



Aplicación de técnica láser sobre una pieza arqueológica del Museo de Huelva. Foto: Constanza Rodríguez Segovia, IAPH

## Aplicaciones de las técnicas láser en análisis y conservación del patrimonio

Francisco Javier Fortes Román,  
Luisa M.ª Cabalín Robles, José Javier  
Laserna Vázquez, Dpto. de Química  
Analítica, Universidad de Málaga

### Resumen

Las técnicas basadas en láser constituyen una herramienta que cada día más se está consolidando como una firme alternativa a los métodos tradicionales en el campo de la conservación e intervención del patrimonio histórico. Entre ellas, la espectroscopia de plasmas inducidos por láser (técnica LIBS) permite la identificación de los elementos presentes en una muestra. Se trata de una técnica que fue introducida hace más de quince años como una técnica prometedora en el ámbito de la arqueología, la historia del arte y el patrimonio cultural en general, debido, fundamentalmente, a su capacidad de realizar análisis prácticamente a tiempo real sobre cualquier tipo de muestras de forma no destructiva. Los avances en la tecnología portátil han permitido además la construcción de equipos LIBS portátiles para realización de medidas in situ en museos, galerías de arte o yacimientos arqueológicos. No obstante, a pesar de sus reconocidas ventajas y de ser utilizada por numerosos grupos de investigación, no ha conseguido reconocimiento en el ámbito del patrimonio cultural, donde los laboratorios de análisis de rutina en arqueología siguen prefiriendo técnicas basadas en rayos X o las que utilizan un haz de iones. En el presente artículo se discuten las ventajas de LIBS y sus principales aplicaciones.

### Palabras clave

Análisis / Diagnóstico estructural / Espectroscopia /  
Intervención / Limpieza por láser / Patrimonio Cultural /  
Técnica de fluorescencia / Técnica láser

## INTRODUCCIÓN

El esfuerzo realizado por los arqueólogos en investigar nuestro pasado se ha visto seriamente obstaculizado por la escasez de documentos escritos que evidencien la vida y actividad humana en la Antigüedad. Los materiales y la tecnología empleada en los procesos de creación y manufactura de objetos arqueológicos refleja el conocimiento y la mentalidad de la sociedad de la época. Por esta razón, el estudio y determinación de la composición química de los objetos antiguos ofrece a los arqueólogos una herramienta adicional para conocer mejor a nuestros antepasados (CILIBERTO; SPOTO, 2000). Las técnicas basadas en láser son una herramienta que se está consolidando cada día más como una firme alternativa a métodos tradicionales en el campo de la conservación e intervención del patrimonio histórico (FOTAKIS et ál., 2007), (véase tabla 1) pudiéndose distinguir tres tipos de aplicaciones principales:

- Analíticas, para la determinación de la composición elemental o molecular de los materiales. En este campo se utilizan técnicas espectroscópicas basadas en láser tales como, la espectroscopia de plasmas inducidos por láser (LIBS), la fluorescencia inducida por láser (LIF), la espectroscopia Raman láser y la espectroscopia masa láser (LMS).
- Diagnóstico estructural, para la detección y mapeo de defectos en el conjunto de una pieza arqueológica, los cuales pueden ser no visibles o producir efectos invisibles. Para ello se emplean técnicas interferométricas láser basadas en interferometrías holográficas ópticas y digitales.

- Restauración, principalmente limpieza láser. En este campo las técnicas basadas en láser son una herramienta ampliamente utilizada para la eliminación de materiales superficiales indeseables, tales como las incrustaciones negras, contaminantes, barnices oxidados y polimerizados, etc.

Los dos primeros tipos de aplicaciones son no invasivos, ya que no se requiere ningún muestreo o sólo una pequeña cantidad de muestra. En este contexto, las técnicas LIF, Raman y interferometría, pueden considerarse no invasivas. Por el contrario, LIBS es un método invasivo que se basa en un micromuestreo láser de alta precisión, que puede ser aplicado localmente (in situ) y directamente sin preparación de la muestra.

En este resumen se discutirán las principales ventajas de LIBS respecto al resto de técnicas analíticas empleadas en patrimonio cultural, así como las principales aplicaciones de LIBS en este ámbito. Asimismo, se presentarán algunos aspectos fundamentales y aplicaciones de la limpieza con láser y de la diagnosis estructural.

## ESPECTROSCOPIA DE PLASMAS INDUCIDOS POR LÁSER (LIBS)

La espectroscopia de plasmas inducidos por láser fue introducida hace más de quince años como una técnica muy prometedora en el campo del patrimonio cultural (ANGLOS, 2001). A pesar de las reconocidas ventajas de la técnica y ser utilizada por numerosos

TÉCNICA	APLICACIÓN	VENTAJAS	DESVENTAJAS
LIF	Análisis molecular de materiales, tales como pigmentos, aglomerantes, etc.	No invasivo In situ Remoto	Complejidad espectral Sensibilidad limitada No base de datos
Espectroscopia Raman	Análisis molecular de materiales orgánicos e inorgánicos, tales como pigmentos, composición estructural	No invasivo In situ Microscópico	Interferencia de fluorescencia Aplicabilidad limitada
LIBS	Análisis elemental directo y determinación de compuestos orgánicos e inorgánicos, tales como pigmentos inorgánicos, contaminantes, etc.	No preparación de muestra In situ Control <i>on line</i> Análisis estatigráfico	Invasivo (microanálisis) No da información composicional
LMS	Análisis elemental y molecular tales como pigmentos, aglomerantes, distribución isotópica	Sensibilidad alta	Intrusivo Preparación de muestra Aplicabilidad limitada
Velocimetría Doppler	Diagnóstico estructural	Aplicabilidad fácil Portátil Caracterización dinámica	Excitación acústica Fuente de excitación masiva o en contacto Caracterización de capas superficiales
Prueba no destructiva de interferometría holográfica (HINDT)	Diagnóstico estructural	Resolución alta Información superficial y en conjunto Portátil Aplicaciones in situ	Interpretación de los resultados Aislamiento vibracional Para aplicaciones in situ influye el medio fotosensible
Limpieza láser	Piedra, pinturas, madera, papel, marfil, pieles	No contacto Posibilidad de monitorización <i>on line</i> Controlable Resolución espacial alta	Intrusivo Posible efectos irreversibles a tiempo corto o largo Se necesita estudio preliminar Coste

Tabla 1. Aplicaciones de las técnicas basadas en láser en el patrimonio cultural

grupos de investigación, LIBS no ha conseguido el reconocimiento ni la popularidad que se merece en el ámbito del patrimonio cultural. Así, los laboratorios de análisis de rutina en arqueología siguen prefiriendo las técnicas basadas en rayos X o aquellas que utilizan un haz de iones, como por ejemplo la microscopía electrónica de barrido (SEM), fluorescencia de rayos X (XRF), difracción de rayos X (DRX) y la emisión de rayos X inducidos por protones (PIXE).

La técnica LIBS se enmarca dentro del conjunto de técnicas analíticas basadas en espectrometría de emisión atómica. En una muestra sometida a la acción de un pulso láser con suficiente energía, se genera un plasma con una alta temperatura y densidad electrónica, útil para determinar las especies atómicas que constituyen el material de partida (MIZIOLEK; PALLESCI; SCHECHTER, 2006; RADZIEMSKI; CREMERS, 1989). La ablación láser, es decir, el proceso de separar material de la muestra de interés, puede utilizarse como método previo de vaporización y excitación del material para el posterior análisis con otras técnicas, tales como llama, horno de grafito, plasma de acoplamiento inductivo (ICP) o espectrometría de masas (LA-MS). El análisis directo de la emisión producida por el plasma es lo que se conoce como LIBS (RADZIEMSKI, 2002). En esta técnica, las líneas espectrales permiten la identificación de los elementos presentes en la muestra, mientras que las intensidades espectrales se utilizan para la medida de su abundancia, tanto a nivel de elementos mayoritarios, como de componentes traza. Las medidas cuantitativas pueden efectuarse mediante un procedimiento de calibración con patrones, alcanzándose en este caso una

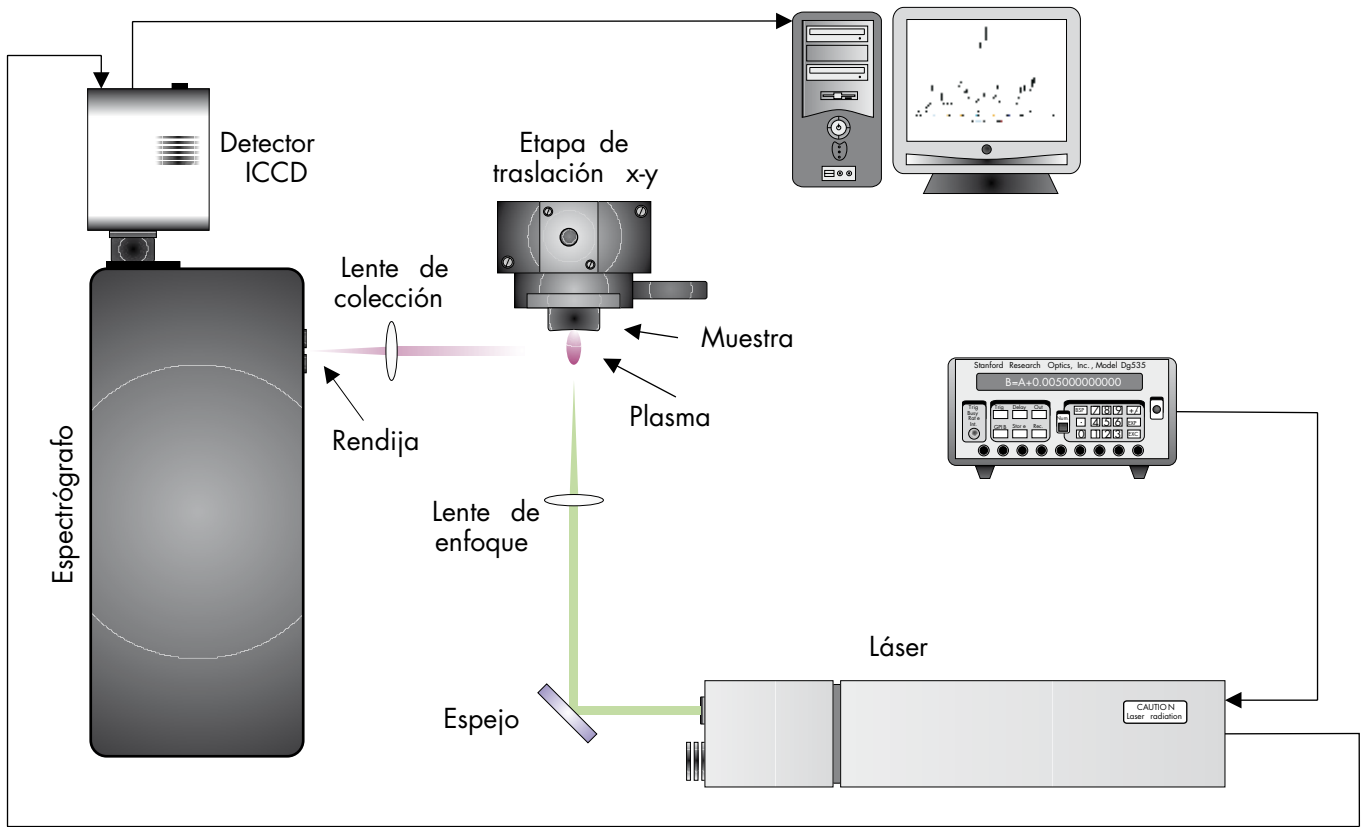
exactitud mejor que el 2-3%, o mediante modelización del plasma, que permite una evaluación semicuantitativa de la composición de la muestra sin necesidad de estándares (RUSSO, 1995)

