

Estudi i parametrització de l'equip làser per a restauració i neteja d'obres arquitectòniques



UNIVERSITAT
ROVIRA i VIRGILI



Grau en Química
Treball Fi de Grau

Autor: Pol Navarro Salanova
Tutora de l'empresa: Àngels Canela Padrol
Tutora acadèmica: Maria Cinta Pujol Baiges
2023-2024



Annex 3

Treball de Fi de Grau

AUTORITZACIÓ

per al dipòsit de la memòria del Treball de Fi de Grau
per a la seva avaluació i defensa

Nom de l'alumne/a: Pol Navarro Salanova

Títol del TFG: Estudi i parametrització de l'equip làser per a restauració i neteja d'obres arquitectòniques.

Nom del directora del treball: Àngels Canela Padrol

Data: 12 de Juny de 2024

Signatura:

Nom de la tutora acadèmica: Maria Cinta Pujol Baiges

Data: 12 de JUNY de 2024

Signatura:

Índex

1. Resum.....	2
2. Objectius i planificació	3
3. Introducció.....	3
4. Fonament teòric.....	3
4.1. Fonament del làser	3
4.3. Paràmetres del làser	5
4.4. Fonament de les tècniques de caracterització utilitzades.....	6
4.4.1. Microscòpia òptica i electrònica	6
4.4.2. Difracció de raigs X (DRX).....	8
5. Estudis previs de l'aplicació del làser per netejar	9
6. Seguretat.....	10
7. Composicions dels materials.....	11
7.1. Composicions dels materials a restaurar	11
7.1.1. Composició de la fusta	12
7.1.2. Composició dels metalls.....	12
7.1.3. Composició de les pedres	12
7.2. Composicions dels materials a eliminar.....	13
7.2.1. Composició del grafiti.	13
7.2.2. Composició de les pintures per la fusta.....	13
7.2.3. Composició de la pintura per a metalls	14
8. Part experimental	14
8.1. Primeres proves	15
8.2. Proves en obra	16
8.3. Proves al laboratori.....	19
9. Resultats.....	23
9.1. Resultats visuals.....	23
9.2. Resultats de la caracterització estructural de les pedres tractades amb làser.....	30
9.2.1. Resultats del microscopi electrònic	30
9.2.1. Resultats de la difracció de raigs X.....	37
10. Conclusions	43
11. Bibliografia	44

1. Resum

Català:

La tecnologia làser és un recurs que s'utilitza actualment en una gran varietat d'aplicacions, concretament al sector de la restauració s'ha començat a utilitzar, però no existeixen protocols establerts per als diferents materials d'interès en la restauració; ni en els diferents tipus de làser possibles també utilitzats en restauració i neteja de materials.

En aquest treball de fi de grau, s'ha fet un estudi, utilitzant el model de làser MRJ-FL-C100C de la marca *MRJ-Laser*, per optimitzar els paràmetres experimentals de neteja i observar com afecta aquest làser als diferents materials que es volen netejar durant el seu procés de restauració, com poden ser els diferents metalls, fustes i, sobretot, pedra, que és el material en el qual es centrarà el treball.¹

English:

The laser technology is a resource that is currently used in a wide variety of applications, specifically in the restoration sector it has started to be used, but there are no established protocols for the different materials of interest in restoration; nor in the different types of lasers possible also used in restoration and cleaning of materials.

In this thesis, the study has been made, using the MRJ-FL-C100C laser model of the MRJ-Laser brand, to optimize the experimental cleaning parameters and observe how this laser affects the different materials that are they want to clean during their restoration process, as can the different metals, woods and, above all, stone, which is the material on which the work will be focused.¹

2. Objectius i planificació

Subobjectius

Familiaritzar-se amb l'equip làser disponible.

Realitzar una investigació d'anteriors aplicacions d'equips semblants.

Realitzar un estudi dels materials d'interès.

Caracteritzar els materials abans del tractament i a posteriori.

Taula 1. Subobjectius del projecte

3. Introducció

Aquest projecte s'ha realitzat a l'empresa Rècop Restauracions Arquitectòniques S.L., situada al polígon industrial de La Selva del Camp. Rècop és una empresa dedicada a la conservació de la història i l'essència a través de la restauració i la rehabilitació del patrimoni arquitectònic de diferents localitats.

La idea d'aquest treball sorgeix per l'interès de trobar noves formes, i més eficients, de realitzar aquesta restauració sense fer malbé els records històrics dels diferents llocs d'aplicació del treball, donant com a resposta la utilització d'innovadores tècniques d'aplicació làser.

El làser disponible i utilitzat és de la companyia *MRJ-LASER*, es tracta d'un làser polsat amb una longitud d'ona de 1064 nm, al rang de l'infraroig.

4. Fonament teòric

4.1. Fonament del làser

Per entendre com funciona i com interacciona el làser amb els materials, hem de saber la base teòrica d'aquest. Làser significa *Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*, per tant, la llum làser és una llum que es genera per emissió estimulada per radiació. Aquesta llum ha de ser monocromàtica, direccional, coherent i amb alta intensitat.

L'emissió estimulada ve provocada per una sèrie d'interaccions a nivell atòmic, per això per entendre-ho primer s'ha d'entendre com els àtoms emeten llum. Els àtoms a l'absorbir energia, provoquen que els electrons s'excitin a nivells de més elevada energia, però al ser inestable aquest estat excitat, aquests electrons intenten recuperar el seu estat fonamental de mínima energia, de manera que es genera un excés d'energia en forma de fotó. Aquí hem definit l'emissió espontània; l'emissió estimulada es caracteritza pel fet que aquesta emissió de fotons ve iniciada per una radiació externa, que normalment també és una radiació electromagnètica.

El dispositiu làser està compost per tres parts fonamentals, el medi on es genera l'emissió estimulada, que pot ser d'estat sòlid, líquid o gasós, un sistema que estimuli aquest medi i una cavitat òptica.^{2,3}

Com s'observa a la Figura 1, la zona de treball, on el feix làser estarà més concentrat i per tant, la fluència serà màxima, ve determinada per als elements òptics que configuren el làser i depèn de la distància focal i el diàmetre de la lent.

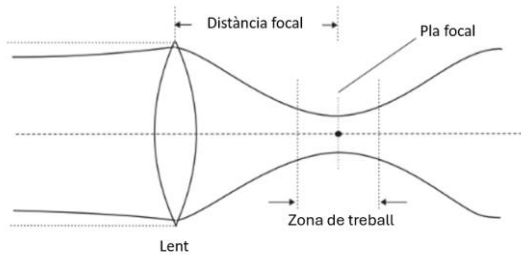


Figura 1. Esquema de l'òptica del làser.

