



# II JORNADAS DE INVESTIGADORES JÚNIOR EN PATRIMONIO

Ge-conservación  
Conservação | Conservation

Jornadas JIP - 2, 3 y 4 de abril de 2025

## Evaluación de la tecnología láser como método de limpieza para pintura mural al temple

Laura Andrés-Herguedas, José Santiago Pozo-Antonio, Teresa Rivas Brea

**Resumen:** La pintura mural, al tratarse de un bien patrimonial (semi-)expuesto a diferentes agentes, sufre diferentes formas de alteración, como la aparición de depósitos, costras, etc., que pueden comprometer su estabilidad. Por tanto, las intervenciones de conservación de la pintura mural resultan esenciales para salvaguardar su significado. Desde 1970, la tecnología láser ha demostrado ser una herramienta eficaz para la limpieza de materiales usados en el patrimonio cultural. En este estudio se evalúa la aplicación de tres sistemas láser (Er:YAG, Nd:YAG y Nd:YVO<sub>4</sub>) para eliminar una capa de hollín depositado sobre muestras modelo de pintura mural al temple y envejecidas de manera acelerada con exposición de SO<sub>2</sub>. Los temples usados se prepararon en laboratorio mezclando pigmentos inorgánicos con aglutinantes orgánicos, aplicando la pintura sobre un mortero de carbonato cálcico. Los resultados evidenciaron el carácter protector del aglutinante y la eficacia de diferentes estrategias láser (modificando frecuencia y/o fluencia) para eliminar la capa de hollín respetando la capa pictórica.

**Palabras clave:** limpieza láser, pintura mural, Er:YAG, Nd:YAG, Nd:YVO<sub>4</sub>, conservación

### Evaluation of laser technology as a cleaning method for tempera mural painting

**Abstract:** Mural painting, as a (semi-)exposed element of cultural heritage, is subjected to various agents and undergoes diverse forms of deterioration, such as the appearance of deposits, crusts, etc., which may compromise its stability. Therefore, conservation interventions are essential to safeguard the significance of mural paintings. Since the 1970s, laser technology has proven to be an effective tool for cleaning materials employed in cultural heritage. This research evaluates the application of three laser systems (Er:YAG, Nd:YAG y Nd:YVO<sub>4</sub>) for the removal of a layer of soot on tempera mural paintings mock-ups that has been accelerated aged with SO<sub>2</sub> exposure. Tempera mock-ups were prepared in the laboratory mixing inorganic pigments with organic binders and applying the paint onto a calcium carbonate-based mortar. Findings revealed both the protective role of the binder and the effectiveness of different laser strategies (by modifying frequency and/or fluence) in removing soot deposits while preserving the pictorial layer.

**Keywords:** laser cleaning, wall painting, Er:YAG, Nd:YAG, Nd:YVO<sub>4</sub>, conservation

### Introducción

La pintura mural constituye una expresión artística que simboliza, de manera tangible, la identidad cultural y la memoria colectiva de las sociedades. Desde las antiguas civilizaciones hasta las expresiones contemporáneas del muralismo, estas representaciones han servido como reflejo de costumbres, luchas sociales y valores. Preservarlas resulta crucial para mantener vivo no solo el legado cultural, sino también el significado simbólico que encierran. No obstante, como algunas pinturas murales se encuentran (semi-)expuestas a la intemperie, estas sufren procesos de deterioro provocados por factores ambientales como la temperatura, la humedad, el material particulado, y los gases contaminantes entre otros (Bacci *et al.* 2000; Van Den Brink

*et al.* 2000; Urosevic *et al.* 2012). En el contexto actual del cambio climático, los contaminantes atmosféricos favorecen la formación de pátinas, depósitos, costras superficiales, etc. (Ricciardi *et al.* 2024) que comprometen la integridad física y estética de la capa pictórica, por lo que resulta necesario conocer cómo afectan los procedimientos de limpieza a la pintura con el objetivo de identificar el método que permita una mayor extracción de la suciedad y respete la pintura, el medio ambiente y la salud de los trabajadores.

En la década de los 70 tuvo lugar la primera aplicación satisfactoria del láser para la limpieza de incrustaciones negras en mármol veneciano (Asmus *et al.* 1974) y desde entonces, esta tecnología ha despertado gran interés. Son numerosos los casos de estudio en los que se ha constatado

la eficacia de esta técnica para la limpieza de depósitos o costras de diferente naturaleza en materiales que constituyen el patrimonio cultural material, especialmente en rocas (Ortiz *et al.* 2013; Brand *et al.* 2022), pero también en pintura mural (Andreotti *et al.* 2006; Gaspard *et al.* 2008). Al hablar de patrimonio pictórico mural, son pocos los trabajos centrados en la aplicación del láser como herramienta de limpieza en obra real (Gordon Sobott *et al.* 2003; Andreotti *et al.* 2006), pero son más abundantes los centrados en estudios sobre la evaluación del nivel de eficacia de la limpieza en muestras de laboratorio de restos de tratamientos de conservación previos, suciedad, etc. (Bracco *et al.* 2003; Teule *et al.* 2003; Pouli *et al.* 2009). Una gran parte de la bibliografía se basa principalmente en el empleo de láseres de excímero, Nd:YAG y Er:YAG y en cómo afectan al nivel de limpieza adquirido: 1) los distintos parámetros del láser como son: la longitud de onda, la duración de pulso, la frecuencia de repetición, la fluencia, etc., 2) las características de la pintura que se desea preservar y 3) las características de la sustancia a eliminar (Oujja *et al.* 2010; Siano and Salimbeni, 2010; Bordalo *et al.* 2012). Numerosas investigaciones se basaron en la evaluación de muestras sometidas a la irradiación láser, constituidos únicamente por pigmentos (Pouli *et al.* 2003; Oujja *et al.* 2013) y por muestras de pinturas, es decir considerando la mezcla del pigmento con el aglutinante (Castillejo *et al.* 2003). De esta manera, se conocen los cambios mineralógicos y/o químicos que experimentan las muestras bajo determinadas condiciones de irradiación. En el caso de las pinturas al temple, constituidas por pigmentos inorgánicos (como cinabrio, azurita, oropimente, etc.) mezclados con un aglutinante orgánico como el huevo o la cola de conejo resulta muy interesante conocer si el aglutinante podría presentar un rol protector (Bordalo *et al.* 2012). El láser, al tratarse de una técnica de limpieza irreversible, obliga a abordar una caracterización exhaustiva de los efectos de los diferentes parámetros del láser (como son la longitud de onda, la duración de pulso, la frecuencia, la fluencia, etc.) en los componentes de la pintura (pigmento y aglutinante) y en muestras modelo en el laboratorio antes de realizar cualquier intervención en obra real.

El presente estudio presenta resultados preliminares sobre la eficacia del uso de diferentes fuentes láser para limpiar hollín en muestras que simulan pinturas al temple, con el fin de establecer los parámetros que permitan una limpieza satisfactoria sin afectar al material pictórico. Se presenta una metodología sistemática en la que se aplica el láser a muestras modelo constituidas únicamente por pigmento, muestras que simulan pintura al temple sin suciedad y muestras sobre las que se aplicó hollín y, posteriormente, se sometieron a un ensayo de exposición a SO<sub>2</sub> bajo condiciones controladas de humedad y temperatura. Se emplearon tres láseres de diferentes longitudes de onda y duraciones de pulso para evaluar su eficacia. Los láseres seleccionados fueron: Er:YAG (2940 nm y 150 μs), Nd:YAG en modo Long Q-Switched-LQS- (1064 nm y 100 ns) y Nd:YVO<sub>4</sub> (355 nm y 25 ns). En primer lugar, se determinaron las fluencias de no daño aparente al ojo humano, tanto en muestras constituidas únicamente por pigmento puro como en muestras que imitan las pinturas

murales. Posteriormente, en las muestras envejecidas artificialmente se determinaron las condiciones de irradiación adecuadas para extraer el hollín. Las zonas tratadas fueron analizadas mediante estereomicroscopía, espectrofotometría del color, microscopía electrónica de barrido con sonda de dispersión de energía (SEM-EDS) y espectroscopía de infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR) con el fin de determinar el grado de extracción del hollín e identificar los posibles cambios inducidos en las pinturas.