## VENTAJAS DE LIBS EN EL ANÁLISIS Y DIAGNÓSTICO DEL PATRIMONIO CULTURAL

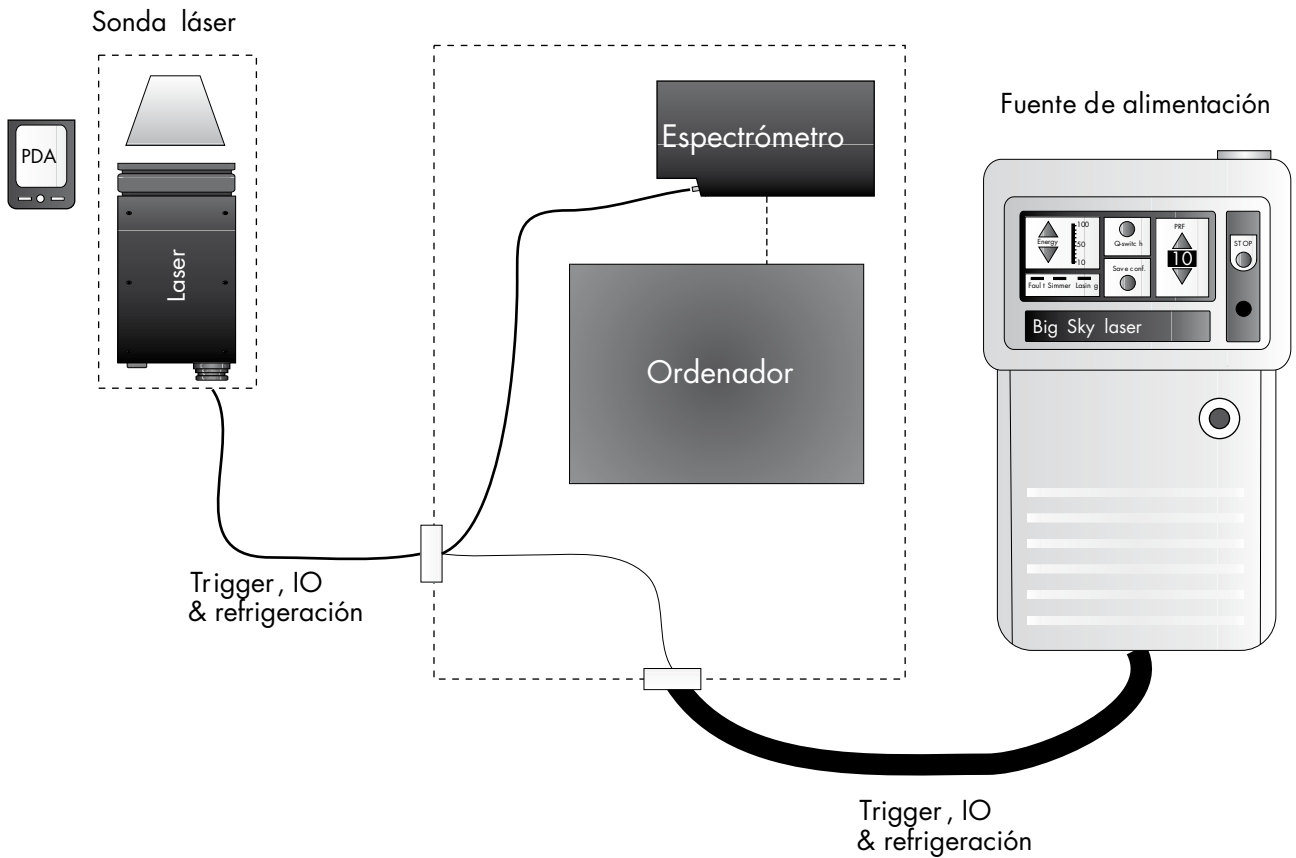
En los últimos años LIBS se ha convertido en una técnica analítica muy valiosa para la caracterización y conservación en el campo de la arqueología, la historia del arte y el patrimonio cultural en general. Como se ha mencionado anteriormente, LIBS posee características que la convierten en una técnica muy atractiva en el análisis de objetos de interés patrimonial (NIEMAX, 2001; WINFORDNER et ál., 2000). Así, LIBS es un método de análisis muy simple capaz de ofrecer los resultados del análisis prácticamente a tiempo real. Además, la capacidad de LIBS de realizar análisis de cualquier tipo de muestras (casi de forma no destructiva) sin necesidad de preparación de las mismas, ha contribuido favorablemente a la caracterización de una gran variedad de objetos arqueológicos, ya sean vidrios, esculturas, metales arqueológicos, madera, cerámica o incluso obras de arte pintadas. Actualmente, los continuos avances en el campo de la tecnología portátil han permitido la construcción de equipos LIBS portátiles para la realización de medidas in situ en museos, galerías de arte, cuevas o en cualquier excavación arqueológica. La capacidad de LIBS de poder efectuar análisis in situ elimina la necesidad de realizar un mues-

TÉCNICA ANALÍTICA	TIPO DE INFORMACIÓN	APLICACIONES
Espectroscopía de absorción/emisión atómica	Información elemental	Análisis elemental de cerámica, metales, pigmentos y vidrio
Plasma de acoplamiento inductivo-espectroscopía de emisión atómica (ICP-OES)	Información elemental	Análisis de elementos traza y mayoritarios de metales y minerales
Plasma de acoplamiento inductivo/espectrometría de masas (ICP-MS)	Información elemental	Análisis de elementos traza e isótopos de metales y minerales
Espectrometría de masas de iones secundarios (SIMS)	Información elemental	Análisis elemental de pigmentos, metales, aleaciones y minerales
Microscopía electrónica de barrido (SEM)	Información morfológica	Mapping y análisis elemental de pigmentos, cerámica, metales y minerales
Espectroscopía infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)	Estructura molecular	Análisis de pigmentos y materiales orgánicos
Espectroscopía Raman	Información estructural	Minerales, productos de corrosión, pigmentos orgánicos e inorgánicos y aglutinantes
Fluorescencia de Rayos X (XRF)	Composición química elemental	Análisis elemental de pigmentos, metales y minerales
Difracción de Rayos X (XRD)	Información estructural	Análisis de pigmentos y minerales
Emisión de Rayos X inducido por partículas (PIXE)	Información elemental	Análisis de elementos traza y mayoritarios de pigmentos, cerámica, metales y minerales
Análisis isotópico	Datación y procedencia	Cualquier tipo de material

Tabla 2. Principales técnicas analíticas en el análisis del patrimonio cultural



a



b

1a-b. LIBS experimental de a) equipo de laboratorio y b) equipo portátil

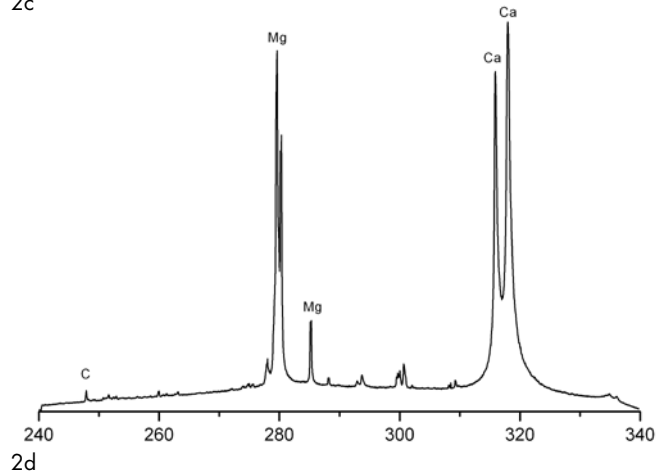
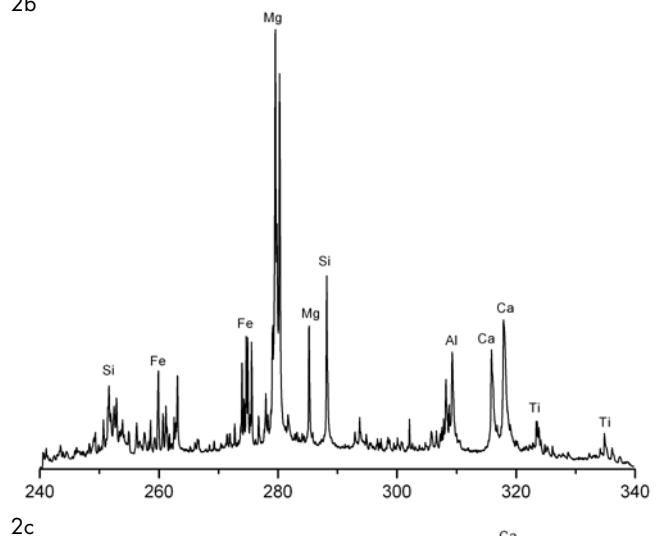
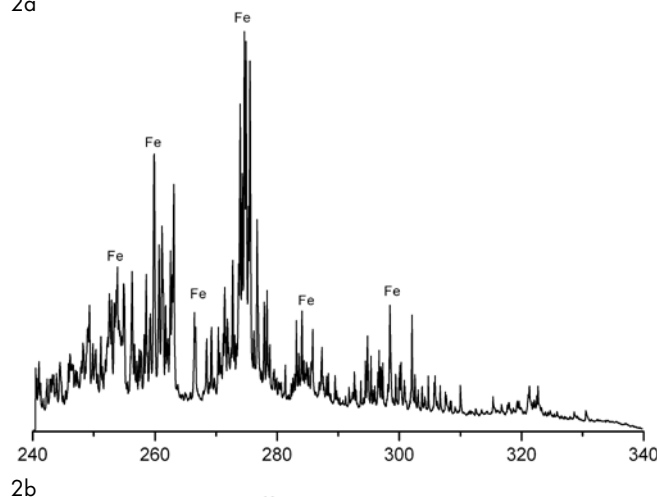
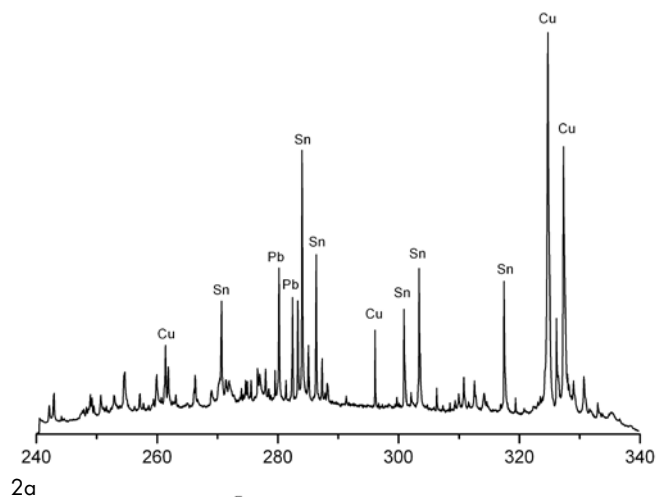
treo sobre la muestra, reduce el tiempo del análisis y evita posibles etapas que puedan provocar el daño del objeto. En las imágenes 1a y 1b se muestran los componentes principales de un sistema LIBS de laboratorio y de un equipo portátil. Estos sistemas fueron descritos por Fortes y sus colaboradores (FORTES et ál., 2007a). Para que un equipo LIBS se pueda catalogar como portátil, debe reunir una serie de requisitos generales como la sencillez, robustez, debe ser fácil de automatizar, tener independencia energética y capacidad de analizar en cualquier entorno real. Otra de las ventajas de LIBS es la capacidad de realizar análisis químicos de objetos arqueológicos con una resolución espacial del orden de las micras. Además, la posibilidad de efectuar perfiles de profundidad y la información analítica que puede ser extraída de los mismos resulta de gran importancia en la caracterización química de artefactos arqueológicos.

El gran número de ventajas que ofrece LIBS en este tipo de aplicaciones ha motivado un aumento considerable en el potencial de la técnica en los últimos años, siendo cada vez mayor el número de grupos que trabajan en esta línea de investigación. A pesar de esto, la técnica no ha dejado de ser considerada como una herramienta alternativa a otras técnicas analíticas empleadas comúnmente en el campo de la arqueología. Asimismo, las técnicas utilizadas en el análisis de rutina de objetos de interés patrimonial son la espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier, la espectroscopía Raman, la microscopía electrónica de barrido, la fluorescencia de rayos X, la difracción de rayos X, la espectrometría de masas de iones secundarios, la emisión de rayos X inducido por partículas o el análisis por activación neutrónica. En la tabla 2 (véase página 77) se recogen las aplicaciones más importantes de estas técnicas en el patrimonio cultural. Cada técnica tiene sus ventajas e inconvenientes de forma que la elección de una técnica analítica vendrá determinada por las propiedades físico-químicas de la pieza, las características propias de la técnica y la aplicación analítica. De todas formas, lo ideal en el análisis de muestras de interés patrimonial sería utilizar un conjunto de técnicas distintas puesto que cada una de ellas puede ofrecer una información complementaria imposible de obtener por cualquiera de las demás.

## APLICACIONES DE LIBS EN PATRIMONIO CULTURAL

### Análisis y diagnóstico

A continuación se detallan algunos de los ejemplos más representativos a los que se puede aplicar la técnica LIBS en el análisis cualitativo y cuantitativo de muestras arqueológicas incluyendo aleaciones metálicas, cerámicas, rocas y mármoles y pigmentos. La imagen presenta los espectros LIBS característicos de una aleación de bronce (imagen 2a), una aleación de hierro (imagen 2b), una cerámica (imagen 2c) y un mármol (imagen 2d). Como se observa, el espectro LIBS de una aleación de bronce presenta las líneas de emisión correspondientes a Cu, Sn y Pb. Por otro lado, la composición típica de la cerámica analizada presenta Si,



2a-2d. Espectros LIBS característicos de a) aleación de bronce, b) aleación de hierro, c) cerámica y d) mármol

Ca, Mg, Al, Fe y Ti, mientras que el mármol es principalmente una dolomita de Ca y Mg.

### Aleaciones metálicas

A través del conocimiento en detalle de la estructura y los constituyentes químicos de un material se puede descubrir una información muy valiosa sobre el significado histórico y artístico del objeto (ANGLOS, 2001; GIAKOU MAKI; MELESSANAKI; ANGLOS, 2007). Así, el análisis cualitativo debe ser el primer paso a realizar en la caracterización química de un objeto arqueológico (ADRIAENS, 2005), ya sea metal, cerámica, esculturas, cuadros, pigmentos, rocas o elemento decorativo.

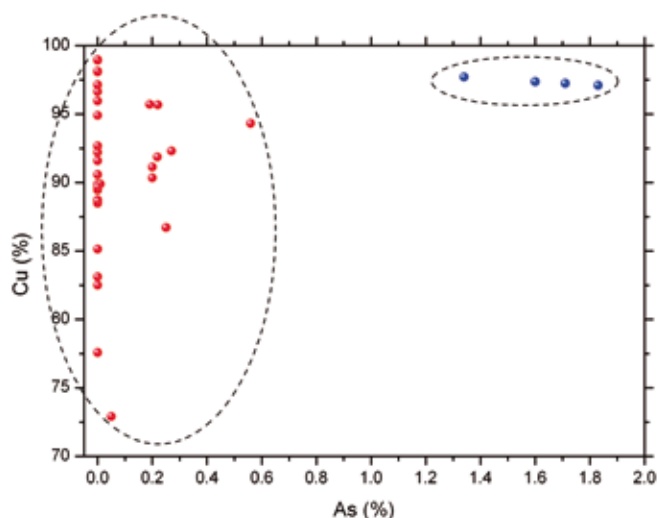
Los materiales metálicos más importantes en la Antigüedad son las aleaciones de cobre (cabe destacar los bronce, aleación de cobre y estaño) durante la Edad del Bronce y posteriormente los materiales de hierro. Otros elementos con base de plata y oro suelen ser muy utilizados en esta época como elementos u objetos decorativos. Melessanaki y colaboradores (MELESSANAKI et ál., 2002) demostraron las ventajas de LIBS para obtener información elemental sobre el material utilizado en la fabricación de un conjunto de objetos cerámicos y metálicos procedentes de diversos yacimientos arqueológicos de Creta (Grecia). Los autores resaltan el potencial de la técnica en términos de rapidez, permitiendo el análisis de una gran variedad de técnicas en muy poco tiempo.