Al nostre cas, el làser és d'estat sòlid, concretament Nd:YAG, llavors, parlem d'un cristall dopat amb ions lantànids (en aquest cas, Neodimi, Nd) que ens ajuda a aconseguir una longitud d'ona de 1064 nm, que pertany al rang de l'infraroig.

4.2. Fonament de la interacció del làser amb la matèria

Bàsicament, la interacció del làser amb la matèria es deu al procés d'excitació dels fotons que transfereix energia a l'estructura del material. Aquesta energia absorbida pel material genera unes vibracions a nivell atòmic, augmentant la temperatura del material. Si aquestes vibracions continuen augmentant pot arribar a aconseguir fondre o vaporitzar el material. En el context d'aquest treball, es pretén controlar la magnitud d'aquestes vibracions per tal d'eliminar els materials que cobreixen les obres arquitectòniques, com poden ser pintures o brutícies naturals, sense arribar a unes temperatures, que afectin el material original de l'obra.⁴

L'equip làser pot ser continu o polsat, en el nostre cas és polsat, això significa que, com es veu a la Figura 2, el làser va generant diferents pols d'una potència determinada, aquesta generació de pols és gràcies a un dispositiu òptic anomenat *Q-switch*, aquest dispositiu bloqueja la sortida del làser emmagatzemant-la fins a arribar a un punt crític i llavors permetent que els pols, altament energètics, surtin de la cavitat làser. Si aquests pols són molt seguits en el temps, parlem de freqüències elevades, sent aquest un altre paràmetre del làser significatiu. Quan la duració del pols és elevada i la freqüència és petita, es genera un efecte fototèrmic en el material que rep la llum làser, al contrari per duracions de pols petites i freqüències elevades, l'efecte que es genera és més fotomecànic.

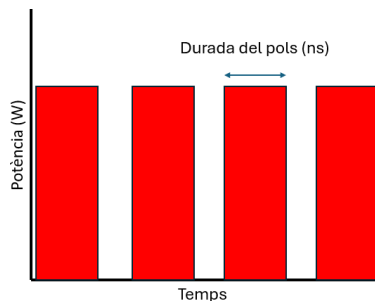


Figura 2. Potència respecte el temps.

Per altra banda, com s'ha dit la llum té direccionalitat, però aquesta direcció amb l'equip indicat es pot ajustar, podent crear diferents formes amb el làser (línies, cercles, espirals...), de diferents distàncies i velocitats a l'hora de passar per tot el perímetre de la forma. La distància de neteja s'entén

com la longitud de finestra on el làser treballa. Aquests aspectes si s'ajusten poden provocar que l'energia es concentri en un lloc específic, si treballem en distàncies curtes i velocitats reduïdes, o al contrari per a no generar tant efecte fototèrmic.

4.3. Paràmetres del làser

L'aparell utilitzat consta de diferents paràmetres que es poden ajustar a una finestra de valors, que els anomenarem paràmetres d'ajust i d'altres que no es poden ajustar, que són els paràmetres fixes, tots aquests venen indicats a la Taula 2.

Paràmetres d'ajust

Potència	Rang 1-100 W
Durada del pols	Rang 1-5000 ns
Freqüència	Rang 0,001-25000 kHz
Velocitat d'escombrat	Rang 1-55000 mm/s
Forma d'escombrat	8 modes diferents
Distància de neteja	Rang 1-130 mm

Paràmetres fixes

Distància focal	256 mm
Diàmetre de la lent	7 mm
Longitud d'ona	1064 nm

Taula 2. Paràmetres disponibles al làser.

A partir de la combinació d'aquests paràmetres, se'n deriven uns nous optimitzables, que anomenarem paràmetres de control, com es veu a la Taula 3. Com els paràmetres anteriors, alguns d'aquests seran fixes i d'altres, ajustables.

Paràmetres de control variables

Energia del pols làser	$\text{Energia pols (mJ)} = \frac{\text{Potència (W)}}{\text{Freqüència (kHz)}}$
Densitat d'energia o fluència	$\text{Fluència (J/cm}^2\text{)} = \frac{\text{Energia pols (mJ)}}{\text{Superfície spot (cm}^2\text{)}}$
Potència instantània	$\text{Potència instantània (MW)} = \frac{\text{Energia pols (mJ)}}{\text{Durada pols (ns)}}$
Densitat de potència o irradiància	$\text{Irradiància (MW/cm}^2\text{)} = \frac{\text{Potència instantània (MW)}}{\text{Spot (cm}^2\text{)}}$

Paràmetres de control fixes

Spot	$\text{Spot (cm)} = \frac{4 \cdot M^2 \cdot \lambda \text{ (nm)} \cdot f \text{ (cm)}}{\pi \cdot d \text{ (cm)}}$ <p style="text-align: center;"> M^2=Paràmetre de feix f=Distància focal d=Diàmetre de la lent </p>
Superfície spot	$\text{Superfície spot (cm}^2\text{)} = \pi \cdot r^2 \text{ (cm)}$ $r = \frac{\text{Spot}}{2}$

Taula 3. Paràmetres de control.

4.4. Fonament de les tècniques de caracterització utilitzades

Per a fer l'estudi, amb l'objectiu d'identificar que comporta la utilització del làser sobre les diferents pedres, s'han utilitzat dues tècniques principalment: microscòpia, tant electrònica com òptica, per a veure la morfologia de la pedra, centrant-nos en la microscòpia electrònica i utilitzant la microscòpia òptica, només, com a un recurs visual, i també, la tècnica de difracció de raigs X per analitzar si hi ha canvis en l'estructura cristal·lina de les mostres.

Per això, en aquest apartat s'explicarà el fonament teòric d'aquestes dues tècniques.

4.4.1. Microscòpia òptica i electrònica

Aquest grup de tècniques, les microscòpiques, és de les més freqüentment utilitzades als laboratoris quan es vol observar i identificar estructures de mides reduïdes. Aquestes tècniques es poden classificar en funció de si s'utilitza una radiació electromagnètica (llum) o un feix d'electrons, la microscòpia òptica i la microscòpia electrònica, respectivament.

