

El láser de ablación como herramienta de limpieza en el Patrimonio Arqueológico

Jorge Chamón Fernández,^a Joaquín Barrio Martín,^b Antonio J. Criado Portal^a

Resumen: Los Bienes Culturales y el Patrimonio Arqueológico son un legado de nuestro pasado y merece ser contemplado y disfrutado por todos así como estudiado por los historiadores. Desde que un objeto enterrado se descubre en el yacimiento arqueológico pasa por una serie de procesos de restauración y conservación a fin de limpiarlo y protegerlo para que no sufra degradaciones futuras. Estos tratamientos van abriendo sus posibilidades al uso del láser. Las siguientes líneas pretenden exponer la problemática de degradación y limpieza de distintos materiales de Bienes Culturales así como esquematizar los fundamentos básicos de por qué limpia la luz láser.

Palabras clave: Láser, ablación, Patrimonio, corrosión, limpieza.

Abstract: Archaeological Cultural Heritage is a legacy of our past. It is worth to be beheld and enjoyed for all of us and also be studied by the historians. After a buried object is discovered in the archaeological site it goes through the restoration and conservation intervention to clean and protect it to suffer not future degradations. These interventions are now including the use of laser instruments. This article explains the degradation and cleaning of different Cultural Heritage materials and also schemes the principles of lasers cleaning.

Keywords: Laser, ablation, Heritage, corrosion, cleaning.

Introducción

Las nuevas tecnologías han ido poco a poco entrando en nuestras vidas cotidianas e imponiéndose en nuestros trabajos por su capacidad de ofrecer nuevas prestaciones y mejorar los resultados de métodos anteriores. Entre estas, el láser ofrece una amplia gama de aplicaciones que sobrepasa con creces las expectativas que tuvieron sus creadores. A mediados de los años sesenta el descubrimiento del láser suscitó, la imaginación popular y se integró rápidamente en la literatura de novelas baratas de ciencia ficción como un rayo mortífero. No tuvieron mucha visión de futuro estos escritores cuando lo comparamos con las miles de aplicaciones y prestaciones que hoy día nos da este invento. Es raro que no poseamos un láser en nuestras casas o que no nos afecte de algún modo en nuestras vidas: desde el lector del CD hasta el láser utilizado por el odontólogo para la sanidad bucal o el utilizado para corregir la curvatura de la cornea y por tanto eliminar dioptrías. Esta tecnología se abre camino en cada vez más sectores y, como no podía ser de otra forma, también va haciéndose presente en el mundo de la restauración, rehabilitación y conservación de materiales y Patrimonio histórico-arqueológico como una poderosa herramienta, capaz de resolver problemas antes sin solución.

El fundamento del láser nació como una idea teórica que propuso Einstein un año después de descubrir la relatividad general, en 1917, aunque por aquél entonces no se tenía la

suficiente tecnología para fabricarlo, era por lo tanto una ecuación en un papel. Fue en 1960 cuando Theodore Maiman desarrolló por primera vez un láser real, fabricado con un cristal de rubí.

Los primeros trabajos en el campo de la restauración aparecen en los años 70 principalmente centrados en limpiezas pétreas.^[1] John Asmus limpia la fachada de mármol de la catedral de San Marcos e incluso a finales de esta década publica el primer artículo de limpieza con láser sobre metales. Según pasaron los años parece olvidarse la limpieza sobre metales mientras que se inicia una serie de éxitos sobre materiales pétreos que han conseguido que hoy día sea relativamente frecuente el uso del láser en restauración de fachadas.

