

## Conservación sostenible: eliminación de repintes y goma-laca de un mural bizantino con láser de erbio

Lucía Pereira Pardo | Instituto de Ciencias del Patrimonio (INCIPIT, CSIC)

Capucine Korenberg, Elisabeth R. O'Connell | Museo Británico

Tracey Sweek | Taylor Pearce Restoration

URL de la contribución <[www.iaph.es/revistaph/index.php/revistaph/article/view/5394](http://www.iaph.es/revistaph/index.php/revistaph/article/view/5394)>

### RESUMEN

La limpieza láser puede ofrecer una alternativa de conservación del patrimonio más sostenible y segura ya que, por un lado, elimina o reduce la necesidad de utilizar disolventes contaminantes para el medio ambiente y potencialmente tóxicos para las personas que se dedican a la conservación y, por otro lado, no requiere contacto con la superficie de los objetos, en ocasiones demasiado frágiles para una limpieza mecánica o con hisopos y disolventes. Esta idea se ilustra con un caso de estudio en el que se eliminaron de forma gradual y controlada con un láser de erbio (Er:YAG) capas de repinte y goma-laca de un mural bizantino procedente de Egipto y conservado en el Museo Británico.

### Palabras clave

Conservación (Patrimonio) | Egipto | Eliminación de repintes | Eliminación de revestimientos | Erblio | Goma de laca | Imperio Bizantino | Láser de erbio (Er:YAG) | Limpieza por láser | Pintura mural | Museo Británico | Sostenibilidad |



Conservadoras trabajando con el láser en el mural

## Sustainable conservation: Removal of overpainting and shellac coating from a Byzantine mural with an erbium laser

### ABSTRACT

Laser cleaning may offer a more sustainable and safer alternative for heritage conservation. This is because, on the one hand, it eliminates or reduces the need for using solvents that are both environmentally polluting and potentially toxic for the conservators. On the other hand, laser cleaning does not require contact with the surface of the objects, which sometimes is too fragile for mechanical cleaning or swabbing with solvents. This is exemplified with a case study in which layers of overpainting and shellac coating were removed from a Byzantine mural from Egypt kept at the British Museum with an erbium (Er:YAG) laser in a gradual and controlled way.

### Key words

Conservation (Heritage) | Egypt | Removal of overpainting | Removal of coatings | Erbium | Shellac | Byzantine Empire | Erbium Laser (Er:YAG) | Laser Cleaning | Wall Paintings | British Museum | Sustainability |

**Cómo citar:** Pereira Pardo, L., Korenberg, C., O'Connell, E.R. y Sweek, T. (2023) Conservación sostenible: eliminación de repintes y goma-laca de un mural bizantino con láser de erbio. *revista PH*, n.º 110, pp. 138-155. Disponible en: [www.iaph.es/revistaph/index.php/revistaph/article/view/5394](http://www.iaph.es/revistaph/index.php/revistaph/article/view/5394) DOI 10.33349/2023.110.5394

**Enviado:** 05/06/2023 | **Aceptado:** 30/06/2023 | **Publicado:** 10/10/2023

## INTRODUCCIÓN A LA LIMPIEZA LÁSER COMO MÉTODO SOSTENIBLE EN CONSERVACIÓN

Los láseres (del acrónimo en inglés Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation; es decir: amplificación de luz mediante emisión estimulada de radiación) son dispositivos que emiten un tipo especial de luz, caracterizada por ser muy intensa, altamente direccional (mantiene un pequeño tamaño del haz a largas distancias) y monocromática (su rango de longitud de onda es muy estrecho). Estas propiedades hacen que los láseres sean útiles para multitud de aplicaciones de alta precisión en la industria (corte, grabado, soldadura...), la medicina (cirugía oftálmica, tratamientos dermatológicos...), así como para la conservación y caracterización del patrimonio cultural material. En este sentido, varias técnicas de análisis habitualmente utilizadas para determinar la composición o la micromorfología de materiales de obras de arte incluyen tecnología láser, como la espectroscopía Raman, espectroscopía de ruptura inducida por láser (LIBS) o la tomografía de coherencia óptica (OCT). Los láseres también se emplean en el escaneado 3D de esculturas y objetos arqueológicos que permiten realizar réplicas muy precisas y modelos digitales para divulgación, por ejemplo. Otra aplicación del láser de gran utilidad en conservación es la limpieza de superficies de objetos patrimoniales, aspecto en el que se centrará este artículo.

La limpieza es uno de los tratamientos de conservación más comunes y al mismo tiempo puede llegar a suponer un verdadero reto, por ejemplo, conseguir eliminar capas de barniz muy insolubles de superficies pictóricas extremadamente frágiles, capas de corrosión gruesas y complejas de metales o residuos de tierra endurecida de delicados objetos arqueológicos. Los métodos de limpieza tradicionalmente utilizados en conservación son de dos tipos: mecánicos o químicos, como el uso de esponjas, gomas de borrar, bisturís, o la aplicación de un disolvente con hisopos de algodón o incorporado a una papeta. Sin embargo, estos métodos pueden conllevar riesgos y no ser eficaces o adecuados en todos los casos: las herramientas mecánicas pueden arañar la superficie, los disolventes suelen ser difíciles de controlar, sobre todo en materiales porosos, y pueden ser nocivos tanto para el medio ambiente como para las personas, y las papetas pueden dejar residuos en el objeto. Por tanto, en determinados casos el láser puede ser una buena alternativa como herramienta de limpieza, sin contacto con la superficie a limpiar, respetuosa con el medio ambiente, extremadamente precisa y con la posibilidad de ser muy selectiva, es decir, de eliminar el residuo indeseado sin dañar el soporte original de la obra.

El origen de la limpieza láser de objetos patrimoniales se remonta a 1972, cuando la conservadora Giorgia Musumeci observó a un equipo de físicos liderado por John Asmus utilizando un láser de rubí para realizar hologramas de esculturas en la iglesia de San Gregorio de Venecia, y planteó la posibili-

dad de realizar experimentos con este láser para tratar de eliminar las costras negras de contaminación que afectaban a multitud de monumentos pétreos venecianos (Asmus, Parfenov y Elford 2017). Los resultados de estas primeras pruebas de limpieza en muestras de piedra fueron satisfactorios y, como consecuencia, en los años sucesivos comenzaron a desarrollarse proyectos de limpieza láser de monumentos. Desde entonces, la tecnología láser ha evolucionado y nuestro conocimiento de su interacción con los materiales ha aumentado. Hoy en día, los láseres de neodimio (Nd:YAG, que emiten normalmente a 1064 nm ó 532 nm) son métodos de limpieza bien establecidos, especialmente para la limpieza de residuos oscuros sobre materiales pétreos de colores claros, y los más recientemente introducidos láseres de erbio (Er:YAG, con emisión a 2940 nm) comienzan a emplearse en talleres de conservación, particularmente para la eliminación de materiales orgánicos de sustratos inorgánicos: como la limpieza de recubrimientos y repintes de frescos, adhesivos de cerámicas o colonización biológica de piedra policromada (Kemp 2020). Esto es así porque los materiales orgánicos suelen contener grupos hidroxilo (OH-) que absorben la radiación a la longitud de onda del láser de erbio, lo que favorece la desagregación fototérmica del residuo. En general los materiales inorgánicos son resistentes al láser de erbio, con la excepción de aquellos que contienen OH-, como por ejemplo algunos pigmentos (goethita, azurita...), por lo que si están presentes en la superficie del objeto a limpiar se debe evitar su irradiación directa o ajustar los parámetros a valores seguros.