La microscòpia òptica es basa en la utilització de fotons de llum i una o més lents convergents, depenent si es tracta d'un microscopi simple o compost. Per entendre la base de com funciona s'han de tenir en compte una sèrie de conceptes. Per a començar, el microscopi té com a objectiu ampliar imatges reals, per això existeix un número adimensional per a saber quantes vegades augmenta la mida de la imatge real respecte de la imatge aparent, anomenat augment o ampliació òptica. La resolució també utilitza unitats adimensionals d'augment, però no s'ha de confondre amb l'ampliació òptica, ja que aquest concepte identifica la capacitat del microscopi per a observar la separació entre els diferents punts de la imatge. Uns altres dos termes que van lligats, però no es poden confondre són la distància de treball, la distància entre l'objecte que es vol observar i la lent frontal, i la profunditat del camp, la zona des del punt més proper i més llunyà que es pot observar amb nitidesa.

A part d'aquests termes més numèrics, estan els aspectes d'il·luminació, on es pot treballar en diferents tipus: de camp brillant (el contrast de la llum prové de l'absorbància de la llum en la mostra), de llum polaritzada (el contrast de la llum prové de la rotació de la mateixa llum polaritzada) i de camp fosc (el contrast prové de la llum dispersada per la mostra).^{5,6}

El microscopi òptic connectat amb un processador digital d'imatges que s'ha utilitzat és de la marca *Discovery*, concretament és el *Discovery Artisan 256*, que fa imatges de 20 a 250 augmentos i una resolució de 5 megapíxels. Aquest dispositiu es va utilitzar per observar d'una millor manera l'afectació del làser a la superfície.

Igual que la microscòpia òptica, l'electrònica també té l'objectiu de poder observar imatges de mida reduïda d'una forma ampliada, però amb aquesta tècnica també podem determinar l'homogeneïtat composicional de la mostra i quantificar els elements químics que la formen, per aquesta raó utilitzarem aquesta tècnica. El poder d'ampliació és molt més elevat que el d'un microscopi òptic. La imatge que forma el microscopi electrònic, es deu als electrons d'alta energia que es generen a la part del filament a través d'una gran tensió, aquests electrons interaccionen amb la matèria proporcionant el senyal per formar la imatge. Aquests electrons accelerats són dirigits sobre l'objecte que es vol mostrejar, i poden ser absorbits o dispersats per la mostra, generant una imatge després de ser recollits pel detector.

Existeixen diferents tipus de microscòpia electrònica, diferenciant-se en microscopi electrònic d'escombrat i microscopi electrònic de transmissió, dintre d'aquests dos grups també tenim diferents classes, però a aquest treball s'utilitzaran, ESEM (microscòpia electrònica d'escombrat ambiental), per a l'observació de les diferents mostres, i EDX (microanàlisi de raigs X d'energia dispersiva) per a quantificar els diferents elements. A la Figura 3 es poden observar les diferents parts, de manera simplificada, d'un microscopi electrònic d'escombrat.^{7,8}

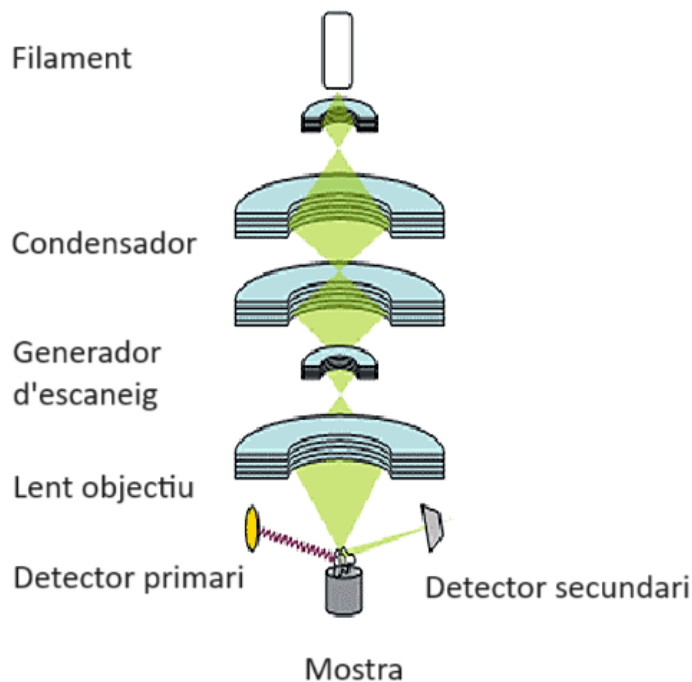


Figura 3. Esquema del microscopi electrònic d'escombrat.⁹

Pel que fa a l'ESEM, el microscopi electrònic d'escombrat ambiental, com s'ha dit abans, ens permet observar la morfologia de manera eficient. Per analitzar mostres en SEM, aquestes, han d'estar lliures d'humitat i ser conductores d'electrons, les no conductores necessiten un recobriment metàl·lic. En el nostre cas, tenim la sort de comptar amb ESEM, amb la possibilitat de treballar amb modalitats diferents de buit, que ens permet treballar amb mostres humides sense preparació prèvia, això sí, s'ha d'esperar al fet que el mateix aparell realitzi el buit.

Aquesta classe de microscopis tenen una columna amb l'emissor d'electrons, el qual genera un feix, dirigit per diferents lents electromagnètiques, movent-se en "zig-zag" per a fer un escombrat de la superfície de tot el material. Això provoca la generació de senyals per la interacció del material amb el feix de llum, raigs secundaris i raigs-X entre altres. Un dels detectors de l'ESEM, detecta els electrons secundaris proporcionant informació sobre la morfologia de la mostra. Per altra banda, el detector que utilitzem en la mesura EDX, en compte de detectar els electrons, detecta els raigs-X característics de cada element químic, proporcionant així informació qualitativa i quantitativa de la composició elemental.¹⁰ Aquests raig X característics es generen amb la interacció de la matèria amb els electrons. Aquests electrons dispersats generen una vacant que és ocupada pels electrons de capes superiors. Depenent de quina capa estigui la vacant és denominada diferent (K, L, M...) i, també, depenent de

quantas capes es desplaçi l'electró per a ocupar la vacant tindrà una altra denominació (α , β , γ ...). Aquesta simbologia s'entén millor amb la Figura 4.

Per a determinar la composició s'utilitza la dispersió dels electrons i es compara amb els espectres característics, aquests espectres donat que estan formats per pics estrets, normalment es denomina com a línies característiques. Aquestes línies tabulades s'agrupen en conjunts denominats K, L, M...

