida y controlada, sin introducir elementos extraños en el material. El proceso permitió preservar íntegramente las pátinas y sus incidencias, esencial para el conocimiento del devenir histórico de la pieza.

La limpieza láser es particularmente interesante en el caso de mármoles con corrosión dendrítica, donde la suciedad se deposita en el espacio intergranular.

Sin embargo no todos los casos se resolvieron con la misma eficacia, un pequeño capitel de época califal no dio resultados

APLICACIONES DE LA LIMPIEZA LÁSER...

óptimos con esta técnica, ya que durante mucho tiempo formó parte de la decoración de un jardín, siendo colonizado por especies vegetales que mancharon los recovecos escultóricos con productos derivados de su función clorofílica, que por su naturaleza orgánica no pueden ser eliminados con el láser **NdYAG**.

Las pátinas artificiales aplicadas sobre piedra caliza detectadas en el Centro de Restauración, revelan composiciones tanto orgánicas como inorgánicas. Las del primer grupo, dados los límites de este tipo de láser, pueden ser tratadas sin problema, como en el caso de un capitel románico de Frómista depositado en el Museo de Palencia. El análisis previo de la pátina reveló una composición de pigmento ocre aglutinado en medio oleoso, con costra de suciedad propia de ambientes polucionados.

La limpieza mecánica se descartó dada la modificación textural de la superficie, y los procedimientos químicos, propios de estos casos, eran susceptibles de reaccionar con el aglutinante oleoso, disolviéndolo, con la consiguiente pérdida de pátina.

La presencia de pigmentos rojos a base de hierro en las pátinas aglutinadas con sustancias orgánicas, obliga a limpiezas láser a baja fluencia (**rango de fotoablación**), para no introducir modificaciones en el tono.

Las pátinas realizadas con lechadas de agua de cal, como las que hemos localizado en diversas fachadas de esta comunidad, se integran íntimamente con los sustratos calcáreos, por lo que su funcionamiento en relación con la energía láser es similar a las de las pátinas naturales ya comentadas.

Las estratigrafías realizadas en todos los casos antes y después de la intervención no revelan cambios morfológicos, al igual

APLICACIONES DE LA LIMPIEZA LÁSER...

que la **DRX**, que da resultados parejos en cuanto a la composición.

CONCLUSIONES

- El láser es una realidad incorporada a los procesos de restauración del material pétreo.
- No es una panacea, es una herramienta más y su uso debe ser estudiado y evaluado metodológicamente en función a la problemática específica de la obra, como todo trabajo de restauración.
- Es susceptible de producir daños si no se poseen conocimientos específicos del campo de la conservación-restauración, que garanticen el control sobre los procesos generados y la interacción de los diferentes componentes de la materia que integra el bien cultural.
- Sobre la incidencia del sistema sobre las pátinas, uno de los puntos centrales de nuestro interés en relación con el láser, vamos a seguir profundizando en el futuro, gracias a la concesión de un proyecto de investigación dentro del Plan Nacional de I + D, con una duración de tres años, cofinanciado con Fondos Feder y el Ministerio de Educación y Cultura.
- El proyecto "Estudio y cuantificación de los efectos de la limpieza con láser sobre la piedra monumental", lo integran, además del CCRBC, las universidades de Oviedo (Depto.de Geología), Granada (Facultad de Ciencias) y la empresa fabricante Láser Sistemas Integrados.

BIBLIOGRAFIA

PÁTINA NATURAL

- **Matteini & Moles:** Le patine di oxalato di calcio sui manufatti in marmol. OPD Restauro N° Speciale. Florencia 1986.
- **Feilden, B.M.:** Conservation of historic buildings. Butterworths.
- **Domalowski, W.& VV.AA:** La Conservation Preventive de le Pietre. Cap.3. La patina. Mecanisme de formación et propietes. UNESCO.

PÁTINA ARTIFICIAL

- **Navarro, V.:** Técnica de la escultura. 1994
- **Cabrera J.M^a.**: Estudios de recubrimientos de fachadas antiguas: La pátina de la piedra y el color de la arquitectura.
- **VV.AA. :** Estudio previo para la restauración del Claustro Románico del Monasterio de Sto. Domingo de Silos. XI Congreso de Castellón.
- **Martín Patiño, M.T. & VV.AA. :** Artificial paint or pátina on the sandstone of the Romas Gate at the Catedral Nueva in Salamanca Spain. Studies in Conservation.
- **VV.AA.:** La arenisca dorada de Salamanca. Cap.: Pátina natural y pátina artificial o pintura. Junta de Castilla y León.

APLICACIONES DE LA LIMPIEZA LÁSER...

- **Sánchez R. y VV.AA.** : Cartografía de formas de alteración de la Catedral de Burgos.

LÁSER

Cooper, M:

- Laser Cleaning in Conservation. Butterworths 1988.
- Recent Developements in Laser Cleaning. The Building Conservation Directory 1997.