## Materiales y métodos

### — Materias primas y elaboración de las muestras

Se eligieron dos pigmentos (de colores azul y amarillo) que se utilizan con frecuencia en la pintura mural al temple: azurita (Cu<sub>3</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>) y oropimente (As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>). Para la elaboración de pinturas al temple, se eligieron como aglutinante la yema de huevo (Y de aquí en adelante) y la cola de conejo (C de aquí en adelante). Los dos pigmentos y la cola de conejo se adquirieron en Kremer Pigments GmbH & Co. y los huevos en un mercado local. En este estudio se ha trabajado con tres tipos de muestras. Por un lado, muestras constituidas únicamente por pigmento (tabletas a partir de ahora), que se elaboraron con la ayuda de una prensa en la que se aplicaron 30 t. Se realizaron en total 6 tabletas (3 por pigmento). Por otro lado, se prepararon muestras que imitan pinturas al temple constituidas por la mezcla del pigmento con el aglutinante siguiendo las recetas tradicionales (Pacheco 1990), que se aplicaron sobre un mortero de cal constituido por dos capas: 1-*arriccio* (1/3 en volumen empleando 1 de cal, 2 de árido fino y 1 de árido grueso), y 2-*intonaco* (1/2 en volumen empleando 1 de cal, 1 de árido fino y 1 de marmolina) y dejando carbonatar durante un mes a 18±5°C y 70±10% HR. Los métodos de preparación para la yema de huevo y para la cola de conejo se pueden consultar en (Herrera *et al.* 2016) y (Cardell *et al.* 2017), respectivamente. Se prepararon un total de 24 muestras modelo (12 pinturas por pigmento). La mitad de estas fueron cubiertas con hollín recogido de tubos de escape de vehículos con motor diésel, y luego se sometieron a un envejecimiento acelerado en cámara climática (FITOCLIMA 300EDTU) controlando la temperatura (18°C), humedad relativa (80%) y con una exposición a SO<sub>2</sub> (200 ppm) durante 40 días.

### — Equipos láser

Es este estudio se han empleado tres fuentes láser con diferentes características que se mencionan a continuación:

-Láser Er:YAG (grupo El.En) que opera a 2940 nm (radiación IR) con una duración de pulso de 150 μs. La tasa de repetición elegida fue de 15 Hz y se varió la energía emitida y el diámetro del haz.

- Láser Nd:YAG (EOS 1000 laser, grupo El.En), en modo Long Q-Switched (LQS) que opera a 1064 nm (radiación IR) con una duración de pulso de 100 ns. Las tasas de repetición elegidas fueron 1 y 3 Hz y se varió la energía emitida por el haz y el diámetro del haz.

- Láser Nd:YVO<sub>4</sub> (Avia Ultra 355-2000, Coherent) que opera a 355 nm (radiación UV) con una duración de pulso de 25 ns. Se utilizó una lente convergente de 150 mm de distancia focal. Se varió la tasa de repetición de 0.25, 0.5, 1 y 2 kHz y el diámetro del haz.

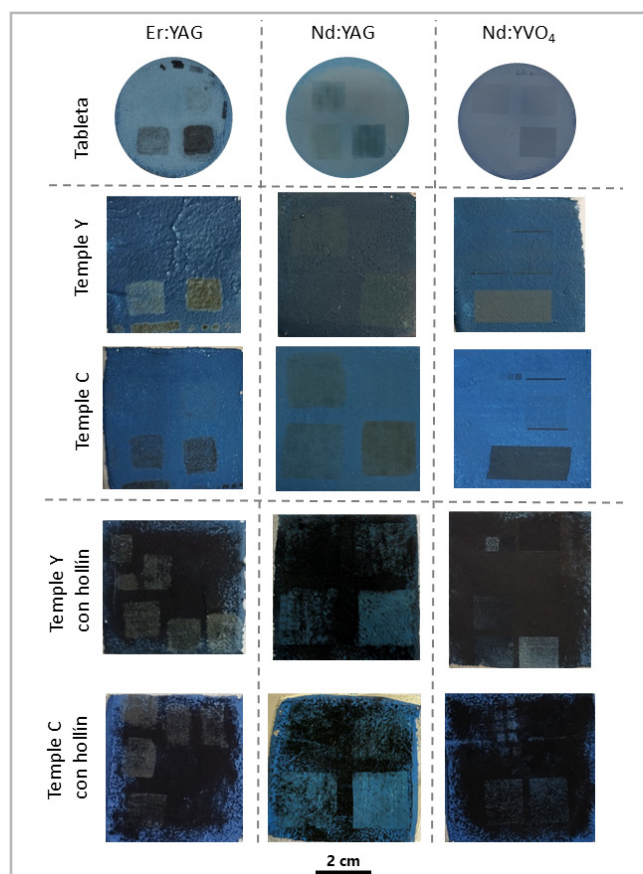
La metodología seguida se muestra en la [Figura 1]. Es necesario indicar que se hicieron una serie de exploraciones preliminares en la periferia de las muestras para determinar las fluencias que no producían daño aparente. A continuación, se detallan los pasos seguidos:

1. Determinación de las fluencias de no daño aparente ( $f_{nd-T}$  de aquí en adelante) en las tabletas [Figura 1A y D].

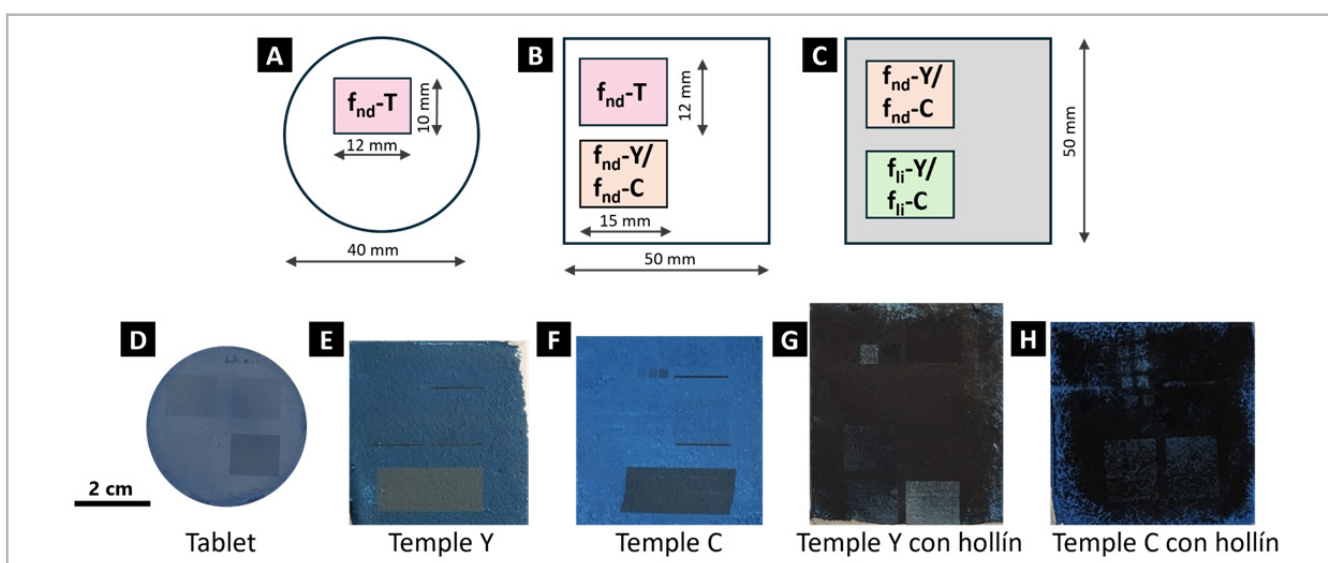
2. Aplicación de la fluencia determinada en el paso anterior en sus correspondientes pinturas al temple sin la capa de suciedad [Figura 1B, E y F]. Dependiendo del resultado, hubo que ajustar los parámetros para determinar las fluencias de no daño aparente en este tipo de muestras ( $f_{nd-Y}$  o  $f_{nd-C}$ , para los temples de yema de huevo y cola de conejo, respectivamente).