Las aleaciones basadas en cobre han evolucionado a lo largo de la Edad de los Metales de forma que el contenido metálico de estos materiales permite asignar la pieza con la época en la que el objeto fue fabricado. Así, se puede establecer una clasificación cronocultural de la Edad de los Metales en base al contenido metálico de las piezas. Fortes y colaboradores (FORTES et ál., 2005) realizaron un análisis cuantitativo de un conjunto de 37 piezas procedentes de dos yacimientos arqueológicos de la provincia de Málaga. Los autores establecieron el arsénico como un elemento clave para discernir entre la Edad del Bronce y la Edad del Hierro. En la imagen 3 se representan las concentraciones de cobre y ar-

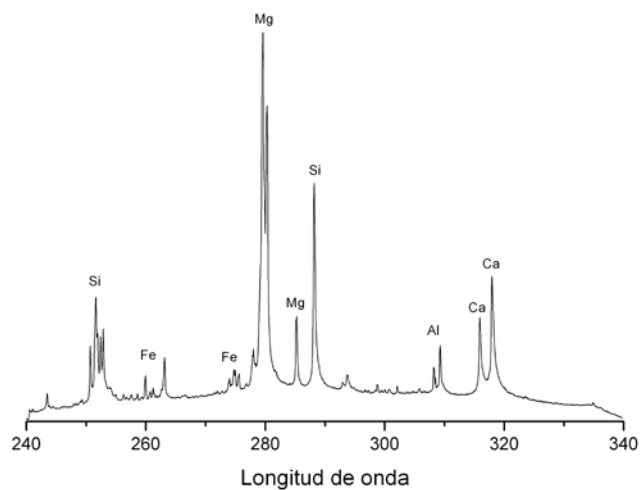
sénico de las piezas estudiadas. Así, se establecieron dos grupos de piezas de 1.3-1.9% As y 0.0-0.6% As, que permitía clasificar las muestras en la Edad del Bronce y la Edad del Hierro, respectivamente. Los resultados cuantitativos demostraron que la clasificación establecida por LIBS concordaba con el criterio arqueológico de datación. Los mismos autores han propuesto recientemente una clasificación cronocultural de un grupo de monedas antiguas procedentes de Alejandría (FORTES; CABALÍN; LASERNA, 2007b). Las muestras (aleaciones ternarias de cobre, estaño y plomo) se catalogaron en cinco épocas distintas del Imperio romano en base a sus relaciones de intensidad de estaño y plomo respecto al cobre, demostrando la posibilidad de clasificar las piezas en base a su composición elemental.

Fantoni y colaboradores (FORNARINI et ál., 2006) estudiaron teóricamente y experimentalmente la influencia de la longitud de onda (1064 y 355 nm) de un láser de Nd:YAG en el análisis y diagnóstico de objetos de bronce. Se utilizó un conjunto de bronce cuaternarios (Cu, Sn, Pb y Zn). Las medidas se realizaron en el mismo conjunto de muestras y bajo las mismas condiciones para poder validar el modelo a diferentes longitudes de onda. Las concentraciones calculadas a partir de los datos experimentales eran más exactas y precisas al utilizar la longitud de onda a 355 nm que cuando se utilizaba la de 1064 nm. Sin embargo, la composición de la pluma nunca alcanza valores estequiométricos en ambas longitudes de onda incluso a alta fluencia. Una nueva línea de trabajo, realizada por este mismo grupo de investigación, se centra en el análisis de objetos arqueológicos submarinos. Se trata de un proyecto muy ambicioso que intenta caracterizar los bienes patrimoniales sumergidos en las costas de Italia. En este sentido, los experimentos se realizaron con una configuración de doble pulso LIBS (DP-LIBS) para conseguir un aumento en la intensidad de la señal y una mejora en los límites de detección (LOD's) (GIACOMO et ál., 2004). Así, el primer pulso genera una burbuja en la superficie del material, favoreciendo la ablación del segundo pulso láser y obteniendo de este modo mejores resultados que en modo LIBS normal (SP-LIBS). Los resultados obtenidos demostraron el potencial de LIBS para el reconocimiento in situ de materiales arqueológicos sumergidos (GIACOMO et ál., 2005; LAZIC et ál., 2005a; LAZIC et ál., 2005b). Además, los autores consiguieron realizar con éxito un análisis cuantitativo de los materiales analizados.

El análisis cuantitativo de muestras patrimoniales ha sido siempre un factor fundamental durante la investigación arqueológica, ofreciendo información muy valiosa en términos de análisis y conservación del patrimonio cultural. Por otro lado, la dificultad para encontrar materiales de referencia apropiados, la gran variabilidad superficial y en profundidad del contenido metálico, así como los efectos de matriz de este tipo de muestras han dificultado enormemente la realización de análisis cuantitativos (FORTES et ál., 2005) en este campo de investigación. Actualmente, este tipo de análisis se llevan a cabo sin necesidad de realizar rectas de calibrado, únicamente a través del cálculo de la temperatura y densidad electrónica del plasma a partir de consideraciones

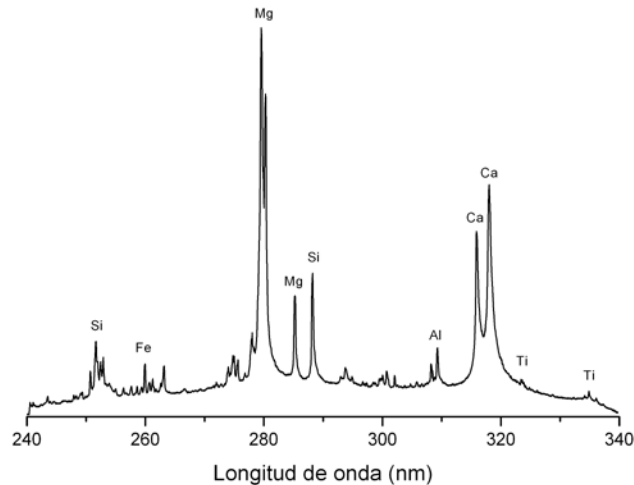


3. Comparación de las concentraciones de cobre y arsénico obtenidas por LIBS



a

4. Espectros LIBS de a) arenisca y b) caliza



b

de equilibrio termodinámico local (LTE). Palleschi y colaboradores (CIUCCI et ál., 1999; TOGNONI et ál., 2010) han desarrollado en los últimos años un modelo de cuantificación libre de calibración, lo que se conoce con el nombre de CF-LIBS (free calibration LIBS), aplicando esta aproximación al análisis de materiales arqueológicos. Así, Colao y colaboradores (COLAO et ál., 2002) llevaron a cabo un análisis semicuantitativo de objetos de bronce y muestras cerámicas a partir del cálculo de temperaturas y densidades electrónicas de las distintas especies presentes en la muestra. Posteriormente, Corsi y colaboradores (CORSI et ál., 2005) realizaron un análisis cuantitativo de un conjunto de 12 muestras de bronce (2500-2000 A.C.) procedentes de un yacimiento arqueológico de Italia. Los resultados demostraron la capacidad de CF-LIBS para cuantificar muestras arqueológicas sin necesidad de realizar una curva de calibrado. La aplicación de métodos estadísticos como el análisis por componentes principales (PCA) establece una clasificación de estas piezas. Recientemente, Fornarini y colaboradores (FORNARINI et ál., 2005) han realizado un modelo teórico para el análisis cuantitativo de objetos de bronce. El modelo se basa en el cálculo del flujo de calor monodimensional, donde la dependencia de la temperatura y la estequiometría de la pluma con las propiedades de la muestra, son debidas a las interacciones de vaporización. Los resultados obtenidos experimentalmente concordaban en buena medida con los obtenidos a partir del modelo teórico.

LIBS también se ha aplicado en el análisis y caracterización de otros tipos de aleaciones metálicas, utilizadas normalmente en joyería y otros elementos decorativos. Así, LIBS se ha empleado como herramienta no destructiva para distinguir muestras de perlas originales, de posibles imitaciones (LIE et ál., 2006). Las muestras se caracterizaron a través de las líneas de C, H, Na y Mg del espectro obtenido y las medidas de dureza realizadas a partir de la relación Ca (II) 396.8 nm/Ca (I) 422.6 nm. Por su parte, Luque de Castro (JURADO-LÓPEZ; LUQUE DE CASTRO, 2003; GARCÍA-AYUSO et ál., 2002) desarrolló un método para identificar y cuantificar los componentes mayoritarios (oro y plata) en muestras de joyería. La aproximación de mínimos cuadrados (PLS) les permite garantizar la exactitud de los resultados obtenidos por LIBS.

#### Cerámica, rocas y mármoles

Los objetos cerámicos (con o sin decoración) son muy abundantes y resultan muy útiles en la datación y caracterización de yacimientos arqueológicos. La caracterización de piezas cerámicas implica la determinación (cualitativa y cuantitativa) de los componentes traza o minoritarios, normalmente específicos de la zona geológica de la materia prima empleada. La excelente resolución lateral y en profundidad de LIBS permite realizar microanálisis tanto del sustrato cerámico como del pigmento utilizado en su decoración (MELESSANAKI et ál., 2002). Es posible establecer una relación entre la composición del objeto y su procedencia a partir de análisis de correlación lineal (ANZANO et ál., 2002; LÓPEZ et ál., 2005; LÓPEZ et ál., 2006).

En referencia al material estructural, se han utilizado distintos tipos de piedras y rocas a lo largo del tiempo en multitud de construcciones de índole patrimonial. Entre las piedras de carácter estructural cabe destacar el uso de arenisca y caliza (imagen 4) en la mayoría de edificios y monumentos de la Antigüedad, mientras que el mármol se considera un elemento decorativo tanto en esculturas como en edificios. La caracterización y el conocimiento en detalle de esta clase de materiales pueden ofrecer información acerca del origen de la pieza y además ayudar al conservador a trazar la línea de restauración más apropiada en cada caso. En este sentido, LIBS se ha aplicado en la caracterización química de mármoles blancos (LAZIC et ál., 2004) (material base e incrustaciones superficiales). El objetivo de este trabajo consistía en realizar un análisis cuantitativo a partir de muestras certificadas de  $\text{CaCO}_3$  de distintas concentraciones para posteriormente, establecer una etapa de limpieza (COLAO et ál., 2004) que eliminara de forma controlada las incrustaciones de la superficie del mármol. Análogamente, la caracterización química de diferentes clases de piedra caliza así como el proceso de limpieza de este tipo de material también ha sido evaluada por LIBS (COOPER; EMMONY; LARSON, 1995; KLEIN et ál., 1999: 441; GÓMEZ-HERAS et ál., 2003).

Un aspecto muy importante que debe ser tenido en cuenta son las dificultades que existen en la mayoría de los casos para rea-



5. Detalle fotográfico del sistema portátil en la Catedral de Málaga.  
Foto: Francisco Javier Fortes Román

lizar en laboratorio este tipo de análisis. Estos materiales se encuentran en edificios y obras de arte de alto valor imposibilitando de esta forma la toma de muestras. En estos casos resulta imprescindible el empleo de equipos portátiles que permitan realizar análisis in situ. Precisamente, el laboratorio láser de la Universidad de Málaga ha desarrollado diversos equipos portátiles utilizados en un amplio rango de aplicaciones dentro del patrimonio cultural. Así, este equipo se ha evaluado in situ en la Cueva de Nerja (Málaga) para estimar la capa de alteración presente en los espeleotemas (CUÑAT et ál., 2005). En la imagen 5 se muestra un detalle fotográfico del sistema portátil durante los trabajos realizados en la Catedral de Málaga. En un reciente estudio Fortes y colaboradores (FORTES et ál., 2007c) han realizado una caracterización química de la fachada de la catedral de Málaga mediante la construcción de mapas químicos de distribución de los distintos materiales empleados en su construcción (caliza, arenisca, mármol y mortero). En la imagen 6 se describe brevemente el método de generación de mapas químicos. Los mapas de composición generados por LIBS ofrecen información visual sobre la distribución espacial de los constituyentes elementales de la roca estructural, ofreciendo una información crucial sobre la composición química del edificio, aunque LIBS también podría ofrecer datos adicionales sobre la limpieza, el deterioro, la conservación y el tratamiento químico de la superficie.

### Pigmentos

Pinturas, frescos y manuscritos pintados son una parte inherente de nuestro patrimonio cultural. Los pigmentos utilizados en estos objetos son característicos de la época en la que la pieza fue fabricada, su procedencia y en muchos casos del artista. La información microscópica y molecular sobre la naturaleza y distribución de estos pigmentos puede además, resolver preguntas como la técnica de pintura empleada, su autenticidad o las condiciones más adecuadas para su restauración y conservación. Actualmente, la microscopia Raman y la ablación láser son las técnicas más empleadas en la identificación de pigmentos (ANGLOS; COURIS; FOTAKIS, 1997; CASTILLEJO et ál., 2000). En este sentido, existen bases de datos de pigmentos, analizados por ambas técnicas, que

permiten la identificación de los mismos en base a su composición química. Además, en estas bases de datos se recogen las épocas en las que estos pigmentos se empezaron a utilizar, permitiendo así una estimación indirecta de su edad y autenticidad (véase tabla 3). Normalmente, los pigmentos se mezclan con un aglutinante para formar la pintura, constituyendo así una pasta relativamente viscosa que se aplica sobre la superficie del sustrato. En la imagen 7 se esquematiza la sección cruzada de una obra de arte pintada, compuesta por dos capas de pintura aplicadas sobre una capa de preparación que hace de barrera entre la pintura y el sustrato. Salvo algunas excepciones, la mayoría de los pigmentos utilizados desde la Antigüedad se tratan de pigmentos inorgánicos debido a su mayor estabilidad química, resistencia a la luz y disponibilidad en forma de minerales naturales o derivados de simples reacciones químicas.