Cooper, Emmory & Larson:

- The use of energy to clean polluted stone sculpture. Journal of Photographic Science, 40. 1992.
- Laser cleaning of limestone sculpture. Conservation Science in the UK. 1995.
- Characterisation of laser cleaning of limestone. Optics and Laser Technologi 27, 1995.
- The use of laser cleaning of marble sculpture. The Conservator. 1996.

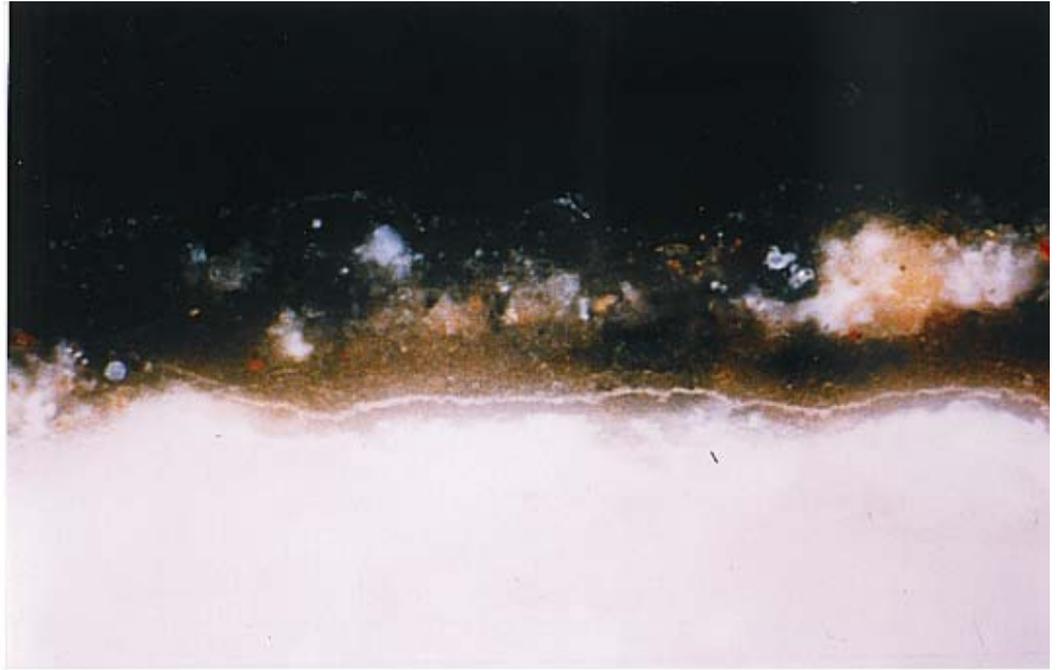
Orial, G.

- Technique de nettoyage de la statuaire Monumentale par desincrustacion fotónica. Realisation d'un prototype mobile.

APLICACIONES DE LA LIMPIEZA LÁSER...

- Nettoyage des pierres des monuments français par laser. Mise au point de la methode et controle de l'inocuité.
- Nettoyage des monuments historiques par desincrustation photonique des salissures. Colloque AFTPV/SFIIC. 1994.
- **Vilioresi, P.:** Introduzione al laser. Restauro & Conservazione nº 8. 1996.
- **Caverhill & VV.AA.:** An investigation into the use of a laser for removal of modern ink marks from paper. .The Conservator nº 20. 1996.
- **Fotakis & VV.AA.:** Laser applications in painting conservation. Proceeding of the AIC Conference, 1995.
- **Lacona I:** Proceedings of the first international conference on Laser in the Conservation of Artworks. Crete 1995.
- **Weeks, C.:** The Portail de la Mere Dieu of Amiens Cathedral: its Polychromy and Conservation. Studies in Conservation 43, 1998.

APLICACIONES DE LA LIMPIEZA LÁSER...