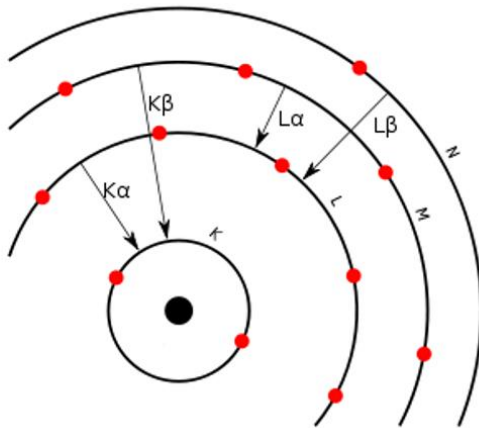


Figura 4. Esquema de la denominació de les línies característiques de raigs X dels diferents elements químics.¹²

Al nostre cas s'ha utilitzat el model *Quanta 600* amb modes ESEM i baix buit.

4.4.2. Difracció de raigs X (DRX)

L'altra tècnica que s'ha utilitzat per a la caracterització és la difracció de raigs X. Aquesta tècnica permet determinar la disposició dels àtoms d'un material cristal·lí a través d'un feix de raigs X. Els raigs X són ones de radiació electromagnètica. Aquesta radiació té la mateixa naturalesa que la llum, però tenint una longitud d'ona més curta. Per entendre com funciona aquesta tècnica s'ha d'entendre el terme de difracció, que és quan una llum, en aquest cas raigs X, interactua amb el material cristal·lí, aquests raigs arriben des d'algunes direccions i les altres direccions que no interactuen són ombres. En el nostre cas, ens centrem en la difracció elàstica, on tots els raigs presenten energia igual. Gràcies a aplicar la llei geomètrica i la llei de les intensitats es pot extreure informació de l'estructura cristal·lina.⁷

Aquesta difracció de llum que succeeix l'entendem a través d'aplicar la llei de Bragg (equació 1), on per ocorre la difracció n ha de ser un nombre sencer, sent $\sin \theta$ menor o igual a 1. Els plans atòmics estan separats per una distància (d) i els raigs X que incideixen amb una longitud d'ona (λ) i amb un angle (θ). La difracció que genera un material cristal·lí s'observa a la Figura 5.

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (1)$$

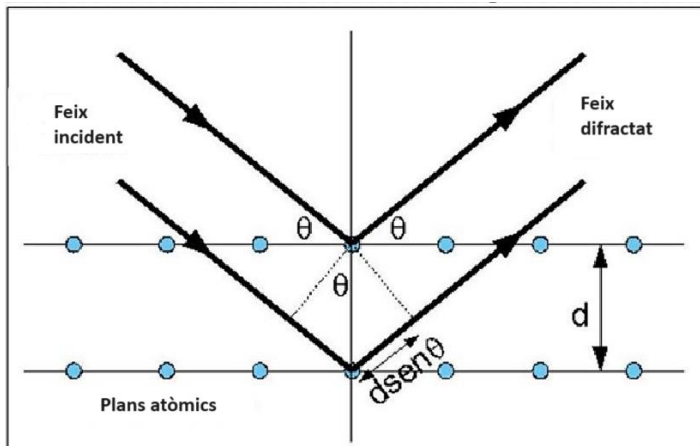


Figura 5. Difracció dels raigs X a través dels plans atòmics.

Els difractograms mesurats amb l'equip de difracció de raig X, quan es treballa en la configuració theta –theta presenta la intensitat dels raigs X difractats en funció de l'angle theta d'incidència. Cada pic de difracció correspon a una distància interplanar determinada per la llei de Bragg, i que serà característica del material cristal·lí; i en el difractograma per cada pla cristal·lí li correspon un angle theta que compleix la llei de Bragg. Els difractograms obtinguts es comparen amb la base de dades PDF, amb el software TOPAS, per identificar a quins compostos pertanyen els pics de difracció, i quina quantitat en pes de cada compost cristal·lí ha difractat.

En aquest treball, hem utilitzat la opció de treballar en microdifracció, que vol dir que el feix de raig X incideix en una zona de micres de la mostra, i que aquesta no cal que estigui en pols (no és necessari de destruir la mostra).

Les mesures es van fer amb l'equip Bruker-AXS D8-Discover i les mostres es van posar directament al portador de mostres per el anàlisi de difracció. El sistema permet mesurar imatges de fins a 500 μm, utilitzant un voltatge de 40 kV i una intensitat de 40 mA. El detector utilitzat va ser el VANTEC-500 situat a 15 cm de la mostra i a través de tres frames en 2D per XRD es va agafar una distància d'angles d'entre 18 i 85° 2θ. El temps d'exposició va ser de 300 s.

5. Estudis previs de l'aplicació del làser per netejar

Per a la realització d'aquest estudi, un dels objectius era realitzar una recerca d'informació d'altres treballs relacionats amb l'aplicació de làsers per la neteja a materials d'interès semblants al meu treball.

També s'han hagut de descartar bastants articles que utilitzaven rangs de paràmetres fora de l'abast del làser del qual es disposa com són altes potències o la utilització d'harmònics per aplicar longituds d'ona diferents i així estar al rang del visible, o fins i tot, de l'ultraviolat. Així i tot, d'aquests articles he pogut extreure conclusions útils per continuar fent la recerca d'aquest treball de fi de grau.

A l'hora de fer aquesta recerca s'ha observat una gran quantitat d'articles, però amb dades molt disperses, sobretot en el cas de l'aplicació sobre material petri, segurament degut a la gran diversitat de composicions químiques de les pedres.

Per la part de materials metàl·lics i de fusta, solen utilitzar densitats d'energia i de potència que no varien entre articles, sent aquests més alts per a metalls i inferiors per a fustes.^{13,14,15}

En la majoria dels articles trobats, han utilitzat la densitat d'energia, o també anomenada fluència, com a paràmetre primordial; basant-nos en aquests treballs utilitzarem uns rangs de fluència determinats per a fer les primeres proves de neteja en les mostres. En el cas de la fusta, el rang de fluències més utilitzat és a valors baixos, al voltant d'1,5 J/cm², al contrari dels metalls on s'arriba fins a fluències d'uns 50 J/cm². Com he dit abans, pel que fa a el cas del material petri s'utilitzen fluències molt diverses, per això utilitzarem com a fluència de punt de sortida una fluència intermitja entre els valors aplicats als metalls i a les fustes.^{16,17,18,19,20,21}



6. Seguretat

Un altre aspecte a tenir en compte abans de començar l'experimentació és la seguretat en l'ús de l'equip làser.

En el context de la seguretat, existeixen 4 classes de làsers, classificats segons la potència d'aquests, com s'observa a la Taula 4. El nostre làser pertany a un de classe 4, això és important per saber quines mesures de seguretat s'han de portar a terme. Aquestes mesures són treballar a una zona aïllada de qualsevol objecte que pugui generar reflexos, com es mostra a la Figura 6, treballar amb les ulleres de seguretat pertinents, tenir una llum encesa que indiqui la utilització del làser i que a la zona de treball s'observin els pictogrames que es mostren a la Taula 5. A més a més, és recomanable la utilització de mascareta antipols i guants.