3. Aplicación de la  $f_{nd-Y}$  o  $f_{nd-C}$  para comprobar si estas fluencias eran adecuadas para eliminar los depósitos de hollín [Figura 1C, G y H]. En el caso de que quedasen restos de depósito, fue necesario modificar los parámetros para conseguir la fluencia necesaria para mejorar la limpieza ( $f_{li-Y}$  o  $f_{li-C}$ ), respetando la capa pictórica que se encuentra debajo.

Puesto que las muestras irradiadas en este estudio fueron las mismas, independientemente del pigmento, en la [Figura 2] se presentan las correspondientes a la azurita tras la aplicación de los tres sistemas láser (Er:YAG, Nd:YAG y Nd:YVO<sub>4</sub>) en los tres tipos de muestras (tabletas, temples modelo sin hollín y temples modelo con hollín).



**Figura 2.-** Imágenes de todas las muestras con azurita después de la irradiación con los tres sistemas láser (Er:YAG, Nd:YAG y Nd:YVO<sub>4</sub>).



**Figura 1.-** Metodología seguida en este estudio para la determinación y aplicación de las fluencias de no daño aparente ( $f_{nd}$ ) y de limpieza ( $f_{li}$ ) en los distintos tipos de muestras. A: tabletas de pigmento. B: pinturas sin depósitos de hollín. C: pinturas con depósito de hollín.



### — Técnicas analíticas

Para la determinación de las fluencias de no daño aparente ( $f_{nd-T}$  y  $f_{nd-Y/C}$ ) y la evaluación del resultado de la aplicación de estas condiciones en las pinturas con la capa de hollín se utilizaron las siguientes técnicas analíticas:

- Para la evaluación de cambios físicos en las muestras se utilizó el estereomicroscopio SMZ800 Nikon para caracterizar su apariencia antes y después de la irradiación láser.

- La caracterización de los cambios de color de las tabletas y de las muestras de pintura al temple se llevó a cabo con el empleo del espectrofotómetro Minolta CM-700d. Las mediciones se realizaron en el espacio del color CIELAB, donde  $L^*$  representa la claridad (0: blanco y 100: negro);  $a^*$  es la coordenada de color entre rojo ( $a^*$  positiva) y verde ( $a^*$  negativa) y  $b^*$  es la coordenada de color entre amarillo ( $b^*$  positiva) y azul ( $b^*$  negativo) (CIE S014-4/E:200, 2007). Las mediciones se llevaron a cabo con el componente especular excluido (SCE), con un diámetro de medición de 3 mm, con un iluminante D65 y un ángulo de observación de  $10^\circ$ . Se realizaron 5 mediciones en cada zona irradiada y a continuación, se calcularon las diferencias  $\Delta L^*$ ,  $\Delta a^*$ ,  $\Delta b^*$ ,  $\Delta C^*_{ab}$ ,  $\Delta H$  y la diferencia de color ( $\Delta E^*_{ab}$ ) siguiendo lo descrito en (CIE S014-4/E: 2007), tomando como color de referencia el de la muestra antes de la irradiación. En el caso de la evaluación de las limpiezas, se tomó como referencia la muestra con el depósito de hollín. Para evaluar si la aplicación del láser modifica la tonalidad original, se ha realizado otra comparativa tomando como referencia el color de la muestra sin aplicar el hollín.

Para la evaluación de la fluencia de limpieza para mejorar la eliminación del depósito en las muestras de temple con hollín se emplearon, a mayores de las técnicas anteriores, las siguientes:

- La identificación de residuos de hollín se realizó mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) usando un equipo portátil 4300 Agilent en modo de reflectancia total atenuada (ATR). Se registraron 100 escaneos por muestra en el rango de  $4000$  a  $650\text{ cm}^{-1}$  con una resolución de  $2\text{ cm}^{-1}$ .

- Los cambios micromorfológicos se analizaron a través del microscopio electrónico de barrido (SEM) con sonda de dispersión de energía (EDS) FEI Quanta200. Se recubrieron las muestras con una capa de carbono y las condiciones óptimas de trabajo fueron un voltaje de 15-20 kV, una distancia de trabajo de 10-11 mm y una corriente de la muestra de 60 mA.

## Resultados y discusión

### — Fluencias de no daño aparente ( $f_{nd}$ ) en las muestras sin hollín

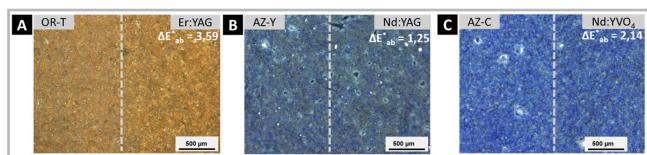
Las fluencias de no daño aparente y la frecuencia seleccionada para las distintas muestras de este estudio se muestran en la Tabla 1. En esta condición, dentro de cada láser, se fijó la misma frecuencia para todas las muestras: 15 Hz para el Er:YAG, 1 Hz

para el Nd:YAG y 250 Hz para el Nd:YVO<sub>4</sub>. Atendiendo a la composición mineralógica de los pigmentos, se puede decir que no hay grandes diferencias respecto a la susceptibilidad (tendencia a sufrir un cambio de color) de estos dos pigmentos con dos excepciones: con el láser Er:YAG, el OR parece resistir mejor a la irradiación (soporta fluencias ligeramente superiores que la AZ) mientras que con el Nd:YVO<sub>4</sub> ocurre lo contrario, es la AZ la que soporta fluencias mayores. Como se observa en la Tabla 1, por lo general, las fluencias aplicadas en las pinturas son ligeramente superiores a las aplicadas en las tabletas, por lo que se pone de manifiesto el rol protector del aglutinante sobre el pigmento, en concordancia con los resultados de otros estudios (Camaiti *et al.* 2007; Gaspard *et al.* 2008). Esta característica ocurre, especialmente, en la irradiación con el Nd:YVO<sub>4</sub>, puesto que las fluencias aplicadas en las tabletas es un 50% menor que las que se aplicaron en las pinturas. Por otro lado, en el caso de los temples, no parece que haya diferencias entre el comportamiento en función del aglutinante estudiado (Y y C), salvo en el caso de la irradiación de los temples de OR irradiadas con el Nd:YVO<sub>4</sub>: la fluencia de no daño que soporta el temple de OR con yema de huevo es superior a su contraparte de cola de conejo. Finalmente, comparando los tres láseres utilizados, el Er:YAG es el que permite aplicar fluencias más elevadas sin llegar a ocasionar daños en las muestras, seguido por el Nd:YAG y en último lugar se encuentra el Nd:YVO<sub>4</sub>. En este caso de estudio, el láser que emite a mayor longitud de onda (2940 nm) y con pulso más largo (150  $\mu$ s), el Er:YAG, permite el uso de mayores fluencias, mientras que el láser que emite a menor longitud de onda (355 nm) y duración de pulso más corta (25 ns), el Nd:YVO<sub>4</sub>, conlleva la aplicación de fluencias más bajas para el tipo de muestras consideradas.