Los motivos por los que se podría considerar la limpieza láser como un método de conservación sostenible son: 1) se elimina o reduce la necesidad de utilizar disolventes contaminantes para el medioambiente y tóxicos para las personas profesionales de la conservación<sup>1</sup>; 2) posibilita limpiar una superficie sin contacto, lo cual limita el riesgo de daño en objetos particularmente frágiles y 3) en ocasiones permite una limpieza selectiva y gradual (especialmente los láseres Er:YAG) y por lo tanto segura para los objetos. Para garantizar una limpieza láser segura, el tratamiento debe ir acompañado de un conocimiento profundo de los materiales constituyentes tanto del residuo a eliminar/reducir como del sustrato a limpiar, idealmente mediante el análisis previo de materiales, para una mejor evaluación de la interacción del láser con los materiales. Esto favorece la adecuada selección de los parámetros de limpieza (longitud de onda, potencia, tamaño del haz, frecuencia y duración del pulso...). Particularmente crítico es establecer la fluencia (unidad de potencia por unidad de superficie, generalmente mJ/cm<sup>2</sup>) de umbral de limpieza del residuo con respecto a la de umbral de alteración de la superficie a limpiar, y garantizar que la primera es menor que la segunda, mediante la prueba en muestras de referencia y la irradiación del objeto a fluencias inicialmente muy bajas para ir incrementándolas paulatinamente. Igualmente necesaria es una monitorización cuidadosa durante el proceso de limpieza, mediante observación bajo el microscopio, e idealmente también medidas de cambio de color y

#### 1

Es conveniente recordar que las operaciones de limpieza láser requieren un protocolo de prevención de riesgos laborales para garantizar la seguridad de las personas. En concreto la utilización de gafas protectoras adecuadas a la longitud de onda empleada, evitar la exposición directa de la piel al láser (es recomendable usar guantes y prendas de manga larga) y, si se genera polvo, el uso de mascarilla y/o sistemas de extracción de aire.



Por ejemplo, recursos de Icon sustainability network: <https://www.icon.org.uk/groups-and-networks/sustainability-network/resources.html>; Low Cost/No Cost Tips for Sustainability in Cultural Heritage: <https://fcp.co.uk/publications/>; ICCROM proyectos de sostenibilidad y patrimonio construido <https://www.iccrom.org/es/programmes/sustainability-and-built-heritage/projects>; Go Green Project: <https://hims.uva.nl/content/news/2022/10/gogreen-developing-sustainable-strategies-for-conservation-of-cultural-heritage.html>; Proyecto MET-SOSCON (METodologías SOStenibles para la CONservación del patrimonio histórico-artístico) AEI: PID2020-116563RB-I00.

de composición de la superficie irradiada. Otra consideración para optimizar la sostenibilidad de la técnica, especialmente considerando que los sistemas láser requieren una inversión económica considerable, es obtener información sobre la vida media de los sistemas y seleccionar aquellos que ofrezcan mayor durabilidad, menor huella de carbono en su fabricación y mayor eficiencia energética, así como un uso responsable por parte de quienes los manejan de cara al consumo energético (apagando el sistema cuando no esté operativo), y asegurarse de que la empresa fabricante tenga un protocolo para desechar el sistema de forma segura cuando llegue al final de su vida útil, priorizando la reutilización y reciclaje de los materiales. Exigir este tipo de información y servicios contribuirá a crear conciencia en la industria acerca de la creciente demanda y preocupación sobre sostenibilidad en la sociedad en general y en el sector de la conservación en particular, como demuestran los cada vez más numerosos proyectos, grupos de trabajo, publicaciones y recursos sobre conservación sostenible<sup>2</sup>.

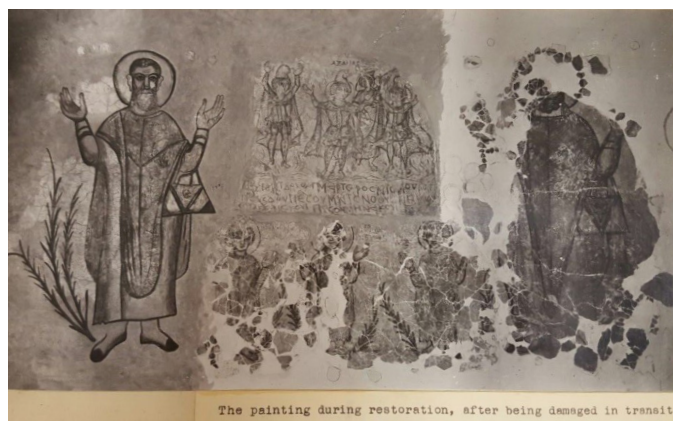
## CASO DE ESTUDIO: LIMPIEZA DE BARNIZ Y REPINTES DE UNA PINTURA MURAL BIZANTINA DE EGIPTO CON LÁSER DE ERBIO

### Presentación de la obra y su problemática

En la galería 66 del Museo Británico dedicada a la Etiopía y el Egipto cristianos se exhibe una pintura mural datada entre los siglos VI y VII d. de C. procedente de Egipto (1919,0505.1, EA73139). En el panel central del mural se representa la escena de los Tres Hebreos en el Horno acompañados por un ángel y una inscripción copta debajo. La milagrosa salvación de los tres personajes de la hoguera se utilizó con frecuencia en el arte cristiano



Estado del mural ref. 1919,0505.1, EA73139 antes de su conservación | fuente de todas las imágenes del artículo, Trustees of the British Museum