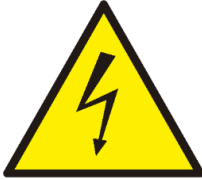
Classe 1	No genera risc
Classe 2	Inferior d'1 mW
Classe 3R	Entre 1-5 mW
Classe 3B	Entre 5-500 mW
Classe 4	Superior a 500 mW

Taula 4. Classes de làser segons la potència.

Pictograma	Descripció
	Perill radiacions làser
	Obligatori connectar a terra



Ús obligatori de protecció ocular



Risc de corrent elèctrica

Taula 5. Pictogrames de seguretat.



Figura 6. Zona de treball amb el làser.

7. Composicions dels materials

En aquest apartat s'ha fet un estudi de totes les composicions químiques o identificació de compostos amb les quals s'han treballat al llarg del treball; separant els materials que es volen conservar i els que es volen eliminar.

7.1. Composicions dels materials a restaurar

En aquest primer grup, les tres grans classes de materials que s'han estudiat són la fusta, el metall i diferents classes de pedres. La fusta i el metall acostumen a tenir composicions generalitzades que no difereixen entre classes de fustes o classes de metall, com a molt canvia algun percentatge d'algun element en la fusta o la combinació de l'aliatge en el metall, per tant, a través de la recerca bibliogràfica es pot saber la seva estructura de forma bastant acurada.

Per altra banda, s'ha treballat amb diverses pedres, les quals provenen de diferents localitzacions i tenen composicions més variades, complicant l'estudi de les seves composicions. Però entre la recerca bibliogràfica (7.1.3. Composició de les pedres) i les proves al laboratori (9.2. Resultats de la

caracterització estructural de les pedres tractades amb làser) es pot saber arribar a saber les composicions.

7.1.1. Composició de la fusta

Existeixen molts tipus de fusta depenent de l'espècie d'arbre d'on prové o la forma en la qual s'ha format, però tots tenen una composició general. Una gran part d'aquesta està formada per cel·lulosa, un polisacàrid vegetal, juntament amb altres polímers naturals, com la lignina i l'hemicel·lulosa, i altres components orgànics com resines (d'estructura polimèrica), grasses (lípid, principalment triglicèrids) i ceres (èsters d'àcids grassos amb alcohols de cadena llarga). Si parlem atòmicament la seva composició seria carboni (50%), oxigen (42%), hidrogen (6%) i nitrogen (2%).²¹²²

7.1.2. Composició dels metalls

Els metalls els quals s'han tractat amb el làser són aliatges de diferents elements metàl·lics. La composició d'aquest material no afecta, de manera significativa, als paràmetres que s'utilitzen a l'equip làser, ja que per a la restauració d'obres metàl·liques fan falta les màximes prestacions que dona l'equip. Per aquesta raó, només s'ha buscat informació bàsica dels aliatges més utilitzats en restauració, com és el cas de l'acer (combinació de ferro i carboni) i altres aliatges que són combinació de metalls com coure, ferro, titani i alumini.²³

7.1.3. Composició de les pedres

L'últim material d'obra amb el que s'ha treballat és la pedra, però existeixen moltes de diferents, per aquesta raó s'ha fet una selecció de les més abundants i les que més s'acostumen a trobar per l'empresa de restauració.

La manera d'anomenar el tipus de pedra prové del lloc d'on s'extreu la mateixa o l'època en què s'utilitzava. Aquí a Catalunya sobretot es treballa amb cinc tipus: pedra del mèdol, pedra Vinaixa, pedra llisós, pedra de Montjuïc i pedra de Girona. No s'han aconseguit mostres de tots aquests tipus de pedra per fer proves; però, per altra banda, d'altres no tan comunes, sí que s'han arribat a dur a terme proves. No obstant això, a continuació es descriuen bàsicament les composicions més comunes al nostre territori.

La **pedra del mèdol** és de la classe lumaquel·la miocènica, sobretot conté calcita o aragonita (polimorfs cristal·lins del carbonat de Calci, CaCO_3). Aquest nom, com es pot entendre, prové perquè tota aquesta pedra s'aconseguia de la pedrera del mèdol, situada a la província de Tarragona. A part, aquesta classe de pedra és deguda a l'època en què es va desenvolupar aquesta pedrera, situant-se al miocè. El tipus de pedra lumaquel·la es caracteritza per ser una roca sedimentària formada de calcita amb restes de ser vius al seu interior, com fòssils i petxines.²³²⁴

La calcita i aragonita són minerals, químicament carbonats, destacant el carbonat de calci (CaCO_3) i amb petites porcions de carbonat de manganès. Estructuralment, l'aragonita és un cristall ortoròmbic, mentre que la calcita és trigonal.

La següent **pedra** és la denominada **de Vinaixa**, aquest material es troba sobretot a la província de Lleida. En general, per la informació trobada la pedra de Vinaixa es sol caracteritzar per estar composta

de siderita (FeCO_3), clasts carbonatats, i fragments de pedra d'origen volcànic i metamòrfic, tots aquests compostos tenen en comú la presència de calci, siguin carbonats o sulfats.²⁵

La **pedra** anomenada **llisós**, científicament, és una pedra calcària micrítica. Moltes de les pedres de la nostra zona pertanyen a aquest grup de pedres calcàries, aquesta en especial apareix el terme de micrítica, el qual explica l'aparició d'una matriu calcària amb textura subcristal·lina molt fina formada per cristalls de menys de 4 micres.²⁶

La **pedra de Girona**, com les altres fins ara, es tracta d'una pedra calcària, però aquesta també presenta altres components com feldespat (presenta una composició a base de silicats de diferents elements alcalins, com són el sodi i el potassi, i també units a alumini, creant la fórmula química general de XZ_4O_8), quars (SiO_2) i dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$).²⁷

L'última **pedra** característica de les construccions arquitectòniques és l'originària **de Montjuïc**. Aquesta pedra és bastant semblant a la pedra originària de Girona, però aquella el seu compost predominant era la calcita, mentre que en la de Montjuïc és el quars, sent aquesta més d'un 60% d'aquest compost. A part de quars, presenta feldespat, micacita, moscovita i altres classes de silicats amb la fórmula $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$.²⁸