A comienzo de los años 90 se empieza a aplicar a otros campos del mundo de la restauración y se llevan a cabo los primeros trabajos sobre capas policromas. Habrá que esperar hasta el año 2000 para que el interés sobre los materiales metálicos se retome dando una serie de resultados exitosos.^[2,3] El grupo de Florencia dirigido por Salvatore Siano ha realizado un excelente trabajo restaurando en 2003 *la Porta del Paradiso*, una pieza de bronce sobredorada realizada por Lorenzo Ghiberti entre 1429 y 1452, con notable éxito.^[4] Estos sucesivos éxitos amplían el uso del láser a otro tipo de materiales como los textiles.^[5]

Aún con estos antecedentes no existe mucha bibliografía del uso del láser sobre objetos arqueológicos metálicos de procedencia terrestre, que presentan una problemática muy distinta a las obras de arte expuestas a la atmósfera o a materiales de naturaleza tan dispar como la pintura o los textiles.

La herramienta: El láser

Todo aparato de luz láser consta de una fuente generadora que es la responsable de obtener una radiación láser de una longitud de onda u otra. Existen láseres de luz verde, roja, ultravioleta, infrarroja, etc... siendo más o menos energéticos. Esta fuente generadora puede ser un sólido o un gas. Los sólidos más comunes son cristales de granates con ligeras modificaciones de su composición por elementos actínidos. Este es el caso de láser Nd:YAG (*Yttrium Aluminium Granate*), un cristal de un óxido de aluminio e itrio con estructura de granate ($Y_3Al_5O_{12}$). Si dopamos este cristal con una mínus-



J. Chamón



J. Barrio



A. Criado

^aUniversidad Complutense de Madrid. (UCM). Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica Ciudad Universitaria, 28040 Madrid.

^bUniversidad Autónoma de Madrid (UAM). Departamento de Arqueología y Prehistoria. Servicio de Conservación, Restauración y Estudios Científicos del Patrimonio Arqueológico (SECYR). Campus Cantoblanco, 28049 Madrid

C-e: jchamon@quim.ucm.es; joaquin.barrio@uam.es; antoniocriado@quim.ucm.es

Recibido: 19/06/2008. Aceptado: 22/07/2008.

cula proporción de átomos de neodimio (elemento lantánido) obtendremos las modificaciones necesarias en la estructura atómica para que sea una fuente generadora de radiación láser de $\lambda=1064$ nm, correspondiente al infrarrojo cercano.

Estimulando la fuente, por medio de corriente eléctrica la luz generada es amplificada por una serie de espejos y conducida a través de un cable de fibra óptica hasta un manipulador que irradiará el objeto a limpiar. Este manipulador lo maneja el operador, el cual debe focalizar (alejando o acercando) la luz sobre la pieza (Figura 1). Esta operación implica pericia y experiencia.

La aplicación con un pincel de una fina capa de agua sobre la superficie a limpiar antes del tratamiento láser, aumenta la absorción de la pieza y de forma colateral también sirve para disipar parte del calor que adquiere el objeto al irradiarse. Las superficies oscuras tienden a aumentar la absorción del láser, y precisamente es lo que hace la humectación de la superficie, oscurecerla. A esto se le conoce como "*Steam cleaning*" y aumenta la efectividad de la limpieza láser.



Figura 1. Láser SFR-Nd:YAG 1064 nm portátil y con fibra óptica, modelo comercial de El. En.

El problema: La corrosión.

Las piezas metálicas abandonadas por el hombre y expuestas a largos periodos de tiempo en condiciones agresivas como en un enterramiento, evolucionan dando lugar a óxidos e hidróxidos en su superficie. Al tener menos densidad que el metal ocuparán más volumen y esto distorsiona la superficie original del objeto. Estos productos de corrosión u óxidos ya no tienen propiedades metálicas y además incorporan elementos del suelo o tierra que les rodean (Figura 2). Este proceso, dependiendo de las condiciones del enterramiento (ciclos de humedad, pH del suelo, microorganismos, etc...), no se detiene y puede llegar a la pérdida completa del carácter metálico del objeto. En ese caso, se dice que el objeto está completamente mineralizado. Al fin y al cabo la corrosión es algo natural, por lo que la mayoría de los metales a temperatura y presión normales (salvo excepciones como el oro y la plata que se encuentran de forma nativa en la naturaleza), tenderán espontáneamente a retornar a su estado combinado. Los metales parecen estables pero si los observamos en periodos largos de tiempo cambian, envejecen, reaccionan con el medio para revertir a sus formas originales de óxidos y a que termodinámicamente son menos energéticas que el estado metálico. Esta diferencia de energía es la aportada por el hombre durante la metalurgia extractiva.