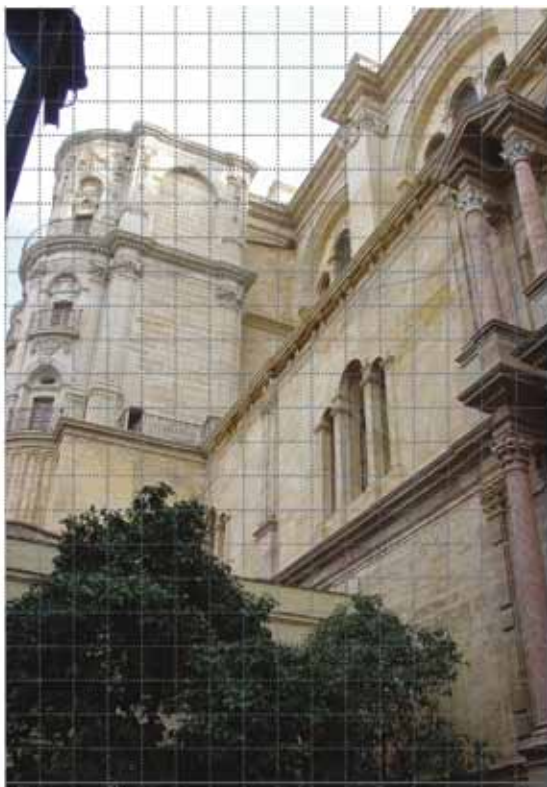
El grupo de investigación de Fotakis y Anglos ha centrado gran parte de su línea de trabajo en la aplicación de LIBS en la identificación de pigmentos en una gran variedad de muestras de interés patrimonial (MELESSANAKI et ál., 2002; ANGLOS; COURIS; FOTAKIS, 1997; GEORGIOU et ál., 1998; BURGIO et ál., 2001; BRYLSBAERT; MELESSANAKI; ANGLOS, 2006; MELESSANAKI et ál., 2002; CASTILLEJO et ál., 2000). La diferente composición química de los pigmentos inorgánicos se refleja en el espectro LIBS, lo cual permite identificar y discriminar entre tipos de pigmentos. La adecuada identificación de un pigmento viene determinada por la correlación existente entre los datos LIBS obtenidos y el color de la pintura analizada. Las imágenes 8a y 8b son un ejemplo claro del potencial que ofrece la técnica para discriminar entre una pintura original (8a) y una restauración (8b). En este sentido, se pueden observar las diferencias espectrales existentes entre ambas pinturas ya que las líneas de Pb están presentes en la pintura original mientras que la restauración contiene Ti. Por otro lado, la posibilidad de realizar análisis en profundidad es una ventaja añadida que permite un estudio pormenorizado de las diferentes capas que componen una pintura. La imagen 9 muestra un perfil de profundidad de sucesivos eventos láser sobre una pintura bizantina del siglo XIX donde se esquematizan las diferentes capas de pintura así como el sustrato, la capa de preparación y el recubrimiento de barniz. Además, diversas aplicaciones de LIBS han permitido el análisis detallado de pigmentos en manuscritos y documentos (imagen 10).

Igualmente, hay que resaltar los trabajos realizados en los últimos años por el grupo de investigación de Marta Castillejo en el CSIC (Madrid) para la caracterización e identificación de pigmentos (GEORGIOU et ál., 1998; OUJJA; REBOLLAR; CASTILLEJO, 2003; CASTILLEJO et ál., 2001; OUJJA et ál., 2005a).

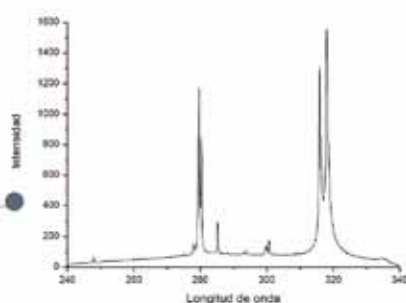
### Limpieza láser

La principal diferencia entre la ciencia dedicada a la restauración y conservación respecto a la ciencia de materiales reside en el hecho de que el conservador no puede experimentar con la pieza

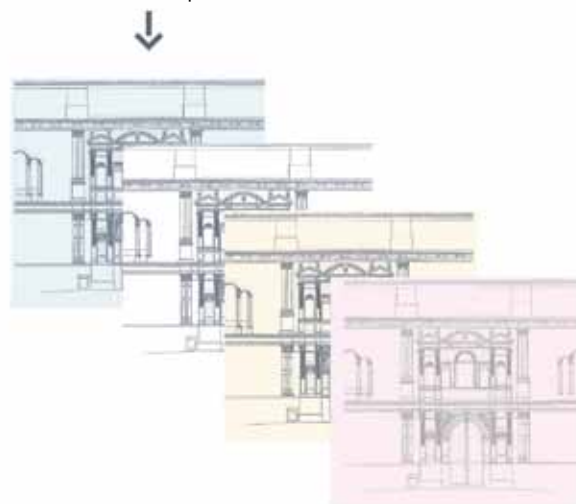
Coordenada espacial y



Coordenada espacial x



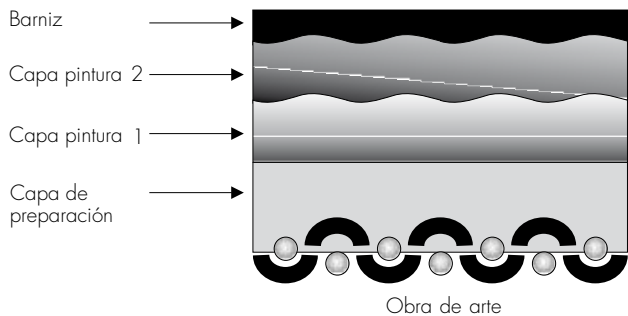
Información espectral



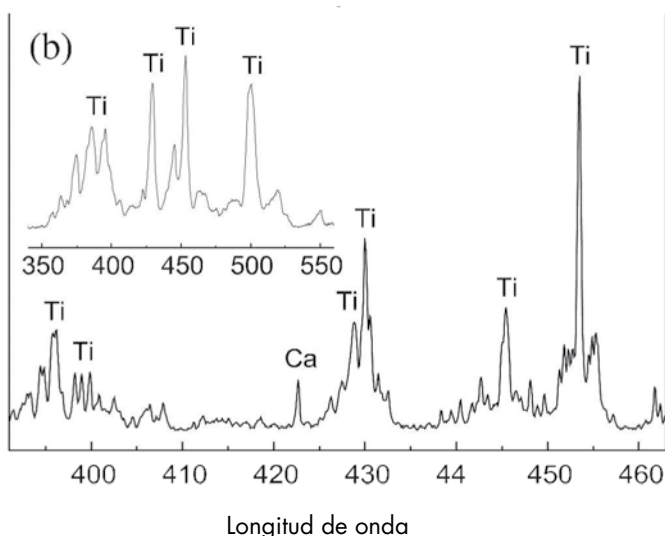
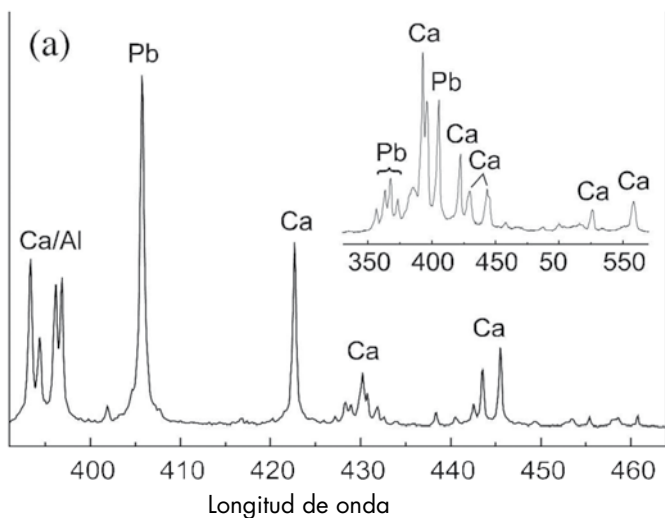
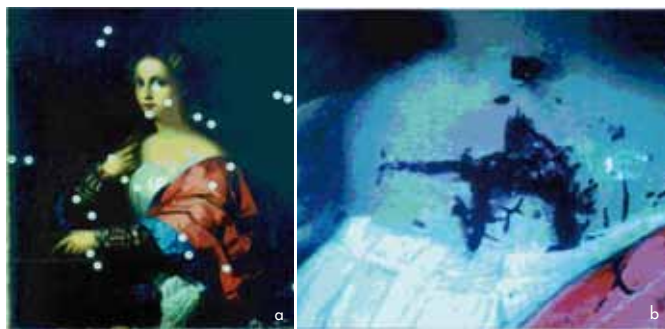
6. Metodología empleada para la generación de imágenes químicas

PIGMENTO	COLOR	NOMBRE QUÍMICO	FÓRMULA	FECHA
Lámpara negra	Negro	Carbono amorfo	C	3000 a. de C.
Galena	Negro	Sulfuro de plomo (II)	PbS	Mineral
Magnetita	Negro	Óxido de hierro (II/III)	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Mineral
Metacinabrio	Negro	Sulfuro de mercurio (II)	HgS	mineral
Vino negro	Negro	Carbono	C	Romana
Azurita	Azul	Carbonato básico de cobre (II)	2 CuCO <sub>3</sub> · Cu(OH) <sub>2</sub>	Mineral
Azul cobalto	Azul	Vidrio de aluminio dopado con cobalto (II)	CoO · Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1775
Azul egipcio	Azul	Silicato de cobre y calcio	CaO · CuO · 4SiO <sub>2</sub>	3100 a. de C.
Fluorita	Azul	Fluoruro de calcio	CaF <sub>2</sub>	Mineral
Azul Prusia	Azul	Hexacianoferrato (II) de hierro (III)	Fe <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sub>3</sub> · 14-16H <sub>2</sub> O	1704
Ocre	Naranja	Óxido de hierro (III) hidratado	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · H <sub>2</sub> O + arcilla, etc.	Mineral
Siena	Naranja	Óxido de hierro (III)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + arcilla, etc.	Antigüedad
Óxido de cromo	Verde	Óxido de cromo (III)	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Desde s. XIX
Verde cobalto	Verde	Zincato de cobalto (II)	CoO · nZnO	1780
Verde esmeralda	Verde	Arsenoacetato de cobre (II)	Cu(C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> · 3Cu(AsO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	1814
Malaquita	Verde	Carbonato básico de cobre (II)	CuCO <sub>3</sub> · Cu(OH) <sub>2</sub>	Mineral
Rojo cadmio	Rojo	Seleniuro de cadmio (II)	CdSe	1910
Plomo rojo	Rojo	Óxido de plomo (II, IV)	Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Antigüedad
Realgar	Rojo	Sulfuro de arsénico (II)	As <sub>4</sub> S <sub>4</sub>	Mineral
Bermellón	Rojo	Sulfuro de mercurio (II)	HgS	Mineral y sintético
Rutilo	Blanco	Óxido de titanio (IV)	TiO <sub>2</sub>	1947
Yeso	Blanco	Sulfato cálcico hidratado	CaSO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O	Mineral
Caolín	Blanco	Capas de aluminosilicatos	Al <sub>2</sub> (OH) <sub>4</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Mineral
Plomo blanco	Blanco	Carbonato básico de plomo (II)	2PbCO <sub>3</sub> · Pb(OH) <sub>2</sub>	Mineral y sintético
Amarillo bario	Amarillo	Cromato de bario	BaCrO <sub>4</sub>	Desde s. XIX
Amarillo cadmio	Amarillo	Sulfuro de cadmio	CdS	Mineral y sintético
Amarillo zinc	Amarillo	Cromato de zinc	ZnCrO <sub>4</sub>	Desde s. XIX

Tabla 3. Principales pigmentos inorgánicos utilizados en patrimonio cultural



7. Esquema ilustrado de una estratigrafía típica de un cuadro donde se esquematiza la capa de preparación, las capas de pintura y el barniz

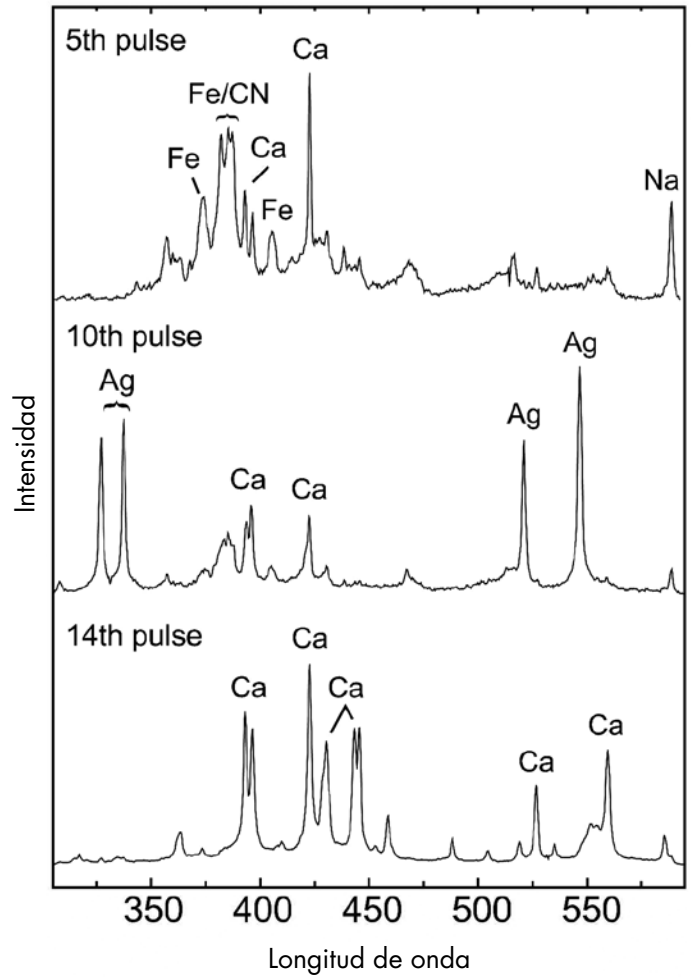
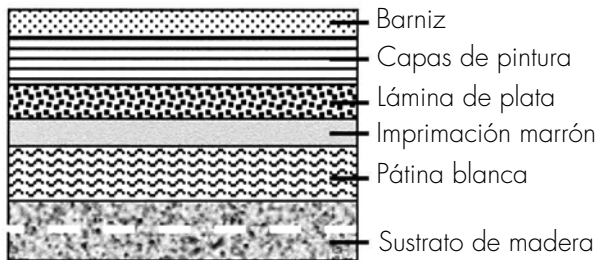
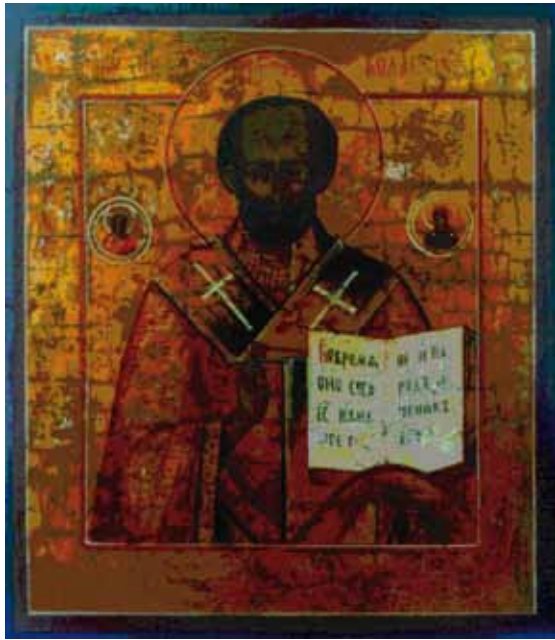