7.2. Composicions dels materials a eliminar

Ens referim als materials a eliminar, a aquells compostos que es volen netejar de la fusta, metall o pedra. Poden ser recobriments antics de la fusta, brutícia acumulada al llarg del temps, pintures sobre la fusta o el metall; platines formades per reaccions de la superfície del metall o la pedra amb l'entorn; o com també farem en aquest treball, grafiti aplicat sobre la superfície de les pedres. Per aquest altre grup de compostos és encara més difícil de trobar la informació o saber-ne exactament la seva composició. Sobretot, el que complica aquesta tasca, és el fet que moltes de les proves realitzades són sobre obres que van ser construïdes fa molt de temps, a causa d'això, la química de les pintures, brutícies i resta d'excedents ha variat molt i no és fàcil saber quina composició tenien els materials a eliminar quan es van desenvolupar les obres. Així i tot, buscant informació de quan es van realitzar i a través del context històric es pot tenir una idea aproximada dels materials utilitzats. També, en el cas de les proves amb grafiti, tenim la composició de quasi tots els colors utilitzats i en aquest àmbit podem ser més exactes.

7.2.1. Composició del grafiti.

Els grafitis amb els quals s'ha treballat tenen totes composicions semblants, caracteritzant-se sempre per contenir diferents tipus d'hidrocarburs provinents del petroli (propà, isobutà, etilbenzè...), compostos orgànics com acetat d'etil o butanona, i aire comprimit. A part d'aquests components característics de tots els aerosols, el color groc presenta bis (2-etilhexanoat de cobalt) i dipropil glicol metil èter, i el color blau conté diòxid de titani (TiO_2) en forma de pols que provoca que sigui més estable i resistent a la calor.^{29,30,31,32}

7.2.2. Composició de les pintures per la fusta

La composició de les pintures per la fusta té una gran varietat depenent de l'acabat que es vol, a part, de les condicions d'aplicació i assecat. Així i tot, totes les pintures tenen una composició genèrica,

formada per lligand o resina, càrregues o *fillers*, pigments, dissolvents (poden ser més o menys volàtils) i additius.

El lligand o resines serveix per mantenir unides les partícules sòlides una vegada assecat. Els polímers que el formen donen diferents propietats a les pintures, com són la resistència química, la duresa, elasticitat, adherència, viscositat... Aquests poden ser acrílics, vinílics, poliestirens, epòxids...

Els anomenats *fillers* són substàncies de matèria orgànica que aporten estructura i viscositat a la pintura.

Els pigments són composts tant orgànics com inorgànics que proporcionen el color de la pintura. Aquest solen ser opacs i igual que en algun grafiti s'utilitza el òxid de titani, per la seva estabilitat i poder recobridor.

Els dissolvents poden ser alcohols, aigua, cetones, èsters, aromàtics o altres productes orgànics. Aquests han de tenir com a característiques principals un gran poder solvent i una alta velocitat d'evaporació.

Tots aquests components són els genèrics per a qualsevol pintura de fustes, després ja depenent d'on provingui pot haver-hi variacions i extrems. També s'ha de tenir en compte que aquesta composició és bastant actual i moltes de les mostres on s'han produït les proves són d'altres èpoques i no podem saber amb exactitud la seva composició perquè no es poden fer proves al laboratori, ja que són mostres que es fan *in situ* i no es poden treure del lloc de treball amb el làser.

7.2.3. Composició de la pintura per a metalls

Els components d'aquests tipus de pintures és bastant semblant a la ja mencionada pintura per a fusta, però s'utilitzen algunes substàncies diferents que provoquen una sèrie de característiques que la fan més resistent, anomenant-se pintura alquídica. Les característiques que adquireix són més resistència al dany mecànic, una pel·lícula protectora de gran densitat i resistència a la humitat. Tot això, gràcies a les resines alquídiques, als additius especials i a estar farcits de petites quantitats de granit o marbre.³³

8. Part experimental

La part experimental d'aquest projecte s'ha dividit en diferents parts. En primer lloc, estan les proves sobre mostres que es tenien al magatzem i que s'han avaluat els resultats de forma visual, observant i optimitzant, de la millor manera possible, els paràmetres del làser per obtenir una neteja adequada del material. Quan ja s'havia aconseguit tenir una primera optimització dels paràmetres del làser adequats per la neteja de cada material, es va començar un segon grup de proves, en aquest grup es continuaven avaluant els resultats de manera visual i en comptes de mostres de magatzem, eren proves en les obres *in-situ*, per desig de l'empresa per a començar a aconseguir resultats en diferents obres que ho requerien. L'últim grup de proves que s'han realitzat han estat, observar per les tècniques de microscòpia electrònica i difracció de raig X si la pedra es veia afectada per l'aplicació del làser.

8.1. Primeres proves

Com s'ha dit, les primeres proves que es van realitzar van ser en mostres que es tenien al magatzem i eren més per familiaritzar-se amb el làser i els seus paràmetres.

A l'empresa des del principi es va tenir fusta i metall suficient per a poder realitzar suficients mesures visuals sobre diverses brutícies com pintures pels dos materials o rovell sobre els metalls, utilitzant una gran varietat de paràmetres. En canvi, el problema es trobava en la pedra, ja que no estava clar l'objectiu a l'hora de rentar-les, perquè no és tènica la constància de quina part s'havia d'eliminar a través de l'aplicació del làser. Només a una pedra, que es va pintar amb grafiti, sabíem l'objectiu final.

A la Figura 7 s'observen les diferents parts de construcció que posseeix el magatzem on s'han realitzat de manera controlada petites aplicacions amb paràmetres de tota mena, començant per paràmetres semblants als investigats a l'estudi previ que es va realitzar.



Figura 7. Mostreig en metall, fusta i pedra, en petites zones.

Primer de tot, es va seguir una parametrització a base de petits objectius descrits a la Taula 6.

Objectius

DETERMINACIÓ DE L'EFECTE DE LA FREQUÈNCIA, A IGUALTAT D'ENERGIA PER POLS

DETERMINACIÓ DE L'EFECTE DE LA DURADA DEL POLS, A IGUALTAT DE TOTS ELS ALTRES PARÀMETRES

DETERMINACIÓ DE L'EFECTE DE LA FLUÈNCIA VARIANT LA POTÈNCIA I FIXANT TOTS ELS ALTRES PARÀMETRES

DETERMINACIÓ DE L'EFECTE DE LA VELOCITAT D'ESCANEIG

DETERMINACIÓ DE L'EFECTE DE LA FORMA DE L'ESCANEIG

Taula 6. Objectius al fer les proves.