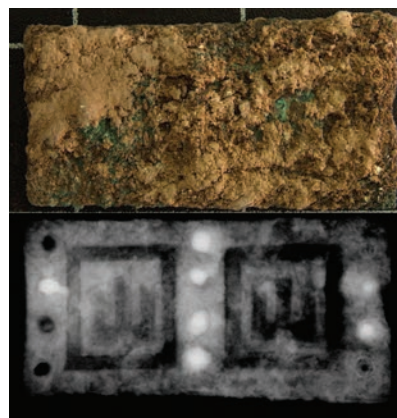


Figura 2. Ejemplo de una hebilla de cinturón de cobre sobredorado del siglo X-XII encontrada en Calatrava la Vieja, Ciudad Real, dentro del Parque Arqueológico de Alarcos, dirigido por el Prof. Manuel Retuerce. La figura de arriba es la apariencia del objeto al ser descubierto. La figura de abajo es una radiografía mostrando el grado de corrosión y los dos castillos de la decoración. [6]

Por norma general, cuando nos enfrentamos a la restauración de un objeto metálico, debemos eliminar la corrosión deformante, preservando la capa de corrosión más estable, que esté en contacto con el núcleo metálico que pueda quedar. A esta capa se la denomina pátina, la cual tendrá para el objeto ya limpio una triple misión: servir como primera barrera protectora para que no se reactive la corrosión pues dificulta la llegada de humedad y oxígeno al metal; indicarnos aproximadamente las dimensiones y forma que pudo tener el objeto original (es tradición llamarlo superficie original) y por último, una misión puramente estética, ya que el desarrollo de la pátina va asociado a la idea de antigüedad del objeto.

Por encima de esta pátina podemos encontrar otra serie de capas de óxidos de metal y encima de estos encontraremos las capas de corrosión compuestas por hidróxidos de metal e inclusiones de tierras, carbonatos, sulfatos, y otros posibles productos de alteración. Todos estos deben ser eliminados.

En conservación y restauración de metales se utilizan varios métodos clásicos, quizás los métodos mecánicos, es decir la utilización de un bisturí quirúrgico (Figura 3), los microtornos o el uso de espátulas de ultrasonidos (parecidas a las utilizadas en sanidad bucal para levantar la capa de sarro en los dientes), son los más usados y más efectivos. Otros métodos como el uso de la electroquímica para reducir o eliminar los óxidos de corrosión controladamente hasta la pátina también son utilizados. Ambos sistemas poseen desventajas, los mecánicos pueden rayar o exfoliar la pátina mientras que los electroquímicos pueden ser poco selectivos.



Figura 3. Ejemplo de limpieza mecánica con bisturí bajo binocular. El objeto es una mano de bronce de época romana. Ver caso práctico V.

En la limpieza láser lo que se pretende es eliminar las capas de corrosión deformantes que distorsionan la forma de la pieza arqueológica con el uso de la ablación láser hasta llegar a la pátina.

Una vez limpio el objeto se debe tratar usando productos que formen una capa de protección que aisle la pieza de su entorno para evitar que vuelvan a darse procesos de corrosión. Este último paso recibe el nombre de consolidación.

¿Por qué limpia un láser?

Quizás la característica más importante de la luz láser sea la capacidad de interactuar con la materia concentrando de forma puntual una gran cantidad de energía en tiempos realmente cortos. Esta energía es irradiada en forma de pulsos de luz láser con duraciones de microsegundos y con un tiempo de separación entre pulso y pulso también de unas decenas de microsegundos. Esto implica que la energía captada por el objeto no tiene tiempo suficiente para dispersarse completamente antes del siguiente pulso láser, con lo que conseguimos altas temperaturas instantáneas y una serie de fenómenos que englobamos con el nombre de ablación láser cuyo resultado es la eliminación de la materia irradiada.