La determinación de estas  $f_{nd}$  tanto de las tabletas como de las muestras de pinturas no siempre fueron confirmadas con la espectrofotometría de color, especialmente en las muestras con oropimente, ya que exceptuando OR-C con Er:YAG, en el resto las diferencias de color  $\Delta E^*_{ab}$  superan las 3.5 u. CIELAB [Figura 3A], que es el umbral que determina que las diferencias de color son visiblemente evidentes incluso para un ojo sin experiencia (Mokrzycki and Tatol 2011). Por el contrario, en las muestras de AZ, las condiciones de no daño visible fueron apoyadas con las medidas del color [Figura 3B y C].

	Er:YAG   15 Hz	Nd:YAG   1 Hz	Nd:YVO4   250 Hz
AZ-T	0.87 J/cm <sup>2</sup>	0.17 J/cm <sup>2</sup>	0.07 J/cm <sup>2</sup>
AZ-Y	0.95 J/cm <sup>2</sup>	0.26 J/cm <sup>2</sup>	0.11 J/cm <sup>2</sup>
AZ-C	0.95 J/cm <sup>2</sup>	0.26 J/cm <sup>2</sup>	0.11 J/cm <sup>2</sup>
OR-T	1.18 J/cm <sup>2</sup>	0.17 J/cm <sup>2</sup>	0.03 J/cm <sup>2</sup>
OR-Y	0.95 J/cm <sup>2</sup>	0.26 J/cm <sup>2</sup>	0.28 J/cm <sup>2</sup>
OR-C	0.95 J/cm <sup>2</sup>	0.26 J/cm <sup>2</sup>	0.09 J/cm <sup>2</sup>

**Tabla 1.-** Frecuencias y fluencias empleadas en la condición de no daño aparente en las tabletas ( $f_{nd-T}$ ) y en las muestras de pinturas al temple ( $f_{nd-Y/fnd-C}$ ) para cada uno de los láseres de este estudio.



**Figura 3.-** Micrografías de algunas muestras de temple sin hollín en las que se aplicaron las fluencias de no daño aparente ( $f_{nd}$ ) acompañadas de su diferencia de color ( $\Delta E^*_{ab}$ ), tomando como referencia la muestra sin hollín. A la izquierda de cada micrografía: muestra de referencia y a la derecha: muestra irradiada con el láser indicado. OR=orpimente, AZ=azurita; T=tableta; Y=yema de huevo; C=cola de conejo.

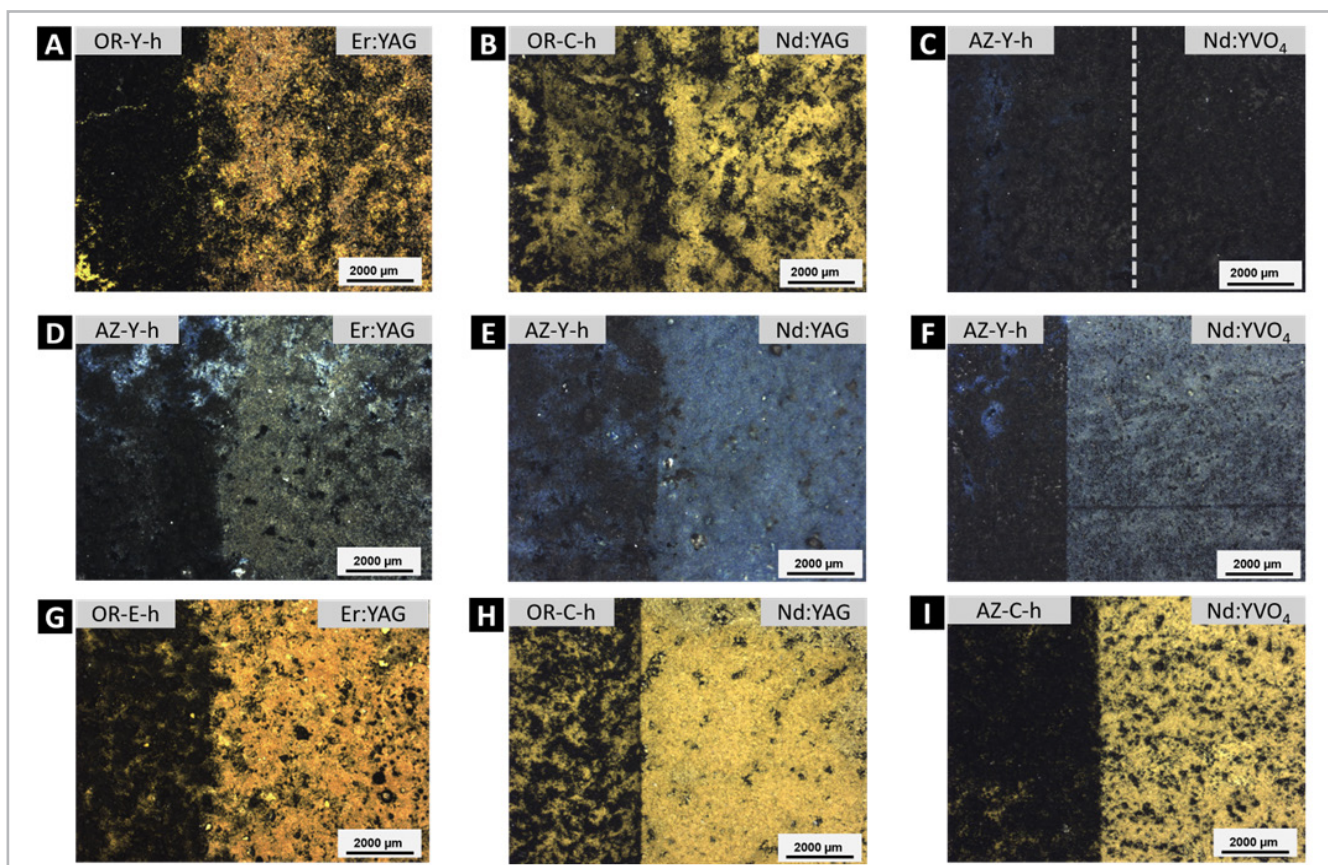
— Fluencias de no daño aparente ( $f_{nd}$ ) en las muestras con hollín

Antes de describir los resultados de esta sección, hay que indicar que los cálculos de la diferencia de color ( $\Delta E^*_{ab}$ ) se realizaron considerando como referencia el color de la pintura con el hollín; por lo que, cuanto más elevado sea este valor, mayor será la diferencia de color de la muestra respecto a su referencia, indicando una mayor extracción del depósito de hollín. Por lo general, las fluencias de no daño aparente ( $f_{nd}$ ) determinadas en el apartado 3.1 no fueron suficientes para limpiar los depósitos de hollín de las muestras ensuciadas en las pinturas de azurita [Figura 4C]; excepto en la pintura aglutinada con yema de huevo con el Er:YAG, en la que la irradiación con la  $f_{nd}$  parece que permite extraer cierta cantidad de hollín. Sin embargo, en ambos temple de OR, las fluencias seleccionadas para Er:YAG [Figura 4A] y Nd:YAG

[Figura 4B] sí fueron suficientes para empezar a eliminar el hollín. En este sentido, se confirma la gran influencia de las propiedades del material que va a ser irradiado (temple sin y con hollín en este estudio) en las condiciones de irradiación. A pesar de que con la  $f_{nd}$  del Er:YAG se comenzó a eliminar el hollín en las pinturas con ambos pigmentos, tras su irradiación se observó un cambio de color hacia tonalidades anaranjadas que no se observó en las muestras sin hollín irradiadas. Por lo tanto, este hecho podría implicar que estas pinturas al temple tras el ensayo de envejecimiento acelerado son menos resistentes a la irradiación láser, ya que sufren un cambio de color hacia tonalidades anaranjadas tras la irradiación. Esto podría deberse a que los grupos-OH presentes en la pintura y en hollín son absorbedores de la irradiación a 2940 nm, que es la longitud de onda que emite el Er:YAG (Pereira-Pardo y Korenberg 2018).