The painting during restoration, after being damaged in transit

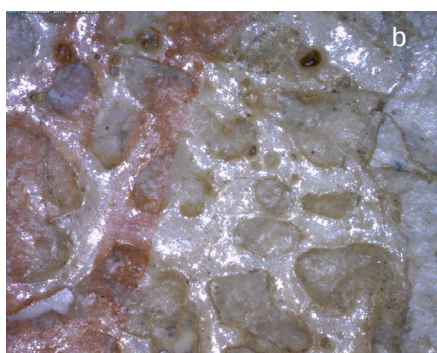
Owner	British & Mediterranean Dept. (Ne. Hasco)			688
Object	Wall painting fr. Wadi Sarga - Coptic 6th century			
	4' 9"	Registration No.		
		Serial No. 55/145	Attention by Agg.	
		Photograph		
		Index under		
		Received 29.9.55	Returned 25.10.55	
		Requirements	Restoration + re-colouring	
Observations	The existing fractured surfaces were cleaned out and undercoated. Then, surfaced up with plaster of paris and re-coloured.			
	(7851) W1.44565 4/49 Gp.497 GB&Co Ltd			

Documentación histórica del proceso de restauración del mural en 1916: a la izquierda, fotografía; a la derecha, ficha del tratamiento

como ilustración del triunfo de los fieles sobre la muerte. En los laterales del mural, se representan dos grandes figuras de los santos Damián (izquierda) y Cosme (derecha), que se dice que fueron martirizados en Siria, durante la persecución del emperador Diocleciano (finales del siglo III d. de C.) y lograron salir indemnes de las llamas de una pira ardiente, en un paralelismo con la escena central. Debajo se representan tres figuras más pequeñas de los hermanos de San Cosme y San Damián. La diferencia de estilo entre las dos escenas sugiere que la central y las laterales fueron ejecutadas por artistas diferentes, posiblemente en momentos distintos.

En 1913-14 el mural fue extraído de un yacimiento denominado La villa de Daniel, ubicado dos kilómetros al norte de Wadi Sarga, Egipto, durante las excavaciones de Reginald Campbell Thompson por encargo del Fondo de Investigación Bizantina. En 1919 el mural fue registrado por el Museo Británico y la excepcional documentación preservada en el museo permite reconstruir las distintas intervenciones de conservación sobre el mural. En 1916 se reconstruyó la pintura mural, muy fragmentada, empostrándola en yeso y repintando las extensas lagunas, como puede verse en la documentación histórica. Las fotografías y calcos a escala 1:1 del objeto *in situ* también revelan que en el mural original la escena central de los Tres Hebreos en el Horno sobresalía ligeramente del resto de la pintura, y sin embargo esta disposición original no se respeta en la restauración, en la que se colocan todas las escenas en un mismo plano (O'Connell 2014, 2016). Posteriormente se documentan al menos otras dos intervenciones de restauración: una de 1955, en la que se consolida el mural con yeso y se aplican un nuevo repinte y un barniz, y otra en 1987 en la que se repara el deterioro que se había producido a lo largo de los años, particularmente la pérdida de pintura en las juntas entre los tres fragmentos del mural. Recientemente, la preocupación por la estabilidad de la obra, con presencia de fisuras en gran parte de su superficie y pérdida del mortero de juntas moderno, llevó a retirar la pintura mural de la exposición permanente y a poner en marcha un programa completo de conservación, con





Microfotografías (30x y 100x) del recubrimiento

Espectro FTIR de la muestra de recubrimiento (azul), comparada con las referencias de goma laca (rojo) y yeso (violeta)

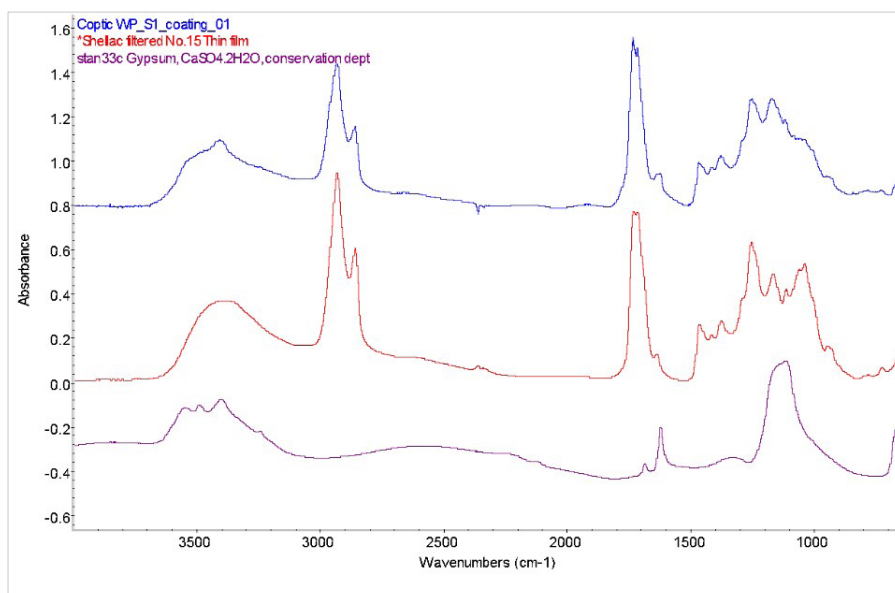


Imagen UVL del mural



el objetivo de estabilizar el mural, traspasarlo a un soporte más ligero, recuperar el resalte original de la escena central y mejorar el aspecto general del objeto, ya que los repintes y recubrimientos aplicados en el pasado aparecen ahora amarillentos, oscurecidos y brillantes, distorsionando el aspecto de la pintura, más similar a un óleo que al fresco original.

Para determinar la extensión y composición de los repintes y recubrimientos, con vistas a su reducción/eliminación, se recurrió por un lado a los regis-

tros de las intervenciones de conservación pasadas, y se realizó además un completo estudio técnico de los materiales, que incluyó microscopía, fotografía multibanda, técnicas espectroscópicas y cromatográficas (ver apartado detalles experimentales).

La observación de la superficie del mural bajo el microscopio portátil reveló la presencia de un revestimiento grueso e irregular (ver imágenes del margen izquierdo p. 144). La espectroscopía infrarroja Transformada de Fourier (FTIR) sugirió que el revestimiento aplicado en 1955 podría ser goma-laca y en el espectro también se aprecian las bandas de yeso del enlucido subyacente (mencionado en el registro de conservación de 1955 como “yeso de París”). Los análisis revelaron además que las zonas amarillas del mural no se deben a un pigmento amarillo, sino a la capa de goma laca foto-oxidada.