La ablación láser es un término que designa una serie de procesos físico-químicos^[7] que alteran el material y engloban fenómenos de vaporización, desorción, *sputtering* (recubrimientos de una superficie), eyección, *etching* (ataque químico), *spallation* (conversión explosiva de energía térmica en energía cinética),^[8] daño, generación de plasma, emisión inducida y *blow-off* (explosiones), dependiendo de la energía de la luz láser. Estos fenómenos no se suelen dar de forma aislada sino que en muchos casos se producen cooperativamente y no es raro que se produzcan varios de ellos simultáneamente, aunque la ablación no implica necesariamente que se den todos en conjunto.

Para simplificar lo que ocurre en la ablación láser hablaremos de tres fenómenos que se darán en función de la energía del láser absorbida por el objeto irradiado:

Alta energía: Vaporización rápida e ionización.

Media energía: *Spallation*.

Baja energía: Tensiones de dilatación y contracción.

Si la energía es suficientemente alta, la materia se eliminará en forma de iones. El propio sólido pasará de forma rápida e instantánea a estado gas ionizado (plasma) produciéndose una vaporización de la corrosión a retirar.

Si la energía absorbida está por debajo del umbral de vaporización del sólido irradiado, podemos encontrarnos con el fenómeno de *Spallation*. La energía recibida es absorbida por el sólido de forma puntual. Al disipar esta energía recibida por el láser el sólido se calentará de forma instantánea llegando a formar una pequeña piscina del sólido microfundido. Llegados a ese punto se puede perder material por vaporización (equilibrio entre sólido-líquido) de la superficie fundida. Al seguir irradiando la piscina de microfundido generaremos un exceso de energía dentro del sistema que causará que la piscina de fundido supercalentado sufra fluctuaciones en la densidad del fundido. Para acomodarse a estas fluctuaciones se formarán diminutos defectos en forma de burbujas de vapor en el seno del medio uniforme. Una vez formados podrán crecer rápidamente por coalescencia o bien se colap-

sará sobre sí misma debido a la condensación del fundido en el borde del radio de la burbuja. Estas burbujas crecerán rápidamente en tamaño forzando la eyección del fundido con bastante energía cinética en partículas expelidas, resultando en una explosión de la fase. Esta conversión de calor en energía cinética es la verdadera responsable de la "eliminación" del material (Figura 4).

Si la energía absorbida es inferior al fenómeno de *spallation* se producen fenómenos fotomecánicos deseables junto con la absorción de la energía por la materia, como pueden ser proyecciones de cascarillas debido a fenómenos mecánicos de dilatación y contracción de regiones irradiadas o próximas,^[7] transformaciones químicas de la materia debido a la temperatura alcanzada,^[9] pirólisis,^[10] carbonización de la materia orgánica u ondas de choque acústico.

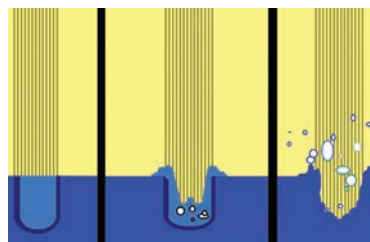


Figura 4. Mecanismo del fenómeno de *spallation* en la ablación. En la primera etapa se forma una piscina de microfundido. En la segunda se nuclea defectos en forma de vapor. En la tercera la energía térmica se convierte en cinética eyectando el material.

La cantidad de energía absorbida depende en gran medida de la materia irradiada, de su naturaleza, textura y color. Esto da al empleo de la luz láser un grado de selectividad. La textura también es importante y quizás su prueba más palpable es la imposibilidad que tenemos de hacer un agujero en un espejo, ya que su absorción es cercana a 0 y por lo tanto la reflexión de la luz láser es casi del 100%. Respecto al color, es un factor a tener muy en cuenta, ya que a pesar de ser láser, no deja de ser luz. Un ejemplo muy conocido por todos de cómo afecta el color en la absorción de la radiación es la nieve, que al ser de color blanco refleja gran cantidad de energía solar pudiendo mantenerse varias horas al sol sin llegar a derretirse.