8. Espectros LIBS de a) una pintura original y b) una restauración posterior de un cuadro. Los principales elementos composicionales de ambas capas están etiquetados en el espectro. Fuente: ANGLOS et ál., 2001

a restaurar. Así, la primera norma que se debe cumplir en conservación es que el objeto debe permanecer intacto, aunque en la práctica este requisito resulta difícil de conseguir. En este sentido, la restauración y conservación implica el conocimiento, de una u otra forma, del material empleado en su fabricación así como de los productos de degradación presentes en la superficie del material, su autenticidad, la edad y la identificación de posibles restauraciones anteriores. La información acerca de los indicadores de degradación permite al investigador elegir la herramienta más adecuada para su restauración. La limpieza es un factor muy importante puesto que suele ser el primer paso a realizar en la restauración y conservación de este tipo de objetos. Por otro lado, si la etapa de limpieza se realiza de forma descuidada puede deteriorar y acelerar el proceso de descomposición y envejecimiento de la pieza. Así, los métodos clásicos de limpieza suelen producir algún tipo de deterioro sobre la superficie de la misma. Por ejemplo los métodos mecánicos de limpieza comprenden la eliminación de la suciedad del objeto a través de la colisión del medio de limpieza con la capa de suciedad o corrosión. Sin embargo, tal y como se muestra en la imagen 11 en este tipo de métodos no se puede controlar la limpieza en función del grado de suciedad presente en la misma. Actualmente, el uso de la tecnología láser como herramienta de conservación está en expansión (TORNARI et ál. 2000: 309). Aunque la interacción láser-materia se considera un hecho bien estudiado, la interacción del haz láser con materiales de interés patrimonial es un nuevo campo de interés científico. Así, la limpieza láser de objetos arqueológicos es cada vez más popular, creciendo de igual forma su campo de aplicación. Igualmente, conviene resaltar que se desconoce cuál es el mecanismo exacto de interacción del láser con superficies no uniformes, objetos corroídos y oxidados, así como los efectos de oxidación que pueda sufrir un material tras la limpieza láser. La utilización de procesos basados en la tecnología láser presenta una serie de ventajas respecto a los métodos clásicos de limpieza:

- Al ser el láser un haz de luz, el contacto con el objeto es prácticamente mínimo, lo que permite trabajar sobre superficies muy frágiles.
- La posibilidad de elegir entre diferentes longitudes de onda en función del haz láser, permite realizar la limpieza de forma selectiva.
- El haz láser se puede dirigir a zonas muy localizadas del objeto.
- La limpieza del objeto se puede controlar en todo momento.
- Esta limpieza no genera residuos peligrosos de forma que las únicas medidas de protección deben ser gafas de seguridad y mascarillas.

La limpieza láser implica la desorción de la capa de alteración u oxidación presente en la superficie de la muestra. De tal forma, lo que se pretende conseguir es limpiar la mayor superficie de muestra posible con el mínimo número de eventos láser. Para ello, los experimentos de limpieza suelen trabajar en condiciones de baja irradiancia y alto desenfoque. De todas formas, las condiciones de trabajo van a depender de las propiedades del material (absorción, rugosidad superficial, estabilidad mecánica), de los parámetros de irradiación (longitud de onda, irradiancia, duración del pulso) y de la aplicación correspondiente (SALIMBENI; PINI; SIANO, 2001;



9. Espectros LIBS obtenidos sucesivamente durante el perfil de profundidad realizado a una iconografía bizantina (San Nicolás, siglo XIX), indicando la separación de la capa de pintura marrón (pulso #5) de la capa de preparación (pulso #10) por medio de una lámina de plata (pulso #14). Fuente: ANGLOS et ál., 2001

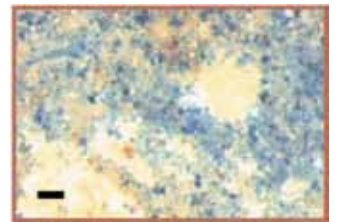
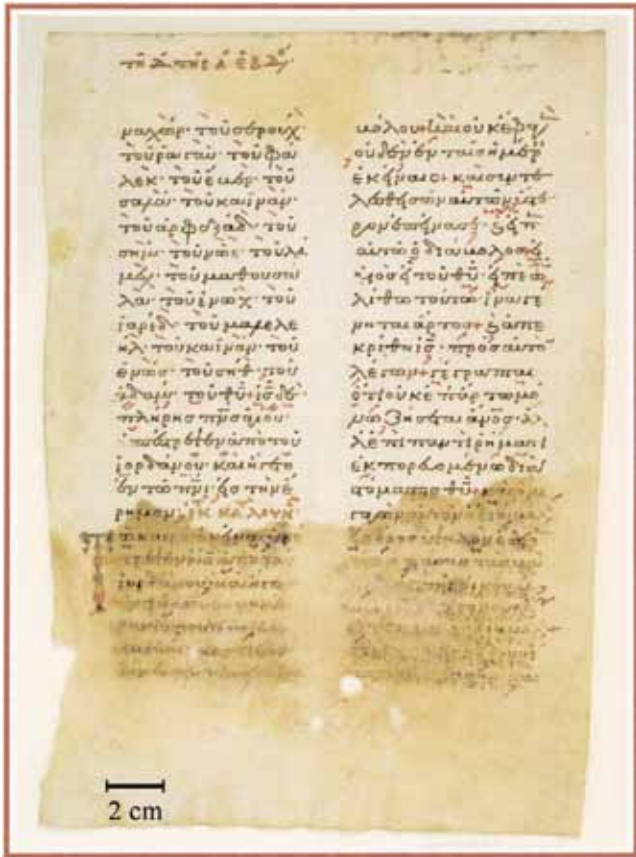
WATKINS; CURRAN; LEE, 2003; SALIMBENI; PINI; SIANO, 2001). La tabla 4 ilustra la gran variedad de materiales que han sido limpiados con láser según los datos presentados en la conferencia internacional Lasers in the Conservation of Artworks (LACONA).

#### Limpieza láser de pinturas y policromías

Desde la Antigüedad hasta la época moderna la pintura ha sido ampliamente utilizada en el patrimonio cultural, incluyendo madera, metales, manuscritos, cerámica y rocas. Las obras de arte pintadas suelen estar protegidas con una capa de barniz que se suele polimerizar a través de procesos de oxidación. Este proceso natural de envejecimiento puede alterar gradualmente la rigidez del material. En conservación, la eliminación de esta capa es esencial para restaurar al menos la calidad estética de la pintura así como para evitar un futuro deterioro de la pieza. La forma tradicional de limpieza de objetos pintados implica el uso de agentes químicos o una acción mecánica, pero tienen el inconveniente de ser una limpieza no controlada y por tanto, deteriorar la pieza. Por su parte, en la limpieza láser de pinturas y policromías se suele trabajar con diferentes tipos de láser. Los láseres de excímero son muy efectivos debido a la alta absorción de los materiales típicamente empleados en pinturas y además, causan

una mínima penetración de la luz en las distintas capas. Por otro lado, la radiación infrarroja de un láser de Nd:YAG produce efectos fototérmicos capaces de producir la ruptura de enlace en materiales inorgánicos, aunque es menos eficiente con materiales orgánicos. A pesar de estos problemas, este tipo de radiación también es capaz de ofrecer excelentes resultados en la limpieza de obras de arte pintadas. Normalmente se suele recomendar el uso de una longitud de onda ultravioleta (UV) puesto que el material puede ser eliminado con un menor efecto térmico o fotoquímico (CHAPPÉ et ál., 2003; HILDENHAGEN; DICKMANN, 2003).

La limpieza láser de pinturas y policromías se está utilizando desde los años 90 del siglo pasado. En 1998, M. Cooper (COOPER, 1998) publicó el primer libro dedicado a la limpieza láser de obras de arte, donde se incluye un capítulo enteramente dedicado a la limpieza de pinturas. En la última década, numerosos trabajos de investigación se han enfocado en los efectos de la radiación UV y también IR sobre pigmentos y otros materiales pintados (BRACCO et ál., 2003; SCHOLTEN et ál., 2000). Cabe destacar el esfuerzo realizado por la Foundation for Research and Technology Hellas (FORTH) para el desarrollo de la tecnología en este campo de aplicación (FOTAKIS et ál., 2007).



10. a) Imagen completa del manuscrito examinado, b) detalle fotográfico de la letra "T", c) y d) detalle de la pintura azul utilizada en la letra "T" mostrando tanto la naturaleza de la pintura como la zona afectada por LIBS (100 m). Fuente: MELESSANAKI et ál., 2001

MATERIAL/MEDIO	Nd:YAG 532 nm ps	CO2 TEA	Er:YAG 2940 nm	Nd:YAG 1064 nm	Nd:YAG 1320 nm	Nd:YAG SFR	Nd:YAG 532 nm	Ti:S 780 nm	Nd:YAG 355 nm	Nd:YAG 1064+355	Excimero 308 nm	Nd:YAG 266 nm	Excimero 248 nm
Adhesivo (eliminación)													x
Biológico (eliminación)			x				x	x					
Ladrillo				x									
Cerámica						x							
Consolidante									x				
Daguerrotipo	x						x						
Colorante/tinta							x						
Plumas							x						
Frescos			x	x									
Grafitis (eliminación)				x			x						
Marfil							x						
Pieles				x								x	
Metales													
Hierro arqueológico		x		x		x							
Utensilios hierro		x		x									
Hilo plata				x	x	x	x		x				
Cobre/bronce					x	x		x					
Monedas				x		x							
Plomo				x		x							
Pan de oro			x	x		x							
Pinturas viejas (eliminación)									x				
Sobre pinturas (eliminación)	x												
Paleo fósiles				x		x	x						
Papel			x	x			x						
Pergamino			x	x			x				x		
Postales							x						
Estuco			x	x			x				x		
Policromía			x	x									
Seda									x				
Roca			x	x		x			x		x		
Vidrio coloreado													x
Terracota				x									
Textiles			x	x									
Barnices (eliminación)			x										x
Madera				x									

Tabla 4. Resumen de las aplicaciones de la limpieza láser en distintos materiales

## Limpieza láser de objetos metálicos

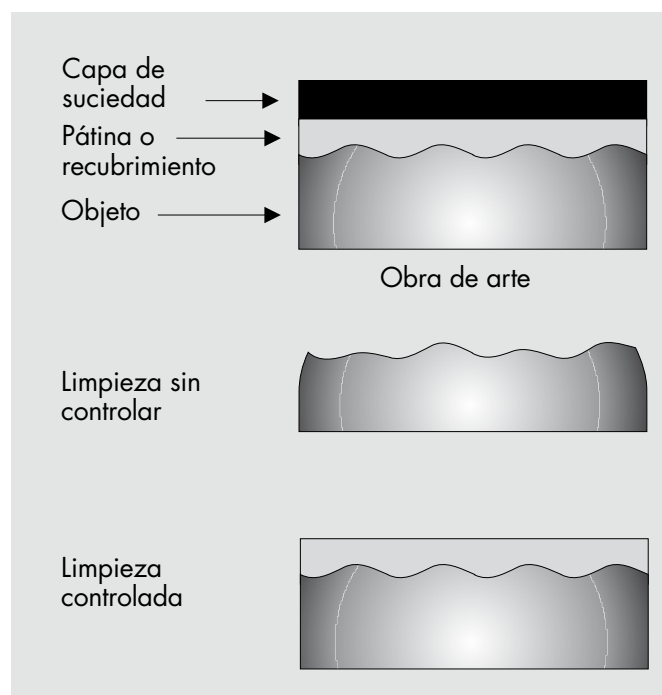
La primera propuesta de limpieza láser de objetos arqueológicos metálicos fue realizada por John Asmus en la década de 1970. Desde entonces se han publicado muy pocas aplicaciones sobre la limpieza láser de metales. Además, la respuesta del láser con el metal (normalmente cobre, plata, plomo, acero y bronce) y su producto de corrosión es muy variable y depende de las características físicas y químicas del material. Como consecuencia, la limpieza láser de metales no siempre es satisfactoria y puede provocar daños que afectan al color y composición de los productos de corrosión. Este problema se puede subsanar estudiando cada caso independientemente y evaluando la interacción láser-materia. En el año 2000, Roberto Pini presentó un estudio de la limpieza láser realizada en objetos metálicos excavados que típicamente presentaban un proceso de corrosión y alteración bastante elevado (PINI et ál., 2000). Las muestras arqueológicas seleccionadas era una colección de monedas, platos, abrazaderas y diferentes objetos ornamentales que se tomaron de diversas poblaciones de Italia. Los autores consideraron diferentes metales como bronce, cobre, plata y plomo para realizar los test de limpieza. Estudiaron y compararon varios sistemas láser así como distintas condiciones de irradiación para conseguir optimizar las condiciones de limpieza. En la imagen 12 se presenta una comparativa antes y después de realizar la limpieza láser de una moneda de cobre y plata. Como conclusión, los resultados demostraron que el proceso de limpieza láser era bastante selectivo y altamente preciso, permitiendo la conservación de los detalles superficiales de la pieza.