Por otra parte, la imagen de luminiscencia inducida por ultravioleta (UVL) ayudó a determinar la ubicación exacta del fresco original (fluorescencia azulada) y de los extensos repintes (fluorescencia amarilla), que ocupan todo el fondo y zonas externas de las figuras, y aparecen muy oscuros en las juntas entre los tres fragmentos del mural. Dos micromuestras de los repintes del fondo de 1955 y de las juntas retocadas en 1987 fueron analizadas mediante pirólisis-cromatografía de gases-espectrometría de masas, e identificadas como resina alquídica y pintura acrílica respectivamente. Los pigmentos y aditivos utilizados en los repintes fueron analizados mediante técnicas de espectroscopía y resultaron ser, en el primer repinte hematita y blanco de plomo y, en el segundo repinte, se detectó calcita.

### Pruebas de limpieza

Una vez investigadas la composición y localización de los repintes y recubrimientos deteriorados, se realizaron pruebas para evaluar distintos métodos de limpieza en las zonas de repinte del fondo, donde no había restos del fresco original. La limpieza en seco con esponjas y la limpieza con disolventes (agua, acetona y alcohol desnaturalizado) aplicados tanto con hisopos como en forma de papeta con Laponite® RD<sup>3</sup> durante 20-90 minutos, consiguieron reducir la suciedad superficial pero no fueron eficaces para eliminar el revestimiento ni el repinte (ver fila c de la imagen).

En cambio, en las pruebas iniciales con láser de erbio (Er:YAG) XS Fidelis de Fotona se obtuvieron resultados prometedores para reducir las capas de repinte y revestimiento de forma gradual y controlada a fluencias relativamente bajas (0,8-1,2 J/cm<sup>2</sup>) (ver fila a). De modo que se llegó a la conclusión de que este láser era el método más eficaz y eficiente disponible. Los espectros FTIR de los materiales aplicados en las restauraciones anteriores (goma laca, repintes alquídicos y acrílicos, enlucidos de yeso) muestran que todos ellos absorben la radiación del láser de erbio a 2940 nm (presentan bandas



Pruebas de limpieza: pruebas láser con fluencia creciente de izquierda a derecha: fila a en seco y fila b previa humectación. Pruebas con disolventes (de izquierda a derecha: agua, etanol, acetona) con hisopos y papetas de laponita durante 1.5h, fila c (solo eliminan suciedad superficial)

de absorción en la región de los grupos OH a  $3401\text{ cm}^{-1}$ ), lo que explica por qué este láser es eficaz para eliminarlos.

A continuación, se investigó el efecto de humedecer ligeramente la superficie de la pintura antes de irradiarla con el láser de erbio. Se probaron diferentes disolventes (agua, acetona, alcohol desnaturalizado, isopropanol) aplicados con hisopo y se observó que el uso de un agente humectante proporcionó una eliminación más eficaz y uniforme de la superficie de la capa de repinte (p. 145, fila b). El isopropanol resultó ser el disolvente más eficaz, probablemente debido a la mayor cantidad de grupos OH presentes en su estructura; por tanto se decidió utilizarlo como agente humectante previo y, además, para ayudar a retirar el material disgregado de la superficie después de la irradiación.

### **Investigación del mecanismo de limpieza con el láser Er:YAG**

Para comprender mejor el mecanismo de limpieza del revestimiento de goma-laca con el láser Er:YAG, se irradió una muestra modelo de goma laca envejecida artificialmente y se analizó en detalle mediante cromatografía líquida de alta eficacia y detector de tiempo de vuelo (HPLC-ToF). Los principales ácidos libres (ácidos polihidroxialifáticos y sesquiterpenoides), ésteres, diésteres, triésteres, tetraésteres mostraron la misma abundancia relativa en la goma laca irradiada en comparación con el control no irradiado. Esto se interpretó como una indicación de que la acción del láser no induce cambios químicos, apoyando la hipótesis de un mecanismo físico. El efecto del láser sobre la muestra modelo envejecida de goma laca se investigó a continuación con microscopios digitales (Dino Lite y Keyence, que permite mediciones microtopográficas), comparando los efectos de diversos niveles de energía, número de pulsos, irradiación de la muestra en seco y previamente humedecida con isopropanol. Se observó que un solo pulso en seco provoca el hinchamiento de la goma laca, así como cierta vaporización, como sugiere la presencia de pequeñas burbujas, efecto que se ve incrementado si se humecta previamente con isopropanol. La fluencia umbral de limpieza de la goma laca determinada fue de  $2\text{ J/cm}^2$ , a partir de este valor de fluencia se observa un aumento de la rugosidad de la superficie y el adelgazamiento de la zona irradiada. La tasa de ablación resultó ser 3 micras por  $\text{J/cm}^2$ , y fue calculada mediante medidas realizadas en las microtopografías. El efecto se incrementa al aplicar pulsos consecutivos en el mismo punto de la muestra, por lo que se puede optimizar el tratamiento ajustando la frecuencia de irradiación según el grosor de la capa a eliminar.

### **Análisis de los materiales originales y determinación de sensibilidad al láser Er:YAG**

La siguiente etapa consistió en identificar los materiales que componen la pintura mural original, para determinar su sensibilidad al láser de erbio y



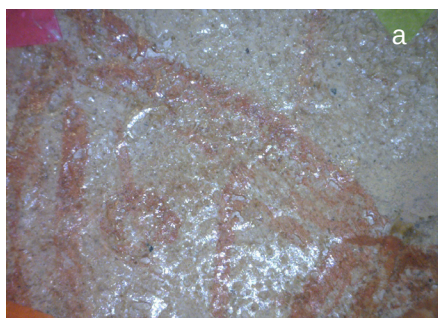
establecer unos parámetros de irradiación seguros, sin causar daños a la superficie original de la pintura mural durante la limpieza. Guiadas por la imagen UVL, se tomaron dos micromuestras de algunos granos de pigmento original rojo y negro en el panel central y una tercera micromuestra de pigmento rojo en la figura lateral de San Cosme, y se analizaron mediante espectroscopía Raman, FTIR y de dispersión de energías de rayos X (EDX). El pigmento rojo original se identificó como ocre rojo (tanto en el panel central como en la túnica de San Cosme), ya que se detectaron las bandas Raman características de la hematita ( $226, 293, 407\text{cm}^{-1}$ ). El análisis FTIR de la muestra tomada en la figura lateral también reveló la presencia de oxalato cálcico, un producto de degradación habitual en murales (Striová et ál. 2016). Las trazas de pigmento negro en el panel central, se identificaron como negro carbón por las dos anchas bandas a  $1335$  y  $1585\text{cm}^{-1}$  en el espectro Raman. La técnica pictórica al fresco empleada en el mural original favorece la aplicación segura del láser de erbio, ya que los pigmentos se encuentran bien integrados en el sustrato y no hay aglutinantes orgánicos sensibles al láser.