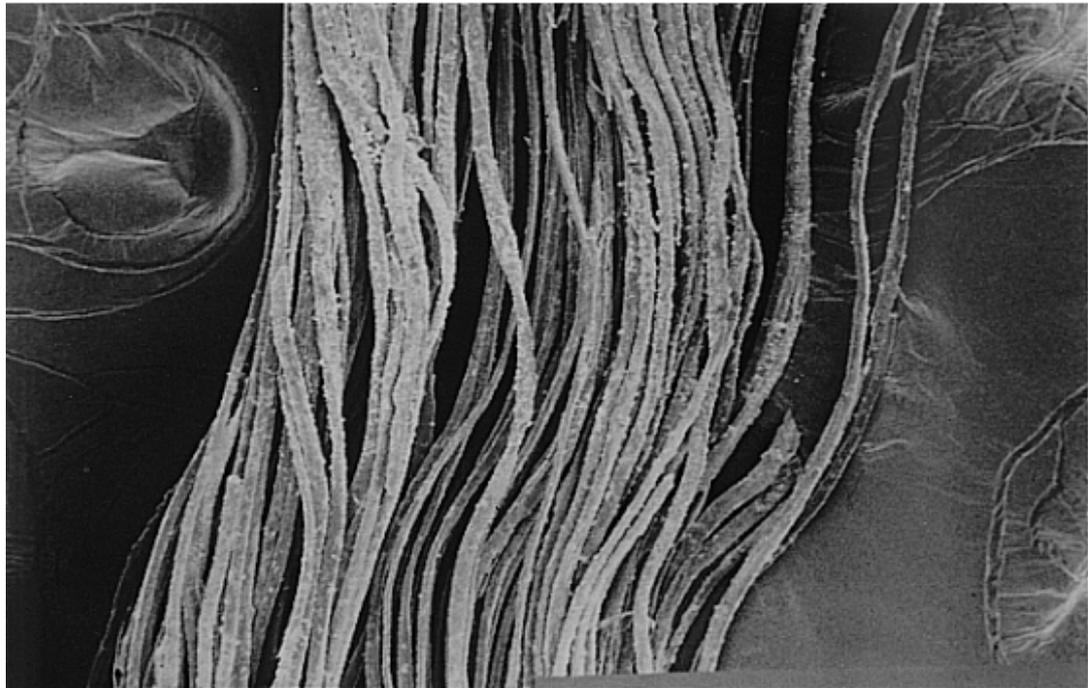
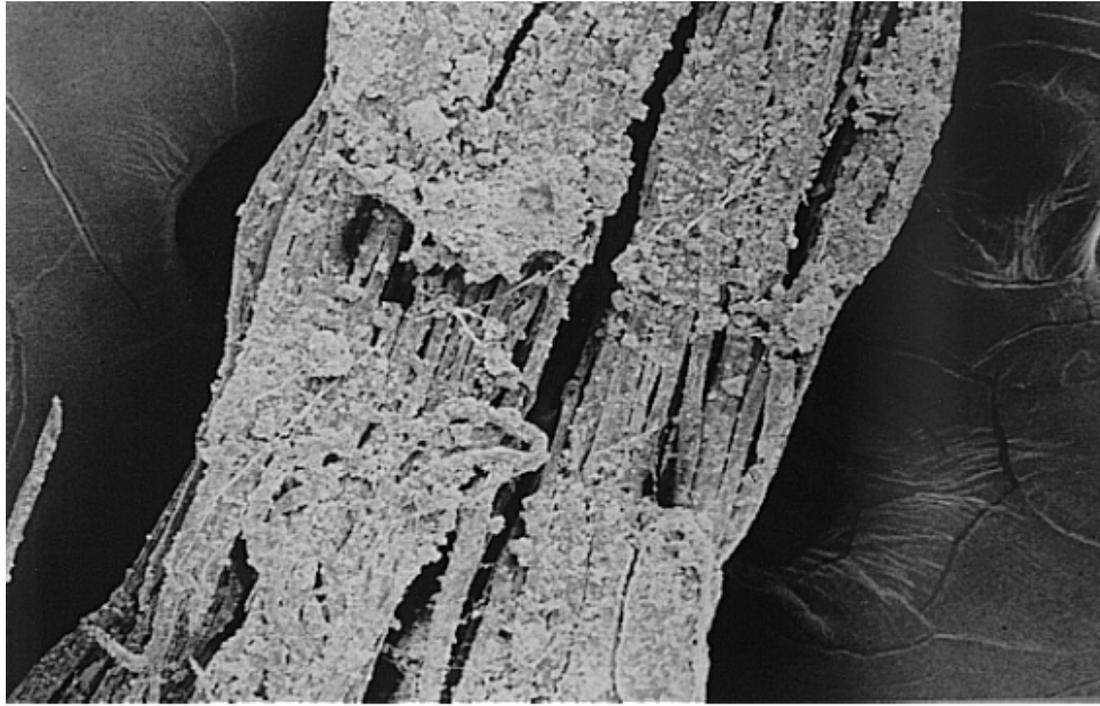


1.- Iglesia de las Francesas (Valladolid). Pátina ocre sobre caliza, cubierta por costra negra propia de ambientes polucionados.



2. Fragmento de seda (siglo XIII) sometido a prueba de limpieza con láser.

APLICACIONES DE LA LIMPIEZA LÁSER...



4. SEM. Fibra de seda tras la limpieza con láser

APLICACIONES DE LA LIMPIEZA LÁSER...



APLICACIONES DE LA LIMPIEZA LÁSER...

APLICACIONES DE LA LIMPIEZA LÁSER...



5. Cata de limpoieza con láser sobre caliza (Iglesia parroquial de Tudela de Duero, Valladolid) Obsérvese la permanencia de la pátina respecto a la sección derecha sometida a otro tipo de limpieza más agresiva.