La limpieza láser también se ha utilizado en la restauración de daguerrotipos, que fueron la primera forma de representar la fotografía y muy populares en el siglo XIX (GOLOVLEV et ál., 2000; ANGLOS et ál., 2002; GOLOVLEV et ál., 2003). Los daguerrotipos están compuestos de microcristales de diferente tamaño de mercurio y plata sobre un substrato de cobre recubierto de plata. Con los años, estos materiales han sufrido un proceso de alteración que ha reducido su valor histórico y artístico. En estos trabajos se han optimizado la longitud de onda, el ancho de pulso, la energía y las condiciones de enfoque como parámetros críticos para realizar una limpieza efectiva y capaz de evitar el daño de la imagen. Como ejemplo, en la imagen 13 se puede observar el grado de precisión que ofrece la tecnología láser en la limpieza de daguerrotipos del siglo XIX.

La técnica también ha sido aplicada en la limpieza láser de monedas romanas (DRAKAKI et ál., 2004). Se evaluaron distintos tipos de láser, obteniéndose los mejores resultados con un láser Nd:YAG 532 nm. Además, al aplicar una pequeña capa de agua sobre la superficie del objeto, el proceso de limpieza mejoraba en todos los casos. Recientemente, Fortes y colaboradores (FORTES; CABALÍN; LASERNA, 2008) diseñaron un sistema experimental basado en una configuración de doble pulso LIBS que permitía la monitorización a tiempo real del proceso de limpieza de monedas de bronce romanas. Además, la monitorización a tiempo real mejoraba sustancialmente la precisión de la limpieza láser.

## Limpieza láser de documentos

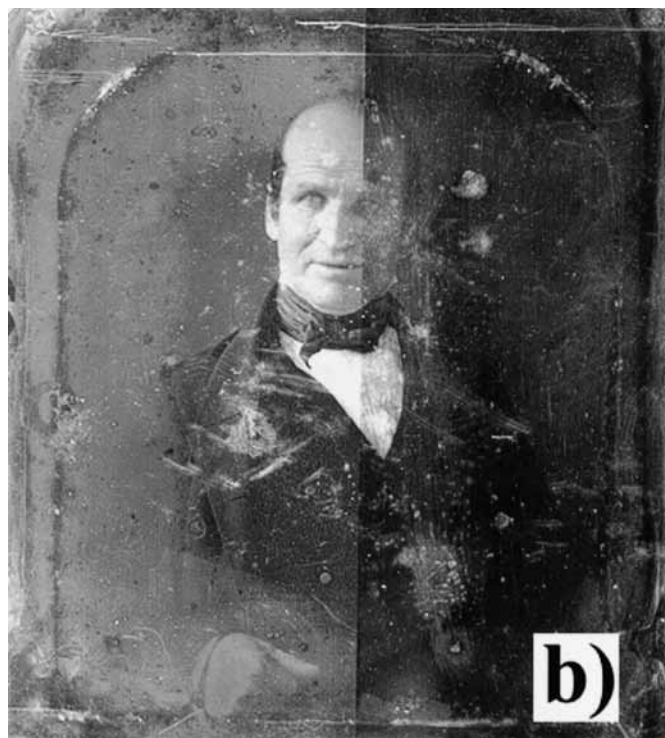
La etapa de limpieza representa uno de las tareas más importantes en la restauración de documentos antiguos y obras de arte en papel. Los métodos de limpieza convencionales pueden ser o bien una acción mecánica o por el contrario un disolvente o una disolución acuosa que elimine la decoloración y la suciedad y mejore las propiedades físicas o químicas del material. Desafortunadamente, la limpieza con disolventes químicos pueden dañar parcialmente la pintura e incluso quebrar el substrato original del papel. Actualmente, el tratamiento con radiación láser permite controlar la limpieza del documento y reducir considerablemente el daño del material. En este sentido, Ochocinska y colaboradores (OCHOCIN'SKA; KAMINSKA; SLIWINSKI, 2003) caracterizaron por medio de técnicas basadas en espectroscopia óptica, documentos históricos del siglo XIII-XIX. Los autores utilizaron la longitud de onda 532 nm de un láser de Nd:YAG puesto que observaron menores cambios destructivos durante la limpieza del papel. Además,



11. Esquema comparativo entre la limpieza convencional y la limpieza asistida por láser realizada en una obra de arte



12. Comparativa antes (izquierda) y después (derecha) de realizar la limpieza láser de una moneda de cobre y plata. Fuente: SIANO et ál., 2000



13. Daguerrotypo del S. XIX a) antes de la limpieza y b) después de la limpieza láser realizada con un Nd:YAG a 532 nm en la mitad izquierda de la pieza. Fuente: GOLOVLEV et ál., 2000



14. Detalle fotográfico de la limpieza láser realizada en un totem de madera a) antes y b) después de la limpieza. Fuente: COOPER et ál., 2003



15. Vista del Portal de Palos de la Catedral de Sevilla: a) antes de la restauración y b) después de la restauración. Fuente: OUJJA et ál., 2005

emplearon la técnica LIBS para monitorizar el proceso de limpieza. El efecto de la limpieza láser de papel utilizando un láser de Nd:YAG a 532 nm fue investigado por Kolar (KOLAR et ál., 2003). Los autores estudiaron los efectos de una radiación de 532 nm con una fluencia de 2.5 J/cm<sup>2</sup> sobre la celulosa del papel. Los cambios químicos producidos sobre el material fueron determinados mediante FTIR. Aunque no se detectaron cambios inmediatamente después del tratamiento con la radiación a 532 nm, la irradiación del papel que contenía restos carbonáceos produjo una decoloración significativa del sustrato tratado. En este artículo también se discuten las posibles razones por las que se produce la formación de esos cromóforos amarillos.

### Limpieza láser de madera

El tratamiento láser para la restauración de obras de arte de madera no suele ser muy común y por este motivo apenas existen publicaciones en la literatura en este campo de aplicación (WIEDEMANN et ál., 2000). Cabe resaltar el trabajo realizado por M. Cooper en la restauración por láser de un totem antiguo de madera (COOPER et ál., 2003). La pieza se trataba de un totem fabricado con madera de cedro rojo, de extrema fragilidad e irregularidad superficial que impedía el uso de un tratamiento mecánico o químico de conservación. Inicialmente, los test de limpieza se hicieron con radiación 1064 nm en madera de cedro que fue ensuciada artificialmente. Los resultados obtenidos en estas pruebas de limpieza se evaluaron con el microscopio óptico (OM), el microscopio electrónico de barrido (SEM) y la espectroscopia infrarroja (FTIR). Se pudo confirmar que la tecnología láser era el método más apropiado para la limpieza del objeto. En la imagen 14 se puede observar una comparativa del totem de madera antes y después de la limpieza láser.

### Limpieza láser de rocas y esculturas

La formación de incrustaciones negras en la superficie de mármol, rocas y piedras se ha convertido en un problema muy común en edificios y esculturas antiguas. La caliza, compuesta principalmente de carbonato cálcico y muy vulnerable al dióxido de azufre y óxidos nitrosos, fue muy utilizada en Europa en la construcción de monumentos. La reacción química que se produce entre la piedra y los contaminantes atmosféricos tiene como consecuencia la formación de una corteza negra. La limpieza de esa corteza es importante no solo desde un punto de vista antiestético sino también en términos de conservación y restauración de la estructura del edificio. Actualmente, la radiación láser se utiliza durante la limpieza de fachadas de edificios de una forma fiable y controlada. M. Cooper (COOPER; EMMONY; LARSON, 1995) monitorizó la señal acústica del proceso de limpieza para demostrar la eliminación selectiva de la corteza negra en la superficie de la roca. Los autores también demostraron que la limpieza se puede llevar a cabo con una menor energía y además, reduciendo la probabilidad de daño en la piedra cuando se aplicaba una pequeña capa de agua sobre la piedra antes de la radiación láser. Zafropoulos (KLEIN et ál., 2000) evaluó la dependencia de la tasa de ablación con la longitud de onda para la limpieza láser de arenisca. LIBS también

se ha utilizado en la monitorización on-line del proceso de limpieza de piedra caliza (GOBERNADO-MITRE et ál., 1997), mármol (MARAVELAKI et ál., 1997) y arenisca (KLEIN et ál., 1999: 441-444).

Un tratamiento de impermeabilización de edificios y obras de arte se basa en reducir la entrada de agua en el material, sin limitar la permeabilidad natural del material al vapor de agua. M. Gómez-Heras y su grupo de investigación (GÓMEZ-HERAS et ál., 2003) evaluaron la capacidad de las distintas longitudes de onda de un láser de Nd:YAG (1064, 532, 355 y 266 nm) durante la limpieza del tratamiento de protección en piedra caliza. Estos autores obtuvieron los mejores resultados a longitudes de onda intermedias, en particular a 355 nm.

Recientemente, el grupo de investigación de Marta Castillejo en colaboración con el Instituto del Patrimonio Histórico Español realizó la limpieza láser de las decoraciones de terracota del portal de Palos de la Catedral de Sevilla (OUJJA et ál., 2005b). Los estudios previos realizados en laboratorio demostraron que la longitud de onda 1064 nm era más efectiva que 532 o 266 nm a la hora de eliminar la capa de contaminación presente en la terracota. Las técnicas LIBS y Raman permitieron identificar la composición de la terracota y una capa de protección de yeso y calcita. En particular, las decoraciones de terracota del Portal de Palos aparecen recubiertas de una capa negra fuertemente adherida (imagen 15 a). La restauración implicaba la eliminación de los depósitos superficiales mientras se preservaba la integridad del sustrato de terracota (imagen 15 b).

Por su parte, Siano y colaboradores (SIANO et ál., 2003) llevaron a cabo la restauración de la escultura The Santi Quattro Coronati de Nanni di Banco (imagen 16). La optimización de los parámetros láser se realizó a partir de una comparativa de test de limpieza utilizando Nd:YAG (1064 nm) y Nd:YAG (1340 nm). Las diferencias observadas por microscopía, reflectometría espectral e infrarrojo concluyeron que los mejores resultados se obtuvieron con el láser Nd:YAG en modo free running.

### Diagnóstico estructural

El proceso de envejecimiento de una obra de arte o de un objeto arqueológico puede ser diferente dependiendo de diversos factores tales como de los materiales originales, el medioambiente en el que se conserva y sobretodo de los accidentes en la conservación y de las restauraciones antiguas. En general, la superficie de la pieza interacciona con el medioambiente y se puede modificar durante el tiempo. Hasta el presente, la diagnosis estructural de una pieza arqueológica generalmente recae sobre un restaurador o técnico experto y el proceso de diagnosis típico se realiza mediante inspección manual y visual de la estructura. Por ese motivo es muy interesante disponer de herramientas de diagnosis efectivas que permitan evaluar el estado de conservación del patrimonio cultural e identificar las intervenciones realizadas para su preservación.



16. Fotografía de *The Santi Quattro Coronati* de Nanni di Banco durante los tratamientos de restauración. Fuente: SIANO et ál., 2003

En principio los métodos utilizados para la diagnosis estructural deberían tener las siguientes características:

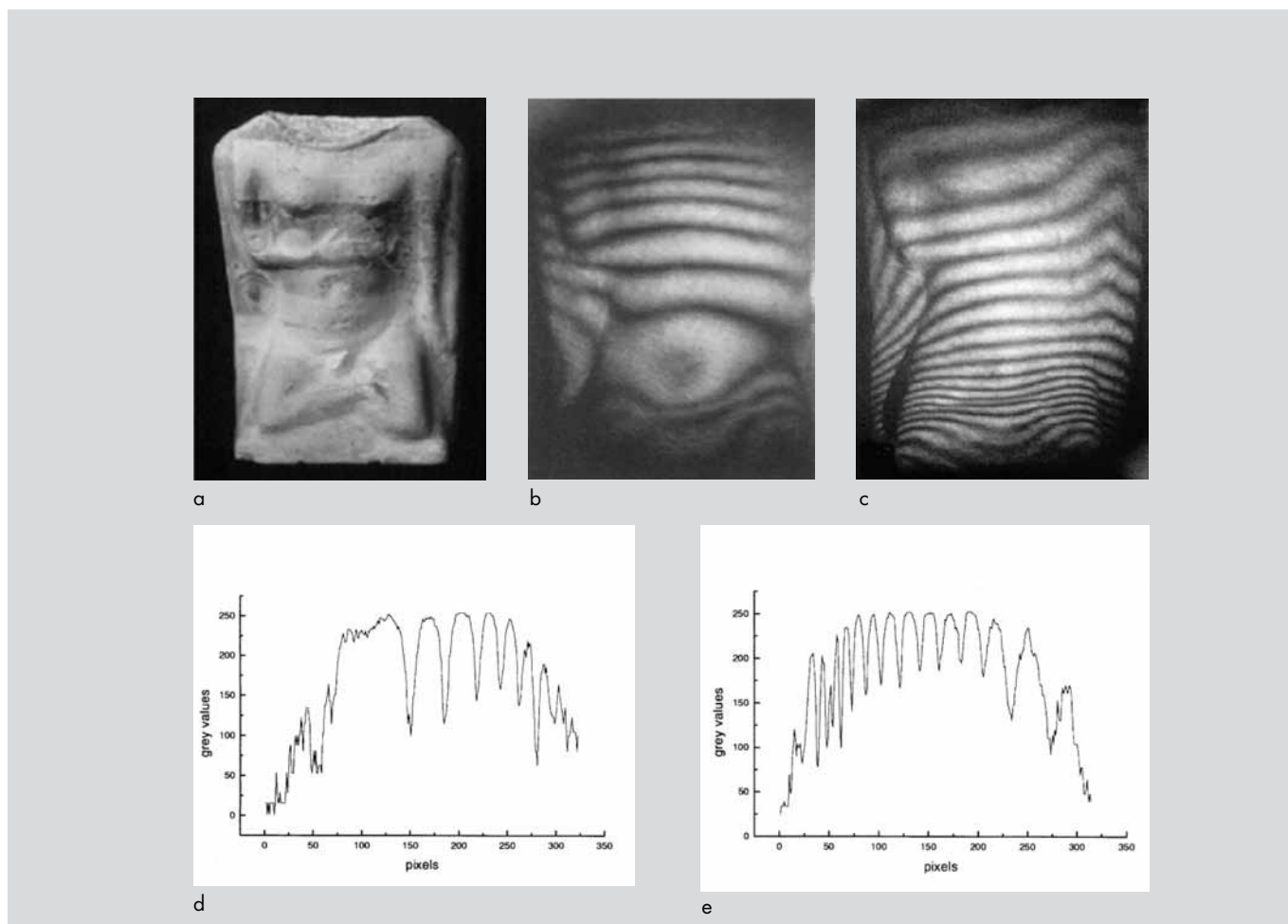
- Naturaleza no destructiva y sin contacto
- Operación rápida y no costosa
- Sensibilidad buena

En este sentido, se han evaluado y aplicado muchas técnicas innovadoras basadas en láser para la diagnosis estructural incluyendo (FOTAKIS et ál., 2007; AMBROSIO; PALEOTTI, 2004; JUPTNER, 1993; TORNARI et ál., 2000; TORNARI; PAPADAKI, 1995): la interferometría óptica digital (NDT o HINDT), la interferometría speckle (electrónica o digital, ESPI o DHPI), xerografía speckle (digital, DSS) y vibrometría Doppler (con barrido láser, LDV o SLDV).