Una vez identificados los materiales originales, se evaluaron sus umbrales de daño al láser de erbio mediante la consulta de los datos publicados y la preparación de muestras de referencia en el laboratorio, que fueron irradiadas a fluencias crecientes y los efectos del láser sobre ellas fueron evaluados mediante microscopía y análisis. En la literatura se afirma que el ocre rojo es muy resistente a la radiación láser de erbio, con un umbral de daño superior a  $9\text{ J/cm}^2$  (Dal Fovo et ál. 2016), lo que concuerda con las observaciones experimentales en las muestras de referencia, por lo que la irradiación del mural bizantino sería segura, dado que la fluencia necesaria para eliminar las capas indeseadas es muy inferior. Sin embargo, los detalles pintados con negro carbón en el panel central podrían ser más sensibles, ya que se ha publicado de que el Er:YAG elimina el hollín (DeCruz, Wolbarsht y Hauger 2000). Como medida cautelar, las pinceladas realizadas con negro carbón se enmascararán con gel de agar fluido antes de la irradiación, para proteger estas pequeñas zonas del panel central.

### **Tratamiento láser: condiciones, decisiones y resultados**

Tras realizar las pruebas iniciales de limpieza con el láser Er:YAG y determinar la fluencia de umbral de daño de los pigmentos, se pudieron definir las condiciones óptimas de limpieza y proceder con el tratamiento.

El revestimiento de goma laca se eliminó humedeciendo previamente la superficie con isopropanol y aplicando inmediatamente disparos láser a  $1,4-1,6\text{ J/cm}^2$ . En las zonas donde el recubrimiento era muy grueso se aumentó la fluencia hasta  $2,0\text{ J/cm}^2$ . Este proceso se repitió para reducir gradualmente la capa y, en general, dos pasadas con el láser a  $5\text{ Hz}$  fueron suficientes

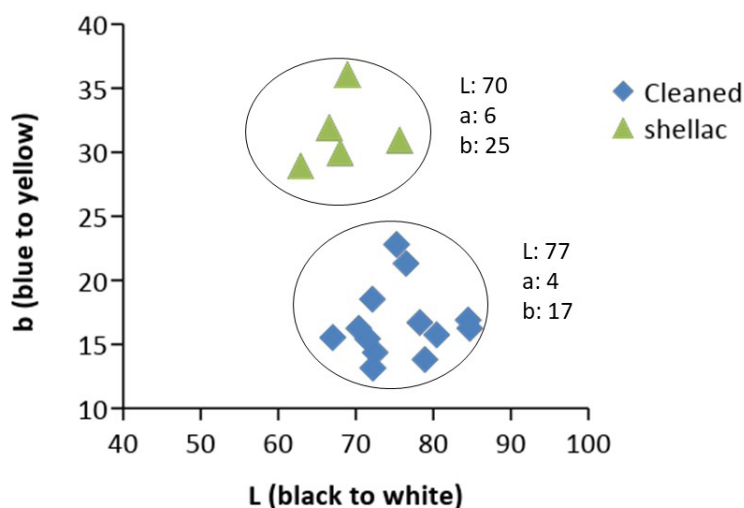


Microfotografías antes y después de la irradiación del recubrimiento de goma laca en el panel central del fresco y limpieza de los residuos con hisopo e isopropanol

Imágenes visibles y UVL del fresco central antes (arriba) y después (abajo) de la limpieza de goma laca



para alcanzar el resultado deseado. La limpieza se monitorizaba mediante observación bajo microscopio, con luz visible y UV, y medidas de color, que permitían controlar el tratamiento y determinar el nivel óptimo de limpieza, ya que la eliminación de la capa de goma laca provocó una disminución de la fluorescencia bajo luz UV y por otra parte la disminución de las coordenadas de color CIELab rojo (a, de 6 a 4) y amarillo (b, de 25 a 17) y un aumento de la luminosidad (L, de 70 a 77). La diferencia de color antes y después de la limpieza fue significativa ( $\Delta E_{00} = 6,6$ ).

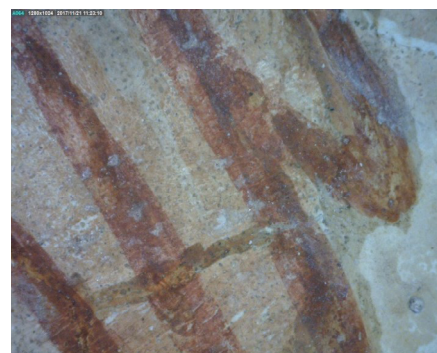


Para eliminar la pintura alquídica moderna en las zonas donde se superponía al fresco original se utilizó un método diferente: la superficie se irradió en seco dentro del intervalo de 1,4-2,4 J/cm<sup>2</sup>, lo que provocó la disrupción de la pintura alquídica, que luego pudo eliminarse pasando un hisopo con isopropanol sin alterar la pintura mural original (imágenes de la derecha). Para las zonas de repintado especialmente resistentes, fue necesario humedecerlas previamente con isopropanol y aumentar la fluencia hasta 3,5 J/cm<sup>2</sup>. Dos o tres pasadas de láser a 5-10 Hz fueron generalmente suficientes para eliminar completamente el repintado; aunque en las zonas más gruesas podían ser necesarias hasta diez pasadas. Las mediciones de color antes y después de la eliminación del repinte revelaron una disminución de los componentes rojo y amarillo (a y b) en el fresco limpio con respecto al repinte degradado, con un delta E<sub>00</sub> de 6,1.

La eliminación del revestimiento y del repinte en la interfaz con el fresco original ayudó a recuperar pintura que estaba oculta bajo las restauraciones. Por ejemplo, un fragmento de la mano izquierda de San Damián no era visible hasta que se retiró el material moderno y se descubrió que había sido mal alineado cuando el objeto se reconstruyó (imagen p. 150), lo que pudo ser corregido en la fase siguiente del tratamiento.