— Mejora de la extracción del depósito de hollín

En la Tabla 2 se comparan los valores de frecuencia y fluencia tanto de la condición de no daño aparente (condición  $f_{nd}$ ) como de la que presentó una mayor eficacia en la limpieza (condición  $f_{ij}$ ). Como se aprecia en dicha tabla, las estrategias seguidas para mejorar los resultados obtenidos al aplicar  $f_{nd}$ , fueron diferentes en función del láser. Con el Er:YAG, la frecuencia se mantuvo constante, pero se disminuyó la fluencia en todas las pinturas menos en la pintura AZ-Y-h,



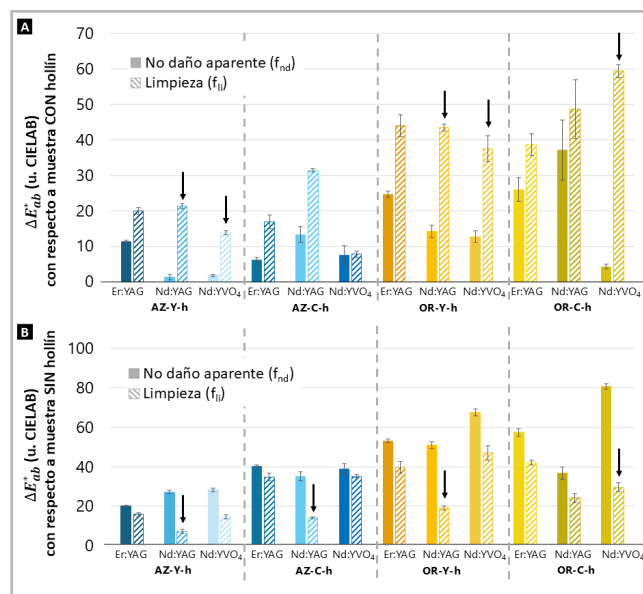
**Figura 4.-** A-C: micrografías de la aplicación de la condición de no daño aparente ( $f_{nd}$ ). D-I: micrografías de la aplicación de la condición en la que se identificó una mayor eficacia en la limpieza ( $f_{ij}$ ). AZ=azurita; OR=orpimente; Y=yema de huevo; C= cola de conejo; h=hollín.



que aumentó ligeramente. En cambio, con el láser Nd:YAG, se aumentó la frecuencia para mejorar la eficacia y, finalmente, con el Nd:YVO<sub>4</sub> fue necesario aumentar tanto la frecuencia como la fluencia.

Siguiendo estas estrategias, se consiguió mejorar la eficacia de la eliminación del hollín como se observa en las [Figura 4E y H], aunque hubo excepciones. En ambas pinturas de OR tras el Er:YAG se observó un cambio de color hacia tonos anaranjados [Figura 4G], mientras que en la AZ-Y-h irradiada con los láseres Er:YAG y Nd:YVO<sub>4</sub> se identificó un amarilleamiento y un blanqueamiento respectivamente [Figura 4D y F], marcado con un asterisco en la Tabla 2. Con estereomicroscopía se identificó el sistema láser Nd:YAG como el más eficaz eliminando el hollín.

En la [Figura 5A] se presentan los  $\Delta E^*_{ab}$  de las pinturas limpiadas (tomando como referencia los temples con hollín); cuanto mayor es el  $\Delta E^*_{ab}$  mayor es el grado de extracción del hollín. En todos los casos, las muestras en las que se aplicó  $f_{nd}$  presentan  $\Delta E^*_{ab}$  menores que tras la aplicación de  $f_{li}$ , especialmente en la AZ-Y-h y OR-Y-h con Nd:YAG y Nd:YVO<sub>4</sub> y en la OR-C-h con el Nd:YVO<sub>4</sub>. Comparando los  $\Delta E^*_{ab}$  de las superficies limpiadas con cada láser, en el caso de la pintura AZ-Y-h tanto el Er:YAG como el Nd:YAG presentaron mayores  $\Delta E^*_{ab}$ ; en la AZ-C-h, el Nd:YAG; en la OR-Y-h, tanto el Er:YAG como el Nd:YAG y en la OR-C-h, el Nd:YVO<sub>4</sub>. Sin embargo, hay que tener en cuenta que los  $\Delta E^*_{ab}$  sufridos de las pinturas limpiadas también pueden estar influenciados por los cambios hacia tonalidades alejadas del color inicial de la pintura. Tampoco se puede pasar por alto el efecto que el ensayo de envejecimiento acelerado ha podido provocar en el color de las pinturas. Por este motivo, en la [Figura 5B] se presentan los  $\Delta E^*_{ab}$  tomando como referencia la pintura sin hollín, para conocer si quedan depósitos de hollín tras la aplicación del láser. En este caso, un mayor  $\Delta E^*_{ab}$  indicaría una mayor cantidad de restos. De nuevo, estos valores respaldan que se obtuvieron mejores resultados con el Nd:YAG, al obtener los valores más bajos. Es importante indicar que el  $\Delta E^*_{ab}$  respecto al color original de la pintura puede estar incluyendo también posibles cambios de color



**Figura 5.-** A:  $\Delta E^*_{ab}$  de las pinturas en las que se aplicaron la condición de no daño aparente ( $f_{nd}$ ) y la que presentó una mayor eficacia en la limpieza ( $f_{li}$ ), tomando como referencia el color de la pintura con hollín. B.  $\Delta E^*_{ab}$  de ambas condiciones ( $f_{nd}$  y  $f_{li}$ ) de las pinturas, tomando como referencia el color de la pintura sin hollín. AZ=azurita; OR=oropimente; Y=yema de huevo; C=cola de conejo. Las flechas negras indican las muestras en las que se mejoró considerablemente la limpieza.

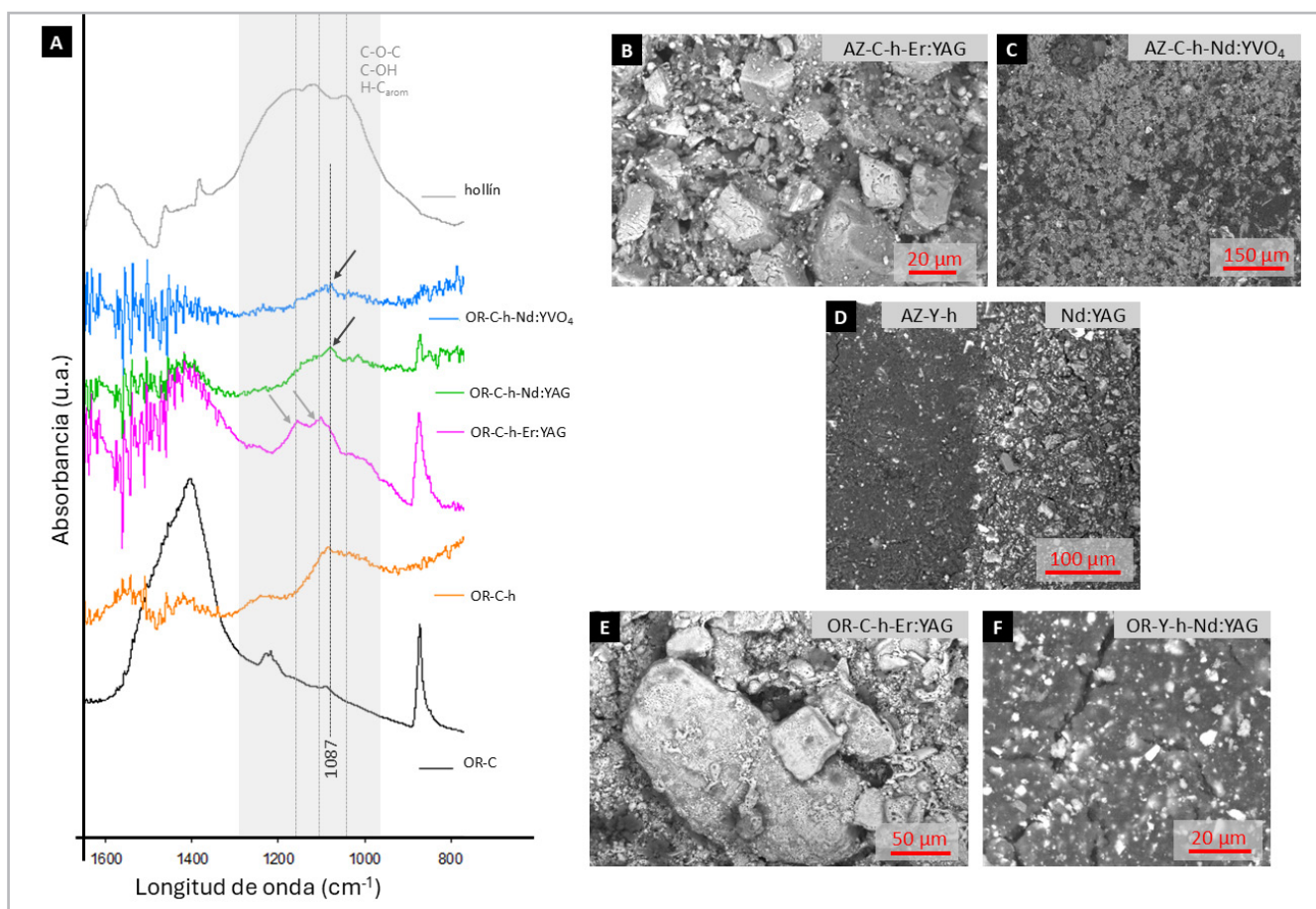
debidos al efecto provocado por el ensayo de envejecimiento acelerado en la cámara climática o al posible efecto del láser en la pintura.