Un interferograma holográfico convencional (VEST, 1978) consiste en una superposición de dos ondas que son dispersadas de un objeto de dos formas diferentes. El interferograma proporciona información sobre los cambios de fases entre las ondas en la forma de los anillos oscuros y brillantes. El medio para recoger la señal es una cámara CCD y la luz láser es utilizada para iluminar el objeto.

Las principales ventajas de la interferometría láser son las siguientes:

- Irradiación segura y no penetrante. Las técnicas de interferencia láser se basan en la iluminación de la superficie del objeto para adquirir la señal de interés. Para las técnicas de campo completo tales como la holografía y la interferometría speckle, el haz diverge para iluminar tanto una parte como el objeto entero, y por lo tanto la intensidad debido a la direccionalidad del láser disminuye aumentado por tanto la seguridad tanto para la obra de arte como para el operador.
- No destructivo. El término no destructivo implica la detección de imperfecciones estructurales mediante procedimiento que no requieren destrucción, eliminación de muestra o cualquier alteración significativa del objeto evaluado. La interferometría speckle holográfica la xerografía y la vibrometría son métodos de evaluación típicamente no destructivos.
- Resolución y sensibilidad. Los métodos de interferometría óptica coherentes proporcionan la resolución más alta disponible si se compara con otras técnicas.
- Formas y texturas de superficies complejas. Estas técnicas presentan muchas ventajas para la investigación de objetos complejos, en particular las técnicas HINDT permiten la inspección de objetos que presentan formas complicadas y superficies rugosas.
- No necesitan preparación de la superficie. Este hecho es una de las ventajas más importantes de las técnicas de interferencia láser



17. Estatua de escayola (Francia, autor desconocido): a) fotografía, b) interferograma holográfico antes de la limpieza con láser, c) perfil de intensidad vertical del interferograma mostrando los defectos, d) interferograma holográfico después de la limpieza confirmando la uniformidad del material eliminado y e) perfil de intensidad vertical del interferograma mostrando la distribución homogénea de anillos. Fuente: JUPTNER, 2006

dentro del campo de la conservación del patrimonio. Sin embargo, hay que tener una atención especial en fondos oscuros o incrustaciones ya que puede haber una pérdida de visibilidad y hacer más difícil la detección de los anillos (fringes).

- Modo de visualización en 3D. Una de las características igualmente importante de la holografía óptica es el poder representar los resultados en un modo de campo visual 3D.
- Aplicabilidad amplia. La interferometría láser para la diagnosis estructural del Patrimonio puede aplicarse: a la detección e identificación de defectos (localización tamaño, estructura, etc.), a monitorizar las intervenciones de conservación, a prevenir los deterioros mediante la simulación de las condiciones ambientales y estudiando la cinética de los materiales, estimación de las condiciones de conservación y la conservación preventiva (alteración a largo tiempo o accidentes debido al manejo y transporte de la pieza arqueológica).

En el campo de la conservación, la primera aplicación de la interferometría holográfica se realizó para detectar daños bajo la superficie en la estatua de Donatello en Venecia y en una pintura del siglo XV (AMADESI et ál., 1974; ASMUS et ál., 1973). Recientemente, se ha señalado el potencial de la interferometría holográfica óptica como herramienta de diagnosis estructural en la

pintura de San Sebastián (atribuida a Rafael y que se conserva en la Galería Nacional de Atenas (TORNARI, 2006). En el interferograma se demostró que existían algunas zonas con defectos y discontinuidades estructurales. Tornari y cols. han combinado la limpieza láser con el análisis estructural. El estudio de las condiciones estructurales antes (pre-evaluación) y después de la limpieza (post-evaluación) se usa para identificar regiones de riesgo de daño alto, evaluar la calidad de la limpieza y determinar las condiciones óptimas de manejo. La imagen 17 muestra los interferogramas holográficos realizados sobre una estatua de escayola (autor desconocido) y los perfiles de intensidad de los anillos antes y después de la limpieza con láser. Como se observa, antes de la limpieza la pieza mostraba zonas con defectos de adhesión, mientras que después de eliminar las capas de suciedad la distribución de los anillos (fringes) era más homogénea.

## CONCLUSIONES

Como se ha discutido en este resumen las técnicas basadas en láser presentan numerosas ventajas que hacen su uso muy atractivo para el patrimonio cultural. En general, no necesitan preparación de la muestra y además, son prácticamente no invasivas. Por otro

lado, tanto el análisis químico como la restauración (limpieza) o la diagnosis estructural pueden hacerse in situ (en museo, edificios de interés patrimonial, etc.) y sólo requiere un contacto óptico con la pieza arqueológica. En cuanto al análisis químico, LIBS es una técnica analítica muy versátil con el potencial suficiente para llegar a ser una herramienta fundamental en arqueología. Además, LIBS puede considerarse como un método no destructivo ya que produce un daño mínimo en la muestra (casi imperceptible al ojo humano). Por otro lado, la ausencia de muestreo y preparación de muestra son ventajas adicionales de LIBS respecto a otros métodos analíticos. Además, todas estas características se pueden ensamblar en sistemas portátiles que permiten el uso de LIBS en multitud de aplicaciones dentro del patrimonio cultural. En este *review* se han descrito un gran número de ejemplos de LIBS que incluyen el análisis de aleaciones metálicas, rocas, cerámica y pigmentos, demostrando así el potencial del método. Un estudio detallado de la composición química del objeto puede ayudar al arqueólogo a catalogar la pieza en un contexto arqueológico y cronológico, así como a resolver cuestiones como la materia prima, la manufactura y el procesado. La información obtenida sobre los productos de corrosión permite además una planificación del tratamiento de conservación y restauración. La limpieza láser se ha demostrado como una herramienta avanzada que permite la limpieza controlada de una multitud de obras de arte.

## Bibliografía

ADRIAENS, A. (2005) Non-destructive analysis and testing of museum objects: An overview of 5 years of research. *Spectrochim. Acta Part B*, n.º 60, 2005, p. 1503

AMADESI, S.; GORI, F.; GRELLA, R.; GUATTARI, G. (1974) Holographic methods for painting diagnostics. *Appl. Opt.*, n.º 13, 1974, pp. 2009-2013

AMBROSIO, D.; PALEOTTI, D. (2004) Holographic and speckle methods for the analysis of panel paintings. Developments since the early 1970s. *Reviews in Conservation*, n.º 5, 2004, pp. 38-48

ANGLOS, D.; COURIS, S.; FOTAKIS, C. (1997) Laser Diagnostics of Painted Art-works: Laser-Induced Breakdown Spectroscopy in Pigment Identification. *Appl. Spectrosc.* n.º 51, 1997, p. 1125

ANGLOS, D.; MELESANAKI, K.; ZAFIROPULOS, V.; GRESALFI, M. J.; MILLER, J. C. (2002) Laser-Induced Breakdown Spectroscopy for the Analysis of 150-Year-Old Daguerreotypes. *Appl. Spectrosc.*, n.º 56, 2002, pp. 423-432

ANGLOS, D. (2001) Laser-Induced Breakdown Spectroscopy in Art and Archaeology. *Appl. Spectrosc.* 55, 2001, p.186

ANZANO, J.M.; VILLORIA, M.A.; GORNUSHKIN, I.B.; SMITH, B.W. (2002) Laser-induced plasma spectroscopy for characterization of archaeological material. *Can. J. Anal. Sci. Spectrosc.* n.º 47, 2002, p. 134

ASMUS, J.F.; CUATTARI, G.; LAZZARNI, L.; WUERKER, R.F. (1973) Holography in the conservation of statuary. *Stud. Cons.*, n.º 18, 1973

BRACCO, P.; LANTERNA, G.; MATTEINI, M.; NAKAHARA, K.; SARTIANI, O.; DE CRUZ, A.; WOLBARSH, M.L.; ADAMKIEWICZ, E.; PERLA COLOMBINI, M. (2003) Er:YAG laser: an innovative tool for controlled cleaning of old paintings: testing and evaluation. *J. Cultural Heritage*, n.º 4, 2003, p. 202

BRYBAERT, A.; MELESANAKI, K.; ANGLOS, D. (2006) Pigment analysis in Bronze Age Aegean and Eastern Mediterranean painted plaster by laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS). *J. Archaeological Science*, n.º 33, 2006, p. 1095

BURGIO, L.; MELESANAKI, K.; DOULGERIDIS, M.; CLARK, R.J.H.; ANGLOS, D. (2001) Pigment identification in paintings employing laser induced breakdown spectroscopy and Raman microscopy. *Spectrochim. Acta Part B*, n.º 56, 2001, p. 905

CASTILLEJO, M.; MARTÍN, M.; SILVA, D.; STRATOUDAKI, T.; ANGLOS, D.; BURGIO, L.; CLARK, R.J.H. (2000) Analysis of pigments in polychromes by use of laser induced breakdown spectroscopy and Raman microscopy. *J. Mol. Struct.*, n.º 550-551, 2000, p. 191

CASTILLEJO, M.; MARTÍN, M.; SILVA, D.; STRATOUDAKI, T.; ANGLOS, D.; BURGIO, L.; CLARK, R.J.H. (2000) Laser-induced breakdown spectroscopy and Raman microscopy for analysis of pigments in polychromes. *J. Cultural Heritage*, n.º 1, 2000, p. 297

CASTILLEJO, M.; MARTÍN, M.; OUJJA, M.; SILVA, D.; TORRES, R.; DOMINGO, C.; GARCÍA-RAMOS, J.V.; SÁNCHEZ-CORTÉS, S. (2001) Spectroscopic analysis of pigments and binding media of polychromes by the combination of optical laser-based and vibrational techniques. *Appl. Spectrosc.* n.º 55, 2001, p. 992

CHAPPÉ, M.; HILDENHAGEN, J.; DICKMANN, K.; BREDOL, M. (2003) Laser irradiation of medieval pigments at IR, VIS and UV wavelengths. *J. Cultural Heritage*, 4, 2003, pp. 264-270

CILIBERTO, E.; SPOTO, G. [eds.] (2000) *Modern Analytical Methods in Art and Archaeology*. New York: Wiley/Interscience, 2000

CIUCCI, A.; PALLESCI, V.; RASTELLI, S.; SALVETTI, A.; SINGH, D.P.; TOGNONI, E. (1999) CF-LIPS: A new approach to LIPS spectra analysis. *Laser and Particle Beams*, n.º 17, 1999, 793

COLAO, F.; FANTONI, R.; LAZIC, V.; SPIZZICHINO, V. (2002) Laser-induced breakdown spectroscopy for semi-quantitative and quantitative analyses of art-works—application on multi-layered ceramics and copper based alloys. *Spectrochim. Acta Part B*, n.º 57, 2002, p. 1219

COLAO, F.; FANTONI, R.; LAZIC, V.; MORONE, A.; SANTAGATA, A.; GIARDINI, A. (2004) LIBS used as a diagnostic tool during the laser cleaning of ancient marble from Mediterranean areas. *Appl. Phys. A*, n.º 79, 2004, p. 213

COOPER, M.I.; EMMONY, D.C.; LARSON, J. (1995) Characterization of laser cleaning of limestone. *Optics & Laser Technology*, n.º 27, 1995, p. 69

COOPER, M. [ed.] (1998), *Laser Cleaning in conservation*. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1998

COOPER, M.; SOLAJIC, M.; USHER, G.; OSTAPKOWICZ, J. (2003) The application of laser technology to the conservation of a Haida totem pole. *J. Cultural Heritage*, n.º 4, 2003, pp. 165-173

CORSI, M.; CRISTOFORETTI, G.; GIUFFRIDA, M.; HIDALGO, M.; LEGNAIOLI, S.; MASOTTI, L.; PALLESCI, V.; SALVETTI, A.; TOGNONI, E.; VALLEBONA, C.; ZANINI, A. (2005) Archaeometric analysis of ancient copper artefacts by laser-induced breakdown spectroscopy technique. *Microchim Acta*, n.º 152, 2005, p. 105

CUÑAT, J.; PALANCO, S.; CARRASCO, F.; SIMÓN, M. D.; LASERNA, J. J. (2005) Portable instrument and analytical method using laser-induced breakdown spectrometry for in situ characterization of speleothems in karstic caves. *J. Anal. Spectrom.*, n.º 20, 2005, p. 295

DRAKAKI, E.; KARYDAS, A.G.; KLINKENBERG, B.; KOKKORIS, M.; SERAFETINIDES, A.A.; STAVROU, E.; VLASTOU, R.; ZARKADAS, C. (2004) Laser Cleaning on Roman coins. *Appl. Phys. A*, n.º 79, 2004, pp. 1111-1115

FOTAKIS, C.; ANGLOS, D.; ZAFIROPULOS, V.; GERGIU, S.; V. TORNARI, V. [eds.] (2007) *Lasers in the preservation of cultural heritage: Principles and applications, in Series in Optics and Optoelectronics*. R.G.W. Brown and E.R. Pike, Eds., London: Taylor and Francis, 2007

FORNARINI, L.; COLAO, F.; FANTONI, R.; LAZIC, V.; SPIZZICHINO V. (2005) Calibration analysis of bronze samples by nanosecond laser induced breakdown spectroscopy: A theoretical and experimental approach. *Spectrochim. Acta Part B*, n.º 60, 2005, p. 1186