Posteriorment, amb la combinació, de la recerca d'estudis amb làsers i seguint aquests passos, ja es tenia una petita guia de quins són els paràmetres a seguir per a aconseguir una bona restauració. Aquests paràmetres òptims es mostren a l'apartat de resultats.

8.2. Proves en obra

Una vegada que ja es tenia una idea més clara del fet que podia arribar a aconseguir-se amb la utilització del làser, la mateixa empresa de Rècop, van decidir començar a dur a terme proves en obres *in-situ*.

La primera prova que es va realitzar va ser una porta de finestra que van portar dels pavellons Güell, aquesta finestra tenia diferents capes de pintura, on l'objectiu era aconseguir arribar fins a la primera capa, que era l'original de quan es van realitzar aquests pavellons. Per a saber a on havíem d'aprofundir amb el làser ens van proporcionar una mostra de fusta amb totes les capes de pintura que contenia la fusta. La capa més externa era de pintura plàstica, després, hi havia dues capes, una d'un color grisenc i l'altra d'un marró fluix, finalment estava la capa desitjada, sent aquesta de color vermell. A la Figura 8 s'observa la comparació de la porta que ens van donar aplicant decapant (una eina utilitzada per eliminar pintures de manera no discriminativa) i la porta amb la posterior aplicació del làser. Es pot veure com en aplicar el làser després del decapant, els resultats, eren molt bons, però si s'aplica directament sobre la capa plastificada no dona resultats eficients, tardant molt a eliminar aquesta capa més resistent. Els resultats més eficients, sobre la part decapada prèviament, es van obtenir amb els paràmetres de la Taula 7 i, en canvi, els millors paràmetres aplicant el làser directament sobre la pintura més plàstica són els de la Taula 8.



Figura 8. Porta de finestra dels pavellons Güell amb parts decapades, a l'esquerra, i amb aplicació làser, a la dreta.

Porta de finestra decapada prèviament

Paràmetres d'ajust òptims

Potència	90 W
Durada del pols	80 ns
Freqüència	25 kHz
Velocitat d'escombrat	10000 mm/s
Forma d'escombrat	Lineal
Distància de neteja	100 mm

Paràmetres de control òptims

Energia del pols	3,60 mJ
Fluència o densitat d'energia	189,69 J/cm ²
Potència de pic	45,00 kW
Irradiància o densitat de potència	2371,09 MW/cm ²

Taula 7. Paràmetres utilitzats a la porta de la finestra decapada prèviament.

Porta de finestra sense tractament previ

Paràmetres d'ajust òptims

Potència	95 W
Durada del pols	600 ns
Freqüència	20 kHz
Velocitat d'escombrat	10000 mm/s
Forma d'escombrat	Lineal
Distància de neteja	60 mm

Paràmetres de control òptims

Energia del pols	4,75 mJ
Fluència o densitat d'energia	250,28 J/cm ²
Potència de pic	7,92 kW
Irradiància o densitat de potència	417,14 MW/cm ²

Taula 8. Paràmetres utilitzats a la porta de la finestra sense decapar.

Un altre dia, després de comprovar el bon funcionament del làser sobre fusta, es va anar als hotels Barcino a realitzar altres proves, aquesta vegada sobre pedra de Montjuic, on per sobre hi havia brutícia negra degut a la contaminació, i es volien conservar alguns escrits que hi havia inscrits.

En la neteja habitualment treballen utilitzant projecció de silicat d'alumini que acaba trencant la part superficial de la pedra i, per tant, no conservant els escrits. A la Figura 10 s'observa la superfície de la pedra després dels dos tractaments de neteja, amb el làser i amb la projecció. Amb el làser queda un color més groguenc, característic de la superfície de la pedra, en canvi, amb la projecció queda blanc, sent aquest el color de la pedra per dins. Es va aconseguir eliminar ràpidament la part fosca, que es veu a la Figura 9 per a aconseguir aquests resultats es van utilitzar els paràmetres de la Taula 9.

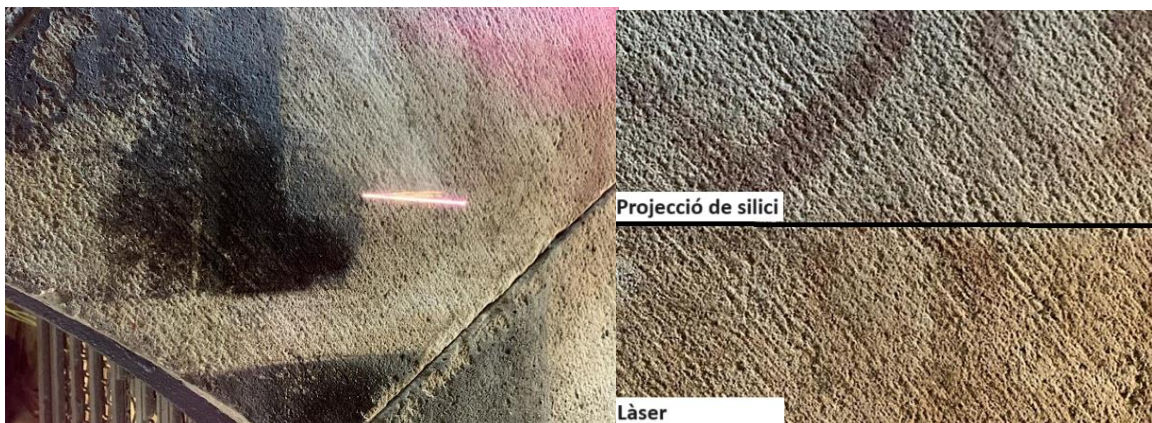


Figura 9. Tractament làser sobre ennegriment.

Figura 10. Diferència entre utilitzar projecció i utilitzar làser.

Ennegriment dels hotels Barcino

Paràmetres d'ajust òptims

Potència	95 W
Durada del pols	250 ns
Freqüència	100 kHz
Velocitat d'escombrat	10000 mm/s
Forma d'escombrat	Lineal
Distància de neteja	10 mm

Paràmetres de control òptims

Energia del pols	0,95 mJ
Fluència o densitat d'energia	50,06 J/cm ²
Potència de pic	3,80 kW
Irradiància o densitat de potència	200,23 MW/cm ²

Taula 9. Paràmetres utilitzats sobre pedra de l'hotel Barcino.