Con el fin de identificar restos de hollín en las limpiezas se realizaron análisis FTIR [Figura 6A]. Hay que considerar la evaluación de estos resultados con cautela, ya que algunas de las bandas asociadas al hollín coinciden con las bandas de los distintos aglutinantes. El espectro del hollín presenta una intensa joroba en el rango 1200-900  $\text{cm}^{-1}$ , asociadas a los grupos funcionales C-O-C, C-OH, y H-Carom (Cocozza *et al.* 2003; Zhao *et al.* 2022). En las muestras limpiadas se pudo identificar una reducción de la intensidad de este hombro haciéndose visibles las bandas asociadas a los aglutinantes. Los espectros de las pinturas con OR tras el Er:YAG continúan presentando la joroba característica del hollín [Figura 6A], indicando por lo tanto su permanencia.

Los cambios micromorfológicos se evaluaron mediante SEM. La visualización con este método permitió confirmar la presencia de partículas de hollín en la mayoría de las muestras analizadas [Figura 6C y E]. Además, permitió constatar que la aplicación del Er:YAG produjo una alteración de la textura en las pinturas con cola de conejo [Figura 6B y E], ya que se observó la fusión de las partículas del pigmento, mostrando una morfología globular. Este hecho podría estar relacionado con el cambio de color hacia las tonalidades anaranjadas identificadas *de visu*. Mediante SEM, se confirma que el láser Nd:YAG es el más eficaz para eliminar los depósitos de hollín [Figura 6D y F] con los parámetros seleccionados en este estudio, ya que la presencia de restos de hollín fue inferior al resto [Figura 6C].

	Er:YAG		Nd:YAG		Nd:YVO <sub>4</sub>	
	Condición no daño ( $f_{nd}$ )	Condición limpieza ( $f_{li}$ )	Condición no daño ( $f_{nd}$ )	Condición limpieza ( $f_{li}$ )	Condición no daño ( $f_{nd}$ )	Condición limpieza ( $f_{li}$ )
AZ-Y	15 Hz   0.95 J/cm <sup>2</sup>	*15 Hz   0.48 J/cm <sup>2</sup>	1 Hz   0.26 J/cm <sup>2</sup>	3 Hz   0.26 J/cm <sup>2</sup>	250 Hz   0.11 J/cm <sup>2</sup>	*2 KHz   0.21 J/cm <sup>2</sup>
AZ-C	15 Hz   0.95 J/cm <sup>2</sup>	15 Hz   1.27 J/cm <sup>2</sup>	1 Hz   0.26 J/cm <sup>2</sup>	3 Hz   0.26 J/cm <sup>2</sup>	250 Hz   0.11 J/cm <sup>2</sup>	2 kHz   0.21 J/cm <sup>2</sup>
OR-Y	15 Hz   0.95 J/cm <sup>2</sup>	15 Hz   0.64 J/cm <sup>2</sup>	15 Hz   0.26 J/cm <sup>2</sup>	3 Hz   0.26 J/cm <sup>2</sup>	250 Hz   0.28 J/cm <sup>2</sup>	1 kHz   0.28 J/cm <sup>2</sup>
OR-C	15 Hz   0.95 J/cm <sup>2</sup>	15 Hz   0.80 J/cm <sup>2</sup>	15 Hz   0.26 J/cm <sup>2</sup>	3 Hz   0.26 J/cm <sup>2</sup>	250 Hz   0.10 J/cm <sup>2</sup>	0.5 kHz   0.28 J/cm <sup>2</sup>

**Tabla 2.-** Frecuencia y fluencia para la condición de no daño visible ( $f_{nd}$ ) y de la que presentó una mayor eficacia en la limpieza ( $f_{li}$ ) para cada uno de los tres láseres. El asterisco indica aquellas pinturas AZ-Y que sufrieron un amarilleamiento y un blanqueamiento tras ser irradiadas con el Er:YAG y el Nd:YVO<sub>4</sub>, respectivamente.



**Figura 6.-** A: Espectro FTIR de las pinturas de OR-C-h después de aplicar los tres láseres. B-F: micrografías tomadas con SEM de las zonas limpiadas con láser. AZ=azurita; OR=oropimente; Y=yema de huevo; C=cola de conejo.

## Conclusiones

Tres láseres de características completamente diferentes (longitud de onda, duración de pulso, frecuencia, entre otros) se utilizaron para eliminar una capa de suciedad artificial en muestras de pintura al temple con pigmentos de distinta composición (azurita y oropimente). Antes de limpiar las muestras con la capa de suciedad, se determinaron las fluencias de no daño aparente en las tabletas y en las pinturas sin suciedad. Por lo general, los umbrales de no daño aparente determinados en las tabletas fueron inferiores a los identificados en las pinturas, sugiriendo un rol protector de los aglutinantes. La aplicación de estas fluencias en las muestras de pintura con suciedad no fue suficiente para conseguir limpiar la capa de suciedad, especialmente, en las muestras de azurita para cada láser. No obstante, se consiguió mejorar la extracción de la capa de suciedad aplicando diferentes estrategias: en el Er:YAG (reducción de la fluencia), en el Nd:YAG (aumento de la frecuencia) y, finalmente, en el Nd:YVO₄ (aumento de frecuencia y de fluencia). De los tres láseres, el Nd:YAG permitió una mayor eficacia en la eliminación del hollín.

En futuras investigaciones sería interesante abordar si la aplicación de los diferentes sistemas láser estudiados afecta

a la adherencia y durabilidad de la pintura. Además, es necesario remarcar que en este estudio no se ha trabajado con muestras reales, por lo que se trabajará en transferir los parámetros determinados en este estudio a obras reales.

## Agradecimientos

Este estudio forma parte del proyecto de investigación PID2021-123395OA-I00 financiado por MICIU/AEI/10.13039/501100011033, por "FEDER Una manera de hacer Europa" y por la "Unión Europea". Laura Andrés-Herguedas agradece el contrato predoctoral PRE2022-105106 financiado por MICIU/AEI/10.13039/501100011033 y por "FSE+". José Santiago Pozo-Antonio recibe el apoyo del proyecto RYC2020-028902-I financiado por MICIU/AEI/10.13039/501100011033 y por el "FSE invierte en tu futuro".