Sin embargo, se decidió conservar otras zonas de repinte que no ocultaban fresco original, representaban iconografía (por ejemplo, los rostros de los santos Damián y Cosme) y presentaban mayor calidad, al haber sido realizadas con la ayuda de fotografías in situ y dibujos a escala 1:1. Eliminar estas zonas de repinte habría dado como resultado un objeto fragmentado, lo que dificultaría su lectura como pintura. En tales casos se adoptó una estrategia diferente: reduciendo la fluencia del láser, se pudo adelgazar ligeramente el

Comparación de los parámetros colorimétricos CIE Lab b (azul-amarillo) y L (negro-blanco) antes y después de la limpieza del revestimiento (triángulos verdes y rombos azules respectivamente)

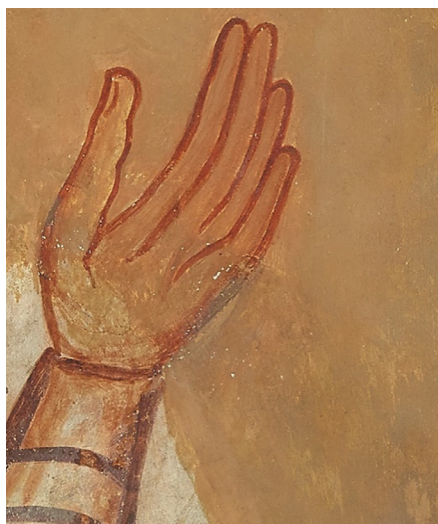


Microfotografías antes y después de la irradiación de una zona de repinte y limpieza de los residuos con hisopo e isopropanol, de una de las figuras laterales del fresco



repinte sólo hasta eliminar la capa superior oscurecida, de modo que se integrara mejor con los tonos de la pintura original limpia. Este nivel de control, precisión y selectividad de la limpieza fue posible gracias a la utilización del láser de erbio y hubiera sido muy difícil de obtener con métodos tradicionales.

Como se ha visto, el repinte y el revestimiento degradados pudieron eliminarse de manera selectiva, dejando al descubierto el fresco original y mejorando el aspecto general de la pintura, más cercana a su color y texturas originales. El resultado se evaluó mediante microscopía, imagen multi-banda y mediciones del color y demostró ser seguro para los materiales originales. El tratamiento láser resultó ser extremadamente eficiente comparado con otros métodos de limpieza y lo suficientemente flexible como para decidir, ajustando la fluencia del láser y el número de pasadas, si se eliminaba el revestimiento por completo o sólo se reducía y hasta qué punto se hacía, dependiendo de la zona del fresco y del resultado estético deseado. Finalmente, el tratamiento láser fue altamente sostenible al eliminar la necesidad de utilizar disolventes derivados del petróleo y reducir la cantidad de isopropanol empleada al mínimo necesario para humectar ligeramente la superficie pictórica antes y/o después de la irradiación.



Detalle de pintura al fresco original descubierta bajo el repinte tras la limpieza láser: el contorno de la mano fue mal alineado en la restauración de 1916 (flecha azul)

### **Instalación de un nuevo soporte, elevación del panel central y reintegración cromática**

Una vez tratada la superficie del objeto, la siguiente etapa de la intervención consistió en retirarlo del pesado soporte de madera en el que estaba fijado. Con la ayuda de las imágenes UVL, se pudieron identificar y utilizar las juntas originales, desmontando el cuadro en cuatro partes. A continuación, los paneles se fijaron a un nuevo soporte ligero de aluminio y fibra de vidrio de tipo panel de abeja, con fijaciones de acero y resina de poliéster, reutilizando los orificios de los tornillos preexistentes que habían fijado el cuadro al tablero original. Durante esta fase se consolidaron los huecos bajo el panel central con microesferas de vidrio en metacrilato de etilo al 20 %, para estabilizar la superficie, y se retiraron los rellenos que cubrían la pintura. Esto sirvió para descubrir el borde biselado original de esta sección, lo que indicó la altura a la que debía recolocarse este panel con respecto del resto de la pintura, para recuperar el relieve original. Una vez limpia y estabilizada la pintura mural, se llevó a cabo el retoque con pintura acrílica, consultando con la curadora y las fotografías y dibujos históricos. La imagen de la página siguiente muestra el aspecto final del fresco restaurado que ha vuelto a exhibirse en la Galería del Egipto Cristiano del Museo Británico.

### **Comparación con otros tratamientos láser en la literatura**

Varios artículos publicados también describen la limpieza con láser de erbio y neodimio de goma laca y otros revestimientos naturales o sintéticos. En



Resultado final del tratamiento de del fresco, que incluyó su limpieza láser, reposicionamiento de fragmentos erróneamente alineados en la primera restauración, recuperación del relieve del panel central, cambio de soporte, estabilización, y reintegración cromática reversible

concreto, se ha descrito la eliminación de goma laca de pinturas utilizando Er:YAG (DeCruz et ál. 2000; Striová et ál. 2015, 2021) aplicando fluencias entre 1,0 y 3,1 J/cm<sup>2</sup> y alcoholes como agente humectante o limpiador. Striova et ál., en su trabajo de 2015, compararon la eficacia del láser de erbio y la limpieza química (con un 5 % en peso de (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) para la eliminación de la goma laca de muestras modelo de murales. Llegaron a la conclusión de que el láser produce una eliminación más gradual (unas decenas de micras por pasada a 2,6 J/cm<sup>2</sup>), adelgazando el revestimiento en lugar de eliminarlo por completo. La limpieza con láser también es más localizada, algo relevante cuando se limpian superficies rugosas en las que el grosor del revestimiento puede variar significativamente. El láser tiene las ventajas adicionales de que la superficie tratada permanece visible durante el tratamiento (al contrario que con la aplicación de papetas), y de que se minimiza la difusión del disolvente. Además, estos autores observaron que el envejecimiento de la goma laca en realidad favorece su eliminación con láser Er:YAG, ya que se produce un aumento de la banda OH (3410 cm<sup>-1</sup>) en el espectro FTIR de la goma laca envejecida debido a la fotooxidación y los grupos hidroxilo son los principales absorbentes en la longitud de onda Er:YAG.



### Agradecimientos

Lucía Pereira Pardo agradece su ayuda Ramón y Cajal RYC2021-034643-I financiada por MCIN/AEI /10.13039/501100011033 y por la Unión Europea NextGenerationEU/PRTR; da las gracias también a la Fundación Andrew W. Mellon por su contrato posdoctoral en el Museo Británico (2016-2019), así como a Ed y Ann Teppo por la donación del láser Er:YAG al museo. Las autoras agradecen a sus colegas del Museo Británico su contribución al proyecto: a la conservadora Stephanie Vasiliou por su participación en el tratamiento de conservación del mural y a Diego Tamburini por realizar los análisis cromatográficos.

También se han probado otro tipo de láseres para eliminar goma laca, como Nd:YAG tanto a 1064 como a 248 nm, en modo Q-Switched (QS), Long Q-Switched (LQS) y Short Free Running (SFR), e incluso el menos habitual láser de holmio (Ho:YAG) que emite a 2100 nm, con pulsos de duración del orden de micro, nano y pico segundos, y en todos los casos se determinó un umbral de ablación bajo para la goma laca (c. 0,2 J/cm<sup>2</sup>). Dependiendo del tipo de sustrato y de su umbral de daño, la ventana de limpieza segura será más o menos amplia. El trabajo de Striová et ál. de 2021 compara la eficacia y seguridad de los láseres de Nd, Ho y Er en la eliminación de capas de goma-laca de muestras de referencia de frescos con ocre amarillo, tierra verde y morellone (un óxido de hierro rojo-púrpura). El trabajo evalúa los efectos del láser mediante múltiples técnicas (termografía infrarroja, tomografía de coherencia óptica e imagen multibanda ultravioleta-visible-infrarroja) y concluye que el Er:YAG es el más versátil y gradual para eliminar la capa de goma-laca salvaguardando el sustrato.