Todo esto hace, en un principio ideal el uso de esta luz para eliminar suciedad o concreciones selectivamente de piezas arqueológicas que necesiten limpieza, sin introducir tensiones mecánicas externas que podrían llevar a ruptura de objetos frágiles o exfoliaciones de la superficie. Si bien la realidad es que existen gran cantidad de láseres en el mercado y hay que optimizar los parámetros para que se comporten de acuerdo a las necesidades del restaurador. En definitiva, es necesaria la comprensión en profundidad de los fenómenos que ocurren en la interacción de luz láser con los metales y sus óxidos, así como la sistematización de los protocolos de utilización para llegar a conseguir que el aparato de ablación de luz láser sea una realidad cotidiana en cualquier taller de restauración.

Caso práctico I. Clavos de hierro

La mejor probeta arqueológica para poder comprobar la eficacia del láser en los yacimientos arqueológicos son los clavos. La abundancia de este tipo de objetos permite poder sacrificar alguno para realizar metalografías. La figura 5A muestra una micrografía en electrones retrodispersados de la sección de un clavo de época romana. Se aprecia en distintos

tonos de grises la pátina formada por magnetita que dibuja la sección cuadrangular original del clavo y la corrosión deformante. La figura 5B es una sección donde se ha limpiado cada cara con distintas energías. La cara inferior y la de la izquierda están correctamente limpiadas, mientras que en la superior la limpieza es parcial. La cara de la derecha no ha sido limpiada para poder comparar el grosor de los productos de corrosión.^[11]

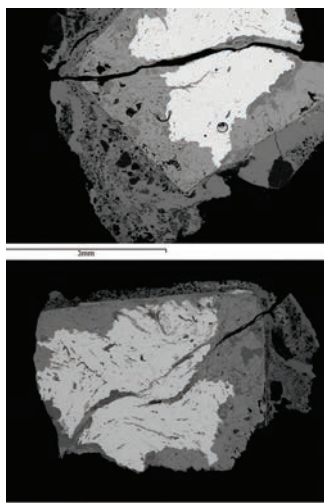


Figura 5. Micrografía en electrones retrodispersados de las secciones de dos clavos romanos bajoimperial (siglos I y II d. C.) de la Villa del Saucedo. Excavación dirigida por un equipo de la UAM. La figura 5A muestra la pátina que conserva la forma cuadrangular del clavo y la espesa capa de concreciones. La figura 5B muestra en cada cara distintos grados de limpieza láser.

Caso práctico II. Detalles de plata

Se trata de un mango de cuchillo de época prerromana, encontrado en la Bienvenida, Ciudad Real. En una limpieza preliminar con microtorno presentaba una superficie lisa. Al limpiarse con láser y bisturí fue apareciendo debajo de los productos de corrosión una decoración en plata (Figuras 6 y 7). La distinta absorción de la luz láser por la plata y el óxido de hierro fue capaz de mostrar la decoración.^[12]

Caso práctico III. Limpieza de pinturas mural policromadas

La Figura 8 corresponde a una pintura mural policromada de época romana. La limpieza de la capa de suciedad/concreciones de carbonatos amenazaba con la pérdida parcial de la pintura que subyacía debajo de la suciedad. Humectando la superficie y con energías bajas del láser se pudo recuperar la pintura sin ser dañada.