## Referencias

ANDREOTTI, A., COLOMBINI, M.P., NEVIN, A., MELESSANAKI, K., POULI, P., FOTAKIS, C., (2006). Multianalytical Study of Laser Pulse Duration Effects in the IR Laser Cleaning of Wall Paintings from

the Monumental Cemetery of Pisa. *Laser Chem.* 1–11. <https://doi.org/10.1155/2006/39046>

ASMUS, J.F., MURPHY, C.G., MUNK, W.H., (1974). Studies On The Interaction Of Laser Radiation With Art Artifacts, in: Wuerker, R.F. (Ed.), *Developments in Laser Technology II*. SPIE, 19–30. <https://doi.org/10.1117/12.953831>

BACCI, M., PICOLLO, M., PORCINAI, S., RADICATI, B., (2000). Tempera-Painted Dosimeters for Environmental Indoor Monitoring: A Spectroscopic and Chemometric Approach. *Environ. Sci. Technol.* 34: 2859–2865. <https://doi.org/10.1021/es991437d>

BORDALO, R., MORAIS, P.J., YOUNG, C.R., SANTOS, L.F., ALMEIDA, R.M., (2012). Characterisation of laser-induced physical alterations of pigmented oil layers. *E Preserv Sci* 9: 47–59.

BRACCO, P., LANTERNA, G., MATTEINI, M., NAKAHARA, K., SARTIANI, O., DE CRUZ, A., WOLBARSH, M.L., ADAMKIEWICZ, E., COLOMBINI, M.P., (2003). Er:YAG laser: an innovative tool for controlled cleaning of old paintings: testing and evaluation. *J. Cult. Herit.* 4: 202–208. [https://doi.org/10.1016/S1296-2074\(02\)01232-3](https://doi.org/10.1016/S1296-2074(02)01232-3)

BRAND, J., RODE, A.V., MADDEN, S., WAIN, A., KING, P.L., RAPP, L., (2022). Ultrashort pulsed laser ablation of granite for stone conservation. *Opt. Laser Technol.* 151, 108057. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2022.108057>

CAMAITI, M., MATTEINI, M., SANSONETTI, A., STRIOVA, J., CASTELLUCCI, E., ANDREOTTI, A., COLOMBINI, M.P., DECRUZ, A., PALMER, R., (2007). The interaction of laser radiation at 2.94  $\mu\text{m}$  with azurite and malachite pigments, in: Castillejo, M., Moreno, P., Oujja, M., Radvan, R., Ruiz, J. (Eds.), *Lasers in the Conservation of Artworks VIII: Proceedings of the International Conference on Lasers in the Conservation of Artworks VII (LACONA VII)*, Madrid, Spain, 17–21 September, 2007. CRC Press: Taylor&Francis Group, London, 253–258.

CARDELL, C., HERRERA, A., GUERRA, I., NAVAS, N., RODRÍGUEZ SIMÓN, L., ELERT, K., (2017). Pigment-size effect on the physico-chemical behavior of azurite-tempera dosimeters upon natural and accelerated photo aging. *Dyes Pigments* 141: 53–65. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2017.02.001>

CASTILLEJO, M., MARTÍN, M., OUJJA, M., SANTAMARÍA, J., SILVA, D., TORRES, R., MANOUSAKI, A., ZAFIROPOULOS, V., VAN DEN BRINK, O.F., HEEREN, R.M.A., TEULE, R., SILVA, A., (2003). Evaluation of the chemical and physical changes induced by KrF laser irradiation of tempera paints. *J. Cult. Herit.* 4: 257–263. [https://doi.org/10.1016/S1296-2074\(02\)01143-3](https://doi.org/10.1016/S1296-2074(02)01143-3)

CIE S014-4/E:200, 2007. Colorimetry-part 4: CIE 1976  $L^* a^* b^*$  colour space. Comm. Int. Eclairage CIE Cent. Bur. Vienna.

COCOZZA, C., D'ORAZIO, V., MIANO, T.M., SHOTYK, W., (2003). Characterization of solid and aqueous phases of a peat bog profile using molecular fluorescence spectroscopy, ESR and FT-IR, and comparison with physical properties. *Org. Geochem.* 34: 49–60. [https://doi.org/10.1016/s0146-6380\(02\)00208-5](https://doi.org/10.1016/s0146-6380(02)00208-5)

GASPARD, S., OUJJA, M., MORENO, P., MÉNDEZ, C., GARCÍA, A., DOMINGO, C., CASTILLEJO, M., (2008). Interaction of femtosecond laser pulses with tempera paints. *Appl. Surf. Sci.* 255: 2675–2681. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.07.205>

GORDON SOBOTT, R.J., HEINZE, T., NEUMEISTER, K., HILDENHAGEN, J., (2003). Laser interaction with polychromy: laboratory investigations and on-site observations. *J. Cult. Herit.* 4: 276–286. [https://doi.org/10.1016/S1296-2074\(02\)01147-0](https://doi.org/10.1016/S1296-2074(02)01147-0)

HERRERA, A., NAVAS, N., CARDELL, C., (2016). An evaluation of the impact of urban air pollution on paint dosimeters by tracking changes in the lipid MALDI-TOF mass spectra profile. *Talanta* 155: 53–61. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2016.04.006>

MOKRZYCKI, W., TATOL, M., (2011). Color difference Delta E - A survey. *Mach. Graph. Vis.* 20: 383–411.

ORTIZ, P., ANTÚNEZ, V., ORTIZ, R., MARTÍN, J.M., GÓMEZ, M.A., HORTAL, A.R., MARTÍNEZ-HAYA, B., (2013). Comparative study of pulsed laser cleaning applied to weathered marble surfaces. *Appl. Surf. Sci.* 283: 193–201. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.06.081>

OUJJA, M., POULI, P., DOMINGO, C., FOTAKIS, C., CASTILLEJO, M., (2010). Analytical Spectroscopic Investigation of Wavelength and Pulse Duration Effects on Laser-Induced Changes of Egg-Yolk-Based Tempera Paints. *Appl. Spectrosc.* 64: 528–536. <https://doi.org/10.1366/000370210791211628>

OUJJA, M., SANZ, M., REBOLLAR, E., MARCO, J.F., DOMINGO, C., POULI, P., KOGOU, S., FOTAKIS, C., CASTILLEJO, M., (2013). Wavelength and pulse duration effects on laser induced changes on raw pigments used in paintings. *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.* 102: 7–14. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2012.10.001>

PACHECO, F., (1990). El arte de la pintura. Cátedra, Madrid, España.

Pereira-Pardo, L., Korenberg, C., 2018. The use of erbium lasers for the conservation of cultural heritage. A review. *J. Cult. Herit.* 31, 236–247. <https://doi.org/10.1016/j.culher.2017.10.007>

POULI, P., EMMONY, D.C., MADDEN, C.E., SUTHERLAND, I., (2003). Studies towards a thorough understanding of the laser-induced discoloration mechanisms of medieval pigments. *J. Cult. Herit.* 4, 271–275. [https://doi.org/10.1016/S1296-2074\(02\)01207-4](https://doi.org/10.1016/S1296-2074(02)01207-4)

POULI, P., NEVIN, A., ANDREOTTI, A., COLOMBINI, P., GEORGIOU, S., FOTAKIS, C., (2009). Laser assisted removal of synthetic painting-conservation materials using UV radiation of ns and fs pulse duration: Morphological studies on model samples. *Appl. Surf. Sci.* 255: 4955–4960. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.12.049>

RICCIARDI, M., PIRONTI, C., COMITE, V., BERGOMI, A., FERMO, P., BONTEMPO, L., CAMIN, F., PROTO, A., MOTTA, O., (2024). A multi-analytical approach for the identification of pollutant sources on black crust samples: Stable isotope ratio of carbon,



sulphur, and oxygen. *Sci. Total Environ.* 951, 175557. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2024.175557>