FORNARINI, L.; SPIZZICHINO, V.; COLAO, F.; FANTONI, R.; LAZIC, V. (2006) Influence of laser wavelength on LIBS diagnostics applied to the analysis of ancient bronzes. *Anal. Bioanal. Chem.*, n.º385, 2006, p. 272

FORTES, F.J.; CORTÉS, M.; SIMÓN, M.D.; CABALÍN, L.M.; LASERNA, J.J. (2005) Chronocultural sorting of archaeological bronze objects using laser-induced breakdown spectrometry. *Anal. Chim. Acta* 554, 2005, p. 136

FORTES, F.J.; CUÑAT, J.; CABALÍN, L.M.; LASERNA, J.J. (2007a) Caracterización química in-situ de los materiales de construcción de la Catedral de Málaga usando un sistema láser portátil. *PH: Boletín del Instituto Andaluz del Patrimonio Histórico*, n.º 63, 2007, pp. 114-125

FORTES, F.J.; CABALÍN, L.M.; LASERNA, J.J. (2007b) LIBS as an advanced tool in the chronocultural study of archaeometallurgical objects. *Proceedings of the International Conference on Strategies for Saving Indoor Metallic Collections*, El Cairo, 25 February-1 March 2007

FORTES, F.J.; CUÑAT, J.; CABALÍN, L.M.; LASERNA, J.J. (2007c) In-situ analytical assessment of historical buildings using a man-portable laser system. *Appl. Spectrosc.* n.º 61, 2007, p. 558

FORTES, F.J.; CABALÍN, L.M.; LASERNA, J.J. (2008) The potential of laser-induced breakdown spectrometry for real time monitoring the laser cleaning of archaeometallurgical objects. *Spectrochim. Acta Part B*, n.º 63, 2008, pp. 1191-1197

- GARCÍA-AYUSO, L.E.; AMADOR-HERNÁNDEZ, J.; FERNÁNDEZ-ROMERO, J.M.; LUQUE DE CASTRO, M.D. (2002) Characterization of jewellery products by laser-induced breakdown spectroscopy. *Anal. Chim., Acta* 457, 2002, p. 247
- GEORGIU, S.; ZAFIROPULOS, V.; ANGLOS, D.; BALAS, C.; TORNARI, V.; FOTAKIS, C. (1998) Excimer laser restoration of painted artworks: procedures, mechanisms and effects. *Appl. Surf. Sci.* n.º 127–129, 1998, p. 738
- GIACOMO, A. De; DELL'AGLIO, M.; COLAO, F.; FANTONI, R. (2004) Double pulse laser produced plasma on metallic target in seawater: basic aspects and analytical approach. *Spectrochim. Acta Part B*, n.º 59, 2004, p. 1431
- GIACOMO, A. De; DELL'AGLIO, M.; COLAO, F.; FANTONI, R.; LAZIC, V. (2005) Double-pulse LIBS in bulk water and on submerged bronze samples. *Appl. Surf. Sci.*, n.º 247, 2005, p. 157
- GIAKOUMAKI, A.; MELESSANAKI, K.; ANGLOS, D., (2007) Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) in archaeological science—applications and prospects. *Anal. Bioanal. Chem.*, n.º 387, 2007, p.749
- GOBERNADO-MITRE, I.; PRIETO, A.C.; ZAFIROPULOS, V.; SPETSIDOU, Y.; FOTAKIS, C. (1997) On-Line Monitoring of Laser Cleaning of Limestone by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy and Laser-Induced Fluorescence. *Appl. Spectrosc.*, n.º 51, 1997, p. 1125
- GOLOVLEV, V.V.; GRESALFI, M.J.; MILLER, J.C.; ROMER, G.; MESSIER, P. (2000) Laser characterization and cleaning of nineteenth Century daguerreotypes. *J. Cultural Heritage*, n.º 1, 2000, pp. 139-144
- GOLOVLEV, V.V.; GRESALFI, M.J.; MILLER, J.C.; ANGLOS, D.; MELESANAKI, K.; ZAFIROPULOS, V.; ROMER, G.; MESSIER, P. (2003) Laser characterization and cleaning of 19th century daguerreotypes II. *J. Cultural Heritage*, n.º 4, 2003, pp. 134-139
- GÓMEZ-HERAS, M.; ÁLVAREZ DE BUERGO, M.; REBOLLAR, E.; OUJJA, M.; CASTILLEJO, M.; FORT, R. (2003) Laser removal of water repellent treatments on limestone. *Appl. Surf. Sci.*, n.º 219, 2003, p. 290
- HILDENHAGEN, J.; DICKMANN, K (2003) Nd:YAG laser with wavelengths from IR to UV ( $\omega$ ,  $2\omega$ ,  $3\omega$ ,  $4\omega$ ) and corresponding applications in conservation of various artworks. *J. Cultural Heritage*, n.º 4, 2003, pp. 174-178
- JUPTNER, W. (1993) Non destructive testing with interferometry. *Phys. Res* (Fringes 03 Academic Verlag), 1993, pp. 315-324
- JURADO-LÓPEZ, A.; LUQUE DE CASTRO, M. D. (2003) Chemometric approach to laser- induced breakdown analysis of gold alloys. *Appl. Spectrosc.* n.º 57, 2003, p. 349
- KLEIN, S.; STRATOUDAKI, T.; ZAFIROPULOS, V.; HILDENHAGEN, J.; DICKMANN, K. (1999) Th. Lehmkuhl, Laser-induced breakdown spectroscopy for on-line control of laser cleaning of sandstone and stained glass. *Appl. Phys. A*, n.º 69, 1999, p. 441; pp. 441-444
- KLEIN, S.; SATRATOUDAKI, T.; MARAKIS, Y.; ZAFIROPULOS, V.; DICKMANN, K. (2000) Comparative study of different wavelengths from IR to UV applied to clean sandstone. *Appl. Surf. Sci.*, n.º 157, 2000, pp. 1-6
- KOLAR, J.; STRLIC, M.; MÜLLER-HESS, D.; GRUBER, A.; TROSCHKE, K.; PEN-TZIEN, S.; KAUTEK, W. (2003) Laser cleaning of paper using Nd:YAG laser running at 532 nm. *J. Cultural Heritage*, n.º 4, 2003, pp. 185-187
- LAZIC, V.; FANTONI, R.; COLAO, F.; SANTAGATA, A.; MORONE, A.; SPIZZICCHINO, V. (2004) Quantitative laser induced breakdown spectroscopy analysis of ancient marbles and corrections for the variability of plasma parameters and of ablation rate. *J. Anal. At. Spectrom.* 19, 2004, p. 429
- LAZIC, V.; COLAO, F.; FANTONI, R.; SPIZZICCHINO, V. (2005a) Recognition of archeological materials underwater by laser induced breakdown spectroscopy. *Spectrochim. Acta Part B*, n.º 60, n.º 2005, p. 1014
- LAZIC, V.; COLAO, F.; FANTONI, R.; SPIZZICCHINO, V. (2005b) Laser-induced breakdown spectroscopy in water: Improvement of the detection threshold by signal processing. *Spectrochim. Acta Part B*, n.º 60, 2005, p. 1002
- LIE, T.J.; KURNIAWAN, K.H.; KURNIAWAN, D.P.; PARDEDE, M.; SULIYANTI, M.M.; KHUMAENI, A.; NATIQ, S.A.; ABDULMADJID, S.N.; LEE, Y. I.; KAGAWA, K.; IDRIS, N.; ON TJIA, M. (2006) Elemental analysis of bead samples using a laser-induced plasma at low pressure. *Spectrochim. Acta Part B*, n.º 61, 2006, p. 104
- LÓPEZ, A.J.; NICOLÁS, G.; MATEO, M.P.; PIÑÓN, V.; TOBAR, M.J.; RAMIL, A. (2005) Compositional analysis of Hispanic Terra Sigillata by laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochim. Acta Part B*, n.º 60, 2005, p. 1149
- LÓPEZ, A.J.; NICOLÁS, G.; MATEO, M.P.; RAMIL, A.; PIÑÓN, V.; YÁÑEZ, A. (2006) LIBS and linear correlation analysis applied to the classification of Roman pottery Terra Sigillata. *Appl. Phys. A* 83, 2006, p. 695
- MARAVELAKI, P.V.; ZAFIROPULOS, V.; KILIKOGLU, V.; KALAITZAKI, M.; FOTAKIS, C. (1997) Laser-induced breakdown spectroscopy as a diagnostic technique for the laser cleaning of marble. *Spectrochim. Acta part B*, n.º 52, 1997, pp. 41-53
- MELESSANAKI, K.; PAPADAKIS, V.; BALAS, C.; ANGLOS, D. (2001) Laser induced breakdown spectroscopy and hyper-spectral imaging analysis of pigments on an illuminated manuscript. *Spectrochim. Acta Part B*, n.º 56, 2001, pp. 2337-2346
- MELESSANAKI, K.; MATEO, M.P.; FERRENCE, S.C.; BETANCOURT, P.P.; ANGLOS, D. (2002) The application of LIBS for the analysis of archaeological ceramic and metal artifacts. *Appl. Surf. Sci.*, n.º 197-198, 2002, p. 156
- MIZIOLEK, A.W., PALLESCHI, V., SCHECHTER I., (2006) *Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) Fundamentals and applications*. Cambridge: Cambridge University Press, 2006
- NIEMAX, K. (2001) Laser ablation – reflections on a very complex technique for solid sampling. *Fresenius J Anal Chem.*, n.º 370, 2001, p. 332
- OCHOCIN'SKA, K.; KAMINSKA, A.; SLIWINSKI, G. (2003) Experimental investigations of stained paper documents cleaned by the Nd:YAG laser pulses. *J. Cultural Heritage*, n.º 4, 2003, pp. 188-193
- OUJJA, M.; REBOLLAR, E.; CASTILLEJO, M. (2003) Spectroscopic studies of laser ablation plumes of artwork materials. *Appl. Surf. Sci.*, n.º 211, 2003, p. 128
- OUJJA, M.; VILA, A.; REBOLLAR, E.; GARCÍA, J.F.; CASTILLEJO, M. (2005a) Identification of inks and structural characterization of contemporary artistic prints by laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochim. Acta Part B*, n.º 60, 2005, p. 1140
- OUJJA, M.; REBOLLAR, E.; CASTILLEJO, M.; DOMINGO, C.; CIRUJANO, C.; GUERRA-LIBRERO, F. (2005b) Laser cleaning of terracotta decorations of the portal of Palos of the Cathedral of Seville. *J. Cultural Heritage*, n.º 6, 2005, pp. 321-327
- RADZIEMSKI L.J., CREMERS, D.A., (1989) *Laser-induced plasma and applications*. New York: Marcel Dekker, Inc., 1989
- RADZIEMSKI L.J. (2002) From LASER to LIBS, the path of technology development. *Spectrochim. Acta Part B*, n.º 57 (2002), p. 1109
- RUSSO, R.E. (1995) Laser ablation. *Appl. Spectrosc.*, 1995, p.14
- SALIMBENI, R.; PINI, R.; SIANO, S. (2001) Achievement of optimum laser cleaning in the restoration of artworks: expected improvements by on-line optical diagnostics. *Spectrochim. Acta Part B*, n.º 56, 2001, p. 877
- SALIMBENI, R.; PINI, R.; SIANO, S. (2003) A variable pulse width Nd:YAG laser for conservation. *J. Cultural Heritage*, n.º 4, 2003, p. 72
- SIANO, S.; CASCIANI, A.; GIUSTI, A.; MATTEINI, M.; PINI, R.; PORCINAI, S.; SALIMBENI, R. (2003) The Santi Quattro Coronati by Nanni di Banco: cleaning of the gilded decorations. *J. Cultural Heritage*, n.º 4, 2003, pp. 123-128
- SCHOLTEN, J.H.; TEULE, J.M.; ZAFIROPULOS, V.; HEEREN, R.M.A. (2000) Controlled laser cleaning of painted artworks using accurate beam manipulation and on-line LIBS-detection. *J. Cultural Heritage*, n.º 1, 2000, p. 215
- TOGNONI, E.; CRISTOFORETTI, G.; LEGNAIOLI, S.; PALLESCHI, V. (2010) Calibration-free laser-induced breakdown spectroscopy: state of the art. *Spectrochim. Acta Part B*, n.º 65, 2010, pp. 1-14
- TORNARI, V.; PAPADAKI, K. (1995) *Application of holographic interferometric non-destructive testing on art works diagnostics. Preprints the conservation of modern sculpture*. London: Tate Gallery, 1995
- TORNARI, V.; ZAFIROPULOS, V.; BONAROU, A.; VAINOS, N.A.; FOTAKIS, C. (2000) Modern technology in artwork conservation: a laser-based approach for process control and evaluation. *Optics and Lasers in Engineering*, n.º 34, 2000, pp. 309-326
- TORNARI, V. (2006) Optical and digital holographic interferometry applied in art conservation structural diagnosis. *e-PRESERVATIONScience.org* [en línea], n.º 3, 2006, pp. 51-57. <www.e-preservation.org>
- PINI, R.; SIANO, S.; SALIMBENI, R.; PASQUINUCCI, M.; MICCIO, M. (2000) Tests of laser Cleaning on archaeological metal artefacts. *J. Cultural Heritage*, n.º 1, 2000, pp. 129-137
- VEST, C.M. (1978) *Holographic Interferometry*. New York: John Wiley Et Sons, 1978
- WATKINS, K.G.; CURRAN, C.; LEE, Jong-Myung (2003) Two new mechanisms for laser cleaning using Nd:YAG sources. *J. Cultural Heritage*, n.º 4, 2003, p. 59
- WIEDDEMAN, G.; SCHULZ, M.; HAUPTMANN, J.; KUSCHA, H-G; MÜLLERA, S.; PANZNERA, M.; WUSTA, H. (2000) Laser cleaning applied in the restoration of a medieval wooden panel chamber at Pirna. *J. Cultural Heritage*, n.º 1, 2000, pp. 247
- WINEFORDNER, J.D., GORNUSHKIN, I.B., PAPPAS, D., MATVEEV, O.I., SMITH, B.W. (2000) Novel uses of lasers in atomic spectroscopy. *J. Anal. At. Spectrom.*, n.º 15, 2000, p. 1161