L'última obra que es va tenir l'oportunitat de realitzar proves va ser al campanar de Valls, que justament tenien unes plaques metàl·liques amb òxid i grans capes de pintura. Aquesta vegada el làser no va ser suficient efectiu per a realitzar una neteja ràpida, es van provar tot tipus de paràmetres però amb el làser del que es disposa, per a eliminar la pintura i l'òxid d'una petita zona, es requereix una llarga estona. S'ha aconseguit eliminar el rovell parcialment i la pintura que cobria la biga metàl·lica, com es pot observar a la Figura 11, han estat bons aconseguint arribant al metall, com era l'objectiu, però com s'ha dit, també s'ha de tenir en compte que es vol arribar a aquest punt en un temps molt més acceptable. Els paràmetres que visualment es veien més efectius es troben a la Taula 10.



Figura 11. A l'esquerra, neteja de rovell i, a la dreta, neteja de pintura metàl·lica.

Rovell i pintura metàl·lica

Paràmetres d'ajust òptims

Potència	95 W
Durada del pols	3500-5000 ns
Freqüència	50 kHz
Velocitat d'escombrat	5000 mm/s
Forma d'escombrat	Espiral
Distància de neteja	50x45 mm

Paràmetres de control òptims

Energia del pols	1,90 mJ
Fluència o densitat d'energia	100,11 J/cm ²
Potència de pic	0,38-0,54 kW
Irradiància o densitat de potència	20,02-28,60 MW/cm ²

Taula 10. Paràmetres utilitzats sobre metall.

8.3. Proves al laboratori

Després d'observar visualment com afectava el làser a la superfície, s'ha estudiat com afectava la superfície de manera més acurada, gràcies al microscopi electrònic i els raigs X.

Per a la realització d'aquesta última etapa es van utilitzar diferents tipus de pedra, que tenia la mateixa empresa, i es van pintar utilitzant grafiti de diferents colors. A continuació, esperant un dia perquè s'assequés bé l'espriai, es va realitzar la neteja del grafiti amb el làser optimitzant els paràmetres.

Després d'eliminar el grafiti, de la millor manera possible, es van tallar trossos representatius de cada pedra per a poder anar al laboratori. Per a cada tros de pedra es van intentar mesurar zones amb grafiti, zones on s'ha aplicat el làser i zones on no hi hagi cap efecte, anomenades zones de control. Cada pedra, analitzada, se li ha posat un número per poder identificar-les posteriorment als resultats.

La pedra 1 és una de tipus calcària on se li va aplicar el grafiti de color rosa. A la Taula 11 s'observen els paràmetres utilitzats; a la Figura 12, a la part de dalt, es veuen les dues zones amb tractament que s'han analitzat, la primera amb restes de grafiti rosa i la segona després de la neteja amb aplicació del làser, i a la part de sota, unes altres dues zones analitzades, d'aquesta mateixa pedra, que corresponen a zones control. S'han analitzat dues zones de control diferents a causa de la diferència de tons.

PEDRA 1 (Calcària)

Paràmetres d'ajust

Potència	80-90 W
Durada del pols	4000 ns
Freqüència	20000 kHz
Velocitat d'escombrat	10000 mm/s
Forma d'escombrat	Lineal
Distància de neteja	30 mm

Paràmetres de control

Energia del pols	0,01 mJ
Fluència o densitat d'energia	0,28 J/cm ²
Potència del pic	1,50x10 ⁻³ kW
Irradiància o densitat de potència	0,07 MW/cm ²

Taula 11. Paràmetres utilitzats en la pedra 1 (calcària).



Figura 12. Zones d'anàlisi pedra 1 (calcària).

La pedra 2 és l'anomenada pedra de llisós, una calcària. Aquesta pedra també, com l'anterior se li ha aplicat el grafiti rosa i podem diferenciar més zones. A la Figura 13, part de dalt, s'observen les diferents zones, en què hi ha una primera zona que demostra un color marró, des d'abans d'aplicar el grafiti, una segona zona on s'ha aplicat el làser i una tercera zona amb restes de color rosa del grafiti i, la part de sota, és de l'altre costat de la pedra on s'ha analitzat la pedra sense aplicar-li res. A la Taula 12 estan els paràmetres que s'han utilitzat.

PEDRA 2 (llisós)

Paràmetres d'ajust

Potència	95 W
Durada del pols	300 ns
Freqüència	2000 kHz
Velocitat d'escombrat	10000 mm/s
Forma d'escombrat	Lineal
Distància de neteja	30 mm

Paràmetres de control

Energia del pols	0,05 mJ
Fluència o densitat d'energia	2,50 J/cm ²
Potència de pic	0,16 kW
Irradiància o densitat de potència	8,34 MW/cm ²

Taula 12. Paràmetres utilitzats en la pedra 2 (llisós).



Figura 13. Zones d'anàlisi pedra 2 (llisós).

La pedra 3, igual que la primera, és una mena de pedra sorrenca. En aquesta tenim dues zones ben diferenciades com es veu a la Figura 14, la primera amb restes de grafiti blau i la segona en què s'ha aplicat el làser correctament. Els paràmetres utilitzats són els de la Taula 13.

PEDRA 3 (sorrenca)

Paràmetres d'ajust

Potència	95 W
Durada del pols	100 ns
Freqüència	25000 kHz
Velocitat d'escombrat	7000 mm/s
Forma d'escombrat	Espiral
Distància de neteja	50x45 mm

Paràmetres de control

Energia del pols	$3,80 \times 10^{-3}$ mJ
Fluència o densitat d'energia	0,20 J/cm ²
Potència de pic	0,04 kW
Irradiància o densitat de potència	2,00 MW/cm ²

Taula 13. Paràmetres utilitzats en la pedra 3 (sorrenca).

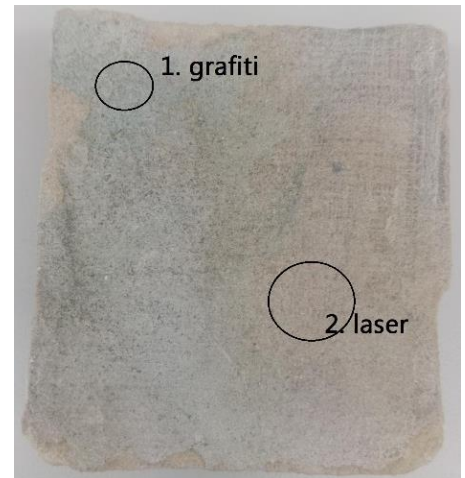


Figura 14. Zones d'anàlisi pedra 3 (sorrenca).

La pedra 4 és una pedra llisa formada a capes, no es té certesa del tipus exacte, però gràcies a la informació obtinguda, es suposa que es tracta de la pedra d'Alcover, una mena de pissarra. D'aquesta pedra tenim quatre zones a analitzar, com es veu a la Figura 15, la primera zona és la de control, la segona conté restes