SIANO, S., SALIMBENI, R., (2010). Advances in Laser Cleaning of Artwork and Objects of Historical Interest: The Optimized Pulse Duration Approach. *Acc. Chem. Res.* 43: 739–750. <https://doi.org/10.1021/ar900190f>

TEULE, R., SCHOLTEN, H., VAN DEN BRINK, O.F., HEEREN, R.M.A., ZAFIROPULOS, V., HESTERMAN, R., CASTILLEJO, M., MARTÍN, M., ULLENIUS, U., LARSSON, I., GUERRA-LIBRERO, F., SILVA, A., GOUVEIA, H., ALBUQUERQUE, M. B. (2003). Controlled UV laser cleaning of painted artworks: a systematic effect study on egg tempera paint samples. *J. Cult. Herit.* 4: 209–215. [https://doi.org/10.1016/S1296-2074\(02\)01137-8](https://doi.org/10.1016/S1296-2074(02)01137-8)

UROSEVIC, M., YEBRA-RODRÍGUEZ, A., SEBASTIÁN-PARDO, E., CARDELL, C., (2012). Black soiling of an architectural limestone during two-year term exposure to urban air in the city of Granada (S Spain). *Sci. Total Environ.* 414: 564–575. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.11.028>

VAN DEN BRINK, O.F., EIJKEL, G.B., BOON, J.J., (2000). Dosimetry of paintings: determination of the degree of chemical change in museum-exposed test paintings by mass spectrometry. *Thermochim. Acta* 365: 1–23. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(00\)00609-2](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(00)00609-2)

ZHAO, B., LIANG, X., LI, T., LV, X., ZHANG, S., (2022). Impact of fuel aromatic content on soot particle physicochemical properties of marine auxiliary diesel engine. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 29: 84936–84945. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-21716-7>

## Autor/es



**Laura Andrés-Herguedas**

[laura.andres@uvigo.gal](mailto:laura.andres@uvigo.gal)

CINTECX, Universidade de Vigo, Grupo GESSMin, Dpto. de Ingeniería de recursos naturales y medio ambiente.

<https://orcid.org/0009-0003-7336-223X>

Laura Andrés Herguedas, ingeniera de la energía (2020) y máster en ingeniería de Minas (2022). Es doctoranda del Programa de Doctorado en Protección del Patrimonio Cultural (Universidade de Vigo). Su investigación se centra en el uso de la tecnología láser para la limpieza y conservación del patrimonio cultural construido, con especial énfasis en pinturas murales al temple, es decir, pigmento y aglutinante sobre un sustrato de mortero de cal. Su trabajo está orientado principalmente a la caracterización y evaluación de aplicaciones láser en este tipo de pintura. Desde 2023, ha estado caracterizando pinturas modernas y antiguas sometidas a ensayos de envejecimiento acelerado, bajo condiciones controladas de humedad, temperatura y exposición a SO<sub>2</sub> gas. Además, está investigando varios equipos láser para comprender mejor cómo afectan los distintos parámetros a las muestras

de laboratorio que simulan pinturas murales al temple tras la exposición al láser. También participa en el empleo de técnicas no invasivas para la evaluación y caracterización de materiales, así como en la evaluación del impacto de la exposición al láser. Ha contribuido hasta el momento con 3 publicaciones científicas y participaciones en congresos internacionales. Además, participa de manera activa en actividades de divulgación científica de la Escuela de Minas y Energía de la Universidade de Vigo.



**José Santiago Pozo-Antonio**

[ipozo@uvigo.es](mailto:ipozo@uvigo.es)

CINTECX, Universidade de Vigo, Grupo GESSMin, Dpto. de Ingeniería de recursos naturales y medio ambiente.

<https://orcid.org/0000-0002-7536-9609>

Doctor José Santiago Pozo Antonio, profesor titular en el departamento de ingeniería de recursos naturales y medioambiente de la Universidade de Vigo. Ingeniero de minas (2009), máster en tecnología ambiental (2010) y doctor en tecnología ambiental (2013). Su investigación se centra en la caracterización, deterioro y conservación de materiales del patrimonio cultural, con especial enfoque en la tecnología láser. Ha publicado más de 100 artículos en revistas SCI-JCR (h-index: 26) y más de 100 contribuciones en congresos internacionales y nacionales. Desde 2018 ha dirigido 4 tesis doctorales. Ha realizado estancias durante un total de 36 meses en instituciones de investigación extranjera: Getty Conservation Institute (USA, 2013-2014), Instituto Superior Tecnico (Portugal, 2015-2016), Institute of Electronic Structure and Laser at Foundation for Research and Technology-Hella (Grecia, 2016-2017). Participó en el comité organizador de cuatro congresos internacionales, destacando como organizador principal del TechnoHeritage2024. También es miembro del comité de evaluación del área de Ingeniería Civil y Arquitectura de la Agencia Nacional de Investigación. Subdirector de relaciones externas y movilidad (2018–2022) de la Escuela de Ingeniería de Minas y Energía y, desde 2023, es director de Promoción de la Internacionalización, ambos en la UVIGO. Miembro de dos grupos de innovación docente: XEODA (coordinador, 2020–2023) y ODS Ciudades y Ciudadanía. Desde 2022 pertenece al Comité internacional de LACONA y, desde 2025, es vocal del grupo de Química para el Estudio y Conservación del Patrimonio de la Real Sociedad Española de Química. Hasta julio 2025, participó en 23 proyectos de I+D+internacionales y nacionales y 15 contratos. Es IP de 3 proyectos de I+D+i (financiados por el gobierno español) centrados en limpieza láser de patrimonio pictórico y conservación de arte urbano. Coordinó 3 proyectos europeos de movilidad (Erasmus+ KA171) y colabora en iniciativas STEMbach e Inspira STEAM para el fomento de vocaciones científico-tecnológicas.



**Teresa Rivas Brea**

[trivas@uvigo.gal](mailto:trivas@uvigo.gal)

CINTECX, Universidade de Vigo, Grupo  
GESSMin, Dpto. de Ingeniería de recursos  
naturales y medio ambiente.

<https://orcid.org/0000-0003-1694-5167>

Doctora en Ciencias Biológicas por la Universidad de Santiago de Compostela (1996). Desde 2009, es profesora titular de la Escuela de Minas y Energía (EME) de la Universidade de Vigo. Ha disfrutado de diversas estancias postdoctorales y contratos de investigación tanto en la Universidad de Santiago y Vigo como en el extranjero (Universidad de La Rochelle). Centra su investigación en los procesos de deterioro que afectan a los materiales del PC arqueológico y arquitectónico (piedra, pinturas murales, morteros, cerámicas, arte rupestre y murales de arte urbano contemporáneos). En los últimos 10 años, ha liderado tres proyectos de investigación nacionales, en régimen competitivo, enfocados a optimizar los métodos de desalación, limpieza y consolidación de rocas y morteros en patrimonio antiguo. Ha dirigido proyectos de investigación con empresas del sector de la rehabilitación arquitectónica y es asesora científica habitual de numerosas empresas de conservación y restauración del patrimonio cultural. Ha publicado 130 trabajos científicos publicados en revistas de impacto; más de 120 contribuciones a congresos (h-index 31), 3 keynotes en congresos internacionales, dirección de cinco tesis doctorales desde 2011; miembro del comité organizador de cuatro congresos internacionales; secretaria (2015-2018) y directora (2018-2021) del departamento de ingeniería de recursos naturales y medioambiente de la Universidade de Vigo; coordinadora del Programa de Doctorado en Protección del Patrimonio Cultural de la Universidade de Vigo (2015-2018); 65 contratos de I + D firmados con empresas del sector de la conservación y restauración del patrimonio cultural como asistente científica y autora de tres patentes de invención. Además, imparte docencia en la EME, en el Ciclo Intensivo de Mayores de la Universidade de Vigo y participa activamente en actividades de divulgación científica con perspectiva de género.



<https://doi.org/10.37558/gec.v28i1.1450>