Otros trabajos presentaron resultados sobre la eliminación con láser de erbio de capas gruesas, insolubles y complejas de repintes de pinturas, como caseína, témpera, óleo, cola o cera (DeCruz et ál. 2000; Bracco et ál. 2001, 2003; Andreotti et ál. 2016). El método más eficaz consistía en humedecer previamente la superficie de la pintura con líquidos o geles que contuvieran OH y aplicar múltiples pasadas de láser a fluencias decrecientes que oscilaban generalmente entre 3 y 1,3 J/cm<sup>2</sup>, aunque se utilizaron fluencias más altas para las capas más gruesas de repintes.

Finalmente, la reciente tesis doctoral de C. Chillé (2021) investigó la interacción del láser de erbio con barnices naturales y sintéticos empleados en pinturas durante los siglos XIX y XX, prestando especial atención al posible daño térmico por el aumento de temperatura de la superficie irradiada y su posible propagación al sustrato subyacente. Chillé comprobó que la presencia de grupos OH en el barniz irradiado o la humectación previa de la superficie del barniz con soluciones acuosas reduce el riesgo de propagación de la energía láser IR a través de la película de barniz al sustrato, protegiéndolo del daño térmico, aunque especial cuidado es necesario al irradiar barnices sin grupos OH como el Paraloid B67.

## DETALLES EXPERIMENTALES

### Er:YAG

Las pruebas con láser y el tratamiento de limpieza se realizaron con un láser Erblio YAG Fidelis XS (Fotona), que emite radiación infrarroja a 2940 nm. La duración del pulso se fijó en 100  $\mu$ s, la distancia de trabajo fue de 3-10 cm, el tamaño del punto láser se midió en papel térmico y tenía 2,5 mm de diámetro. Las condiciones utilizadas para las pruebas preliminares y el tratamiento se describen en el texto.

### Microscopía óptica y digital (OM, DM)

Las muestras se observaron y fotografiaron en un microscopio Leica MS APO con luz reflejada y aumentos entre 5x y 50x, utilizando luz reflejada. Se utilizó un microscopio digital Dino-Lite para tomar in situ imágenes ampliadas (20-90x) antes y después de la limpieza láser y vídeos de la superficie tratada. La superficie de las muestras modelo de goma laca irradiada se observó y midió utilizando un microscopio digital Keyence VHX-5000, con un objetivo VH-Z 20R, un rango de aumentos entre 20 y 200x, una platina automatizada VHX-S 550E e iluminación reflejada LED.

### Espectroscopía Raman

Los pigmentos se analizaron mediante espectroscopía Raman con un espectrómetro Jobin Yvon LabRam Infinity utilizando un láser verde (532 nm) con una potencia máxima de 2,4 mW en la superficie, un detector CCD refrigerado por nitrógeno líquido y un sistema de microscopio Olympus. Los espectros resultantes se identificaron por comparación con una base de datos interna del Museo Británico.

### Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopía FTIR se llevó a cabo en un espectrómetro Nicolet 6700 acoplado a un microscopio IR Continuum equipado con detectores MCT/A. La muestra se analizó en modo de transmisión, aplanada en una célula de microcompresión de diamante. La célula se abrió y la muestra aplanada se apoyó en una ventana de diamante, una zona limpia de la cual se utilizó para los espectros de fondo. El campo de visión se controló mediante la apertura deslizante que, cuando está completamente abierta, proporciona un área máxima de análisis de 100x100  $\mu$ m. Los espectros se adquirieron en un intervalo de 4000-650  $\text{cm}^{-1}$  utilizando 64 barridos con una resolución de 4  $\text{cm}^{-1}$  y ganancia automática, y se identificaron por comparación con bases de datos internas y de IRUG.org.

### Imágenes de luminiscencia visible inducida por ultravioleta (UVL)

Las imágenes se tomaron utilizando un cuerpo de cámara Canon 40D modificado, en el que se retiró el filtro de bloqueo UV e IR para aprovechar toda la sensibilidad del sensor CMOS (c.300-1000 nm). Se utilizó una lente Canon EF f/1.8II de 50 mm. Se colocó una referencia de reflectancia difusa de escala de grises (2-99 %) Spectralon en el mismo plano que la pintura investigada. Para las imágenes UVL, la excitación fue proporcionada por dos fuentes de radiación de Wood (365 nm) filtradas con un filtro de paso de banda de interferencia Schott DUG11 (280-400 nm). Las fuentes de radiación se colocaron simétricamente a aproximadamente 45° con respecto al eje focal de la cámara. Delante del objetivo de la cámara se situaron un filtro de corte Schott KV418 (50 % de transmisión a c.418 nm) y un filtro de paso de banda IDAS-UIBAR (c.380-700 nm), con el fin de investigar el rango visible. La cámara funciona en modo totalmente manual. Las imágenes se obtuvieron como RAW y se transformaron en TIF de 16 bit en Photoshop. La normalización y calibración de las imágenes UVL se llevan a cabo utilizando "BM\_workspace", un plug-in para Nip2, la interfaz gráfica de usuario de código abierto de VIPS, un *software* gratuito de procesamiento de imágenes.

#### **Microscopía electrónica de barrido de presión variable con espectrometría de rayos X de energía dispersiva (VP-SEM-EDX)**

Se utilizó un VP-SEM Hitachi S3700 en modo de bajo vacío, funcionando a 20 kV. Los espectros EDX se recogieron utilizando un espectrómetro Oxford Instruments INCA EDX con un rango espectral de 0-10 KeV y 150 segundos de tiempo real. El análisis cuantitativo se calibró usando patrones de elementos puros, minerales y óxidos y el *software* INCA de Oxford Instruments.