Caso práctico IV. Hueso con concreciones calcáreas

La limpieza de carbonatos sobre huesos (hidroxiapatita) es desaconsejada con métodos químicos por la similar naturaleza del objeto y de las concreciones. Si el antropólogo o traceólogo desea estudiar las marcas que puedan tener los huesos bajo las concreciones calcáreas se desaconseja el bisturí por ser susceptible de rayar el hueso durante la limpieza.^[13] El láser es la solución en este problema (Figura 9). Sumergiendo el hueso en agua, el láser maximiza el efec-

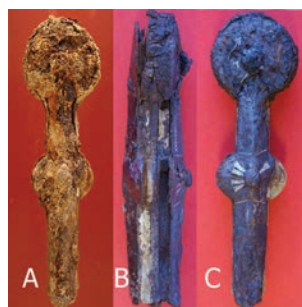


Figura 6. Mango de cuchillo prerromano de la Bienvenida, excavación dirigida por un equipo de la UAM. A) Aspecto del objeto en el momento de su hallazgo. B) Perfil del objeto mostrando su construcción de láminas de hierro y hueso alternadas. C) Objeto limpiado con microtorno y láser.



Figura 7. Detalle del mango de cuchillo anterior donde se aprecian las decoraciones en plata.

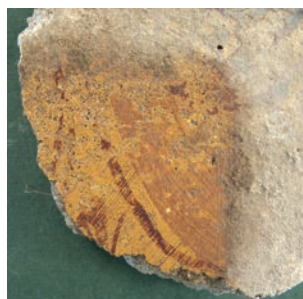


Figura 8. Pintura mural policromada. Presenta una espesa capa de carbonatos y suciedad. La limpieza láser ha retirado esta capa dejando al descubierto la pintura original.



Figura 9. La parte de la izquierda del hueso ha sido limpiada con el láser mientras que la parte derecha presenta la espesa capa de concreciones.

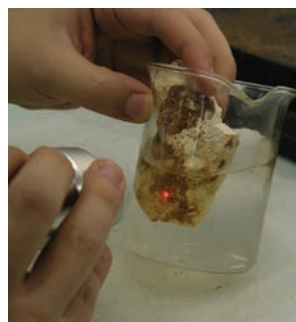


Figura 10. Trabaja con el hueso sumergido conlleva ventajas. El hueso se refrigera evitando su combustión por calentamiento y además el agua calentada forma burbujas que por cavitación ayudarán a desprender las concreciones.

to mecánico y forma además burbujas en la interfaz hueso/concreción. Estas burbujas por un fenómeno de cavitación desprenden lajas de carbonato (Figura 10).

Caso práctico V. Escultura de bronce

Esta mano de bronce, perteneciente a una estatua romana de la ciudad romana de Valeria, Cuenca, fue limpiada principalmente con espátula de ultrasonido. El láser en este caso fue muy útil para llegar a limpiar detalles como las arrugas de los dedos o las uñas ya que la espátula no llegaba a estos resquicios pero la luz láser si llega a cualquier detalle^[14] (Figuras 11 y 12).

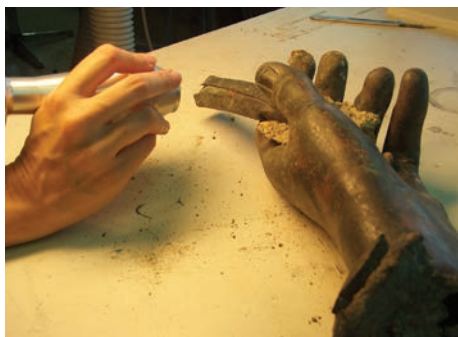


Figura 11. Imagen de la limpieza de la mano de bronce de una estatua romana encontrada en la ciudad de Valeria (Cuenca). Excavación dirigida por un equipo de la UAM.



Figura 12. Detalle de los dedos de la mano. Los dos dedos de la derecha permanecen sin limpiar, mientras que los dos de la izquierda están intervenidos. Nótese el detalle de las uñas y las arrugas; el láser fue útil para la limpieza de estos resquicios.

Conclusiones

El láser puede ser usado para tratar objetos muy alterados y frágiles, ya que no necesita presión mecánica externa, esto evita fragmentación, rayado y exfoliación de la superficie.

Además al ser luz permite llegar a zonas de resquicio donde la limpieza tradicional se encuentra con dificultades.

El láser tiene alto control y puede ser selectivo. El alto control es consecuencia del proceso de eliminación de material que sigue la microestratigrafía de las capas de alteración, permitiendo al restaurador parar la limpieza en el nivel deseado.

La selectividad permite la discriminación de las capas de alteración para ser retiradas con respecto a la superficie original, dependiendo de varios factores como la reflectancia de la superficie y la cohesión del material.

La aplicación del láser a la Conservación y Restauración es hoy día incipiente. Las perspectivas de futuro son el estudio

de los distintos tipos de láseres y distintos materiales, así como una comprensión más profunda de la interacción láser-materia. La evaluación de los parámetros óptimos de limpieza y la evaluación de los daños que puedan causar indican que son necesarias más investigaciones en torno a este tema.

Agradecimientos

Nos gustaría agradecer el esfuerzo y trabajo en el día a día al conjunto de profesionales de la Restauración y Conservación con el cual trabajamos: Ana Isabel Pardo, Margarita Arroyo, Elena Catalán y Maribel Martínez. Parte de las investigaciones presentadas en este trabajo se deben al proyecto del Ministerio de Educación y Cultura: *Conservación, Restauración y Tecnología de los metales dorados de la Edad Media* (HUM2004/02058-Hist).

Bibliografía

- [1] L. Lazzarini, J. F. Asmus, *Bulletin of the American Institute for Conservation and Artistic Works*. **1973**, 13(2), 39–49.
- [2] R. Pini, S. Siano, R. Salimbeni, M. Pasquinucci, M. Miccio. *Journal of Cultural Heritage* **2000**, 1, 129–137.
- [3] M. H. Abraham, G. W. Grime, M. A. Marsh, J. P. Northover, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. **2001**, 181, 688–692.
- [4] S. Siano, R. Salimbeni, R. Pini, A. Giusti, M. Matteini, *Journal of Cultural Heritage*. **2003**, 4, 140–146.
- [5] R. Belli, A. Miotello, P. Mosaner, L. Toniutti, *Appl. Surf. Sci.* **2005**, 247, 369–372.
- [6] J. Chamón, J. Barrio, M. Arroyo, A. I. Pardo, A. L. Ávila, A. Gabaldón, T. Antelo, M. Bueso, *Boletín informativo de la Asociación Española de Ensayos No Destructivos*. **2007**, nº 42, 8–15.
- [7] M. Cooper en *Laser cleaning in conservation, an introduction*. Oxford: Butterworth-Heinemann. **1998**, pp.39–56.
- [8] J. M. Fishburn, M. J. Withford, D. W. Coutts, J. A. Piper *Appl. Surf. Sci.* **2006**, 252, 5182–5188.
- [9] Y. Koh, I. Sárady. *Journal of Cultural Heritage* **2003**, 4, 129–133.
- [10] M. Lage, J. M. Mota en *La limpieza con láser de láminas de grabado calcográfico*. (Ed: J. M. Mota) Calcografía Nacional. Real Academia de Bellas Artes de San Fernando. Madrid, **2003**, pp. 13–27.
- [11] J. Barrio, M. Arroyo, J. Chamón, A. I. Pardo, A. Criado en *Heritage, Weathering and Conservation* Vol 2 (Eds: R. Fort, M. Álvarez de Buergo, M. Gómez-Heras, C. Vázquez Calvo), Taylor & Francis Group, Londres, **2006**, pp. 699–707.
- [12] J. Chamón, J. Barrio, E. Catalán, M. Arroyo, A. I. Pardo. "Nd:YAG laser cleaning of heavily corroded archaeological iron objects and evaluation of its effects." en LACONA VII, **2007**, Madrid. En prensa.
- [13] L. López-Polín. A. Ollé, J. Chamón, J. Barrio, "Laser to remove remains of carbonated matrices from pleistocene fossils." en LACONA VII, **2007**, Madrid. En prensa.
- [14] J. Barrio, J. Chamón, E. Catalán "Examen, Restauración y Conservación de una mano de bronce procedente de una estatua de la ciudad romana de Valeria, (Cuenca)." en Metalespaña'08, **2008**, Madrid. En prensa.