#### **Espectroscopía de reflectancia de fibra óptica (FORS)**

Los espectros FORS se adquirieron en el rango de 200-1100 nm utilizando un espectrómetro de fibra óptica AvaSpec-2048 (Avantes), con un detector de matriz lineal CCD de 2048 píxeles. La resolución del instrumento es de 8 nm a 900 nm. Las zonas analizadas se iluminaron con AvaLight-DHS (bombilla halógena, temperatura de color de 3000 K). La sonda de luz se mantuvo normal a la superficie, a unos 0,5 cm de las muestras, de forma que la zona analizada tuviera un diámetro de unos 2 mm. El tiempo de integración era de 40-50 ms y cada espectro era la media de cinco adquisiciones. El espectrómetro se calibró con un patrón blanco Spectralon® (99 % de reflectancia). Los espectros y los parámetros CIELab se recogieron y procesaron utilizando el *software* AvaSoft y Excel (Microsoft).

#### **Cromatografía líquida de alto rendimiento y espectrometría de masas de cuadrupolo de ionización por electronebulización y tiempo de vuelo (HPLC-ESI-Q-ToF)**

Las muestras (aprox. 0,5 mg) se disolvieron en 400 µL de metanol calentándolas a 40 °C durante 1 h. Se observó la disolución completa de la muestra. Tras centrifugación, el sobrenadante se transfirió a un nuevo inserto de 250 µL y se analizaron 10-20 µL de la solución por HPLC-ESI-Q-ToF. Las condiciones experimentales fueron: Columna Zorbax Extend-C18 (2,1 mm x 50 mm, tamaño de partícula de 1,8 µm); caudal de 0,4 mL/min; volumen de inyección de 10 µL para experimentos MS y 20 µL para experimentos MS/MS; temperatura de la columna de 40 °C. La separación se logró utilizando un gradiente de agua con 0,1 % de ácido fórmico (eluyente A) y acetonitrilo con 0,1 % de ácido fórmico (eluyente B). El gradiente de elución se programó como sigue: condiciones iniciales 95 % A, seguidas de un gradiente lineal hasta 100 % B en 10 min, y luego se mantuvo durante 2 min. El tiempo de reequilibrio para cada análisis fue de 10 min. Las condiciones ESI y los parámetros de adquisición de datos MS fueron los mismos descritos para los análisis Flow Injection Analysis (FIA). Para los experimentos MS/MS, se probaron diferentes voltajes en la célula de colisión para la disociación inducida por colisión (CID), con el fin de maximizar la información obtenida de la fragmentación. El gas de colisión fue nitrógeno (pureza del 99,999 %). Los datos se recogieron mediante adquisición MS/MS dirigida con una velocidad de barrido MS de 1,0 espectros/seg y una velocidad de barrido MS/MS de 1,0 espectros/seg. Se utilizó el *software* MassHunter® Workstation para llevar a cabo el control del espectrómetro de masas, la adquisición de datos y el análisis de datos.

## BIBLIOGRAFÍA

- Andreotti, A., Brown, W.P., Camaiti, M., Colombini, M.P. y DeCruz, A. (2016) Diagnosis of materials and effectiveness of Er:YAG laser cleaning as complementary treatment in a panel painting attributed to Lluís Borrassá (fifteenth century). *Applied Physics A*, vol. 122, 572. Doi: <https://doi.org/10.1007/s00339-016-0100-1>
- Asmus, J.F., Parfenov, V.A. y Elford J. P. (2017) Final Endeavors of "Monument Man". En: *Actas de Lasers in the Conservation of Artworks XI*. Toruń: NCU Press, pp. 15-24
- Bracco, P., Lanterna, G., Matteini, M., Nakahara, K., Sartiani, O., DeCruz, A., Wolbarsht, M.L., Adamkiewicz, E. y Colombini, M.P. (2003) Er:YAG laser: an innovative tool for controlled cleaning of old paintings: testing and evaluation. *Journal of Cultural Heritage*, vol. 4, pp. 202s-208s
- Bracco, P., Lanterna, G., Matteini, M., Nakahara, K. y Sartiani, O. (2001) L'esperienza dell'Opificio nella sperimentazione del laser ad erbio per la pulitura dei dipinti. *OPD Restauro*, vol. 13, pp. 192-202
- Chillé, C. (2021) *Er:YAG laser interactions with natural and synthetic varnishes for paintings*. Tesis doctoral inédita, Northumbria University. Disponible en: <https://nrl.northumbria.ac.uk/id/eprint/46051/> [Consulta: 23/05/2023]
- Dal Fovo, A., Striova, J., Fontana, R., Felici, A., Pampaloni, E., Barucci, M., Raffaelli, M. y Marconi, E. (2016) Oral presentation and poster: Thinning of oxalate patina with Er:YAG laser stand-alone and in combination with Agar and Carbogel systems. In: *International Conference Lasers in the Conservation of Artworks: LACONA XI*, Cracovia, Polonia, 20-23 de septiembre de 2016
- DeCruz, A., Wolbarsht, M.L. y Hauger, S.A. (2000) Laser removal of contaminants from painted surfaces. *Journal of Cultural Heritage*, vol. 1, pp. S173-S180
- Kemp, J. (ed.) (2020) Er:YAG lasers in Conservation. *Journal of the Institute of Conservation*, vol. 43, n.º 1, Doi: <https://doi.org/10.1080/19455224.2020.1720393>
- O'Connell, E.R. (2014) R. Campbell Thompson's 1913/14 excavation of Wadi Sarga and other sites. *British Museum Studies in Ancient Egypt and Sudan*, vol. 21, pp. 121-92
- O'Connell, E.R. (2016) Wadi Sarga at the British Museum: Sources for study (with annotated bibliography). In: Buzi, P., Camplani, A. and Contardi, F. (ed.) *Coptic society, literature and religion from Late Antiquity to modern times: Proceedings of the Tenth International Congress of Coptic Studies, Rome, September 17th–22nd, 2012, and plenary reports of the Ninth International Congress of Coptic Studies, Cairo, September 15th–19th, 2008. Orientalia Lovaniensia Analecta 247*. Leuven: Peeters, pp. 1547-1566
- Striova, J., Salvadori, B., Fontana, R., Sansonetti, A., Barucci, M., Pampaloni, E., Marconi, E., Pezzati, L. y Colombini, M.P. (2015) Optical and spectroscopic tools for evaluating Er:YAG laser removal of shellac varnish. *Studies in Conservation*, vol. 60, n.º 1, pp. S91-96
- Striova, J., Fontana, R., Barucci, M., Felici, A., Marconi, E., Pampaloni, E., Raffaelli, M. y Riminesi, C. (2016) Optical devices provide unprecedented insights into the laser cleaning of calcium oxalate layers. *Microchemical Journal*, vol. 124, pp. 331-337
- Striova, J., Fontana, R., Barbetti, I., Pezzati, L., Fedele, A. y Riminesi, C. (2021) Multisensorial Assessment of Laser Effects on Shellac Applied on Wall Paintings. *Sensors*, vol. 21, n.º 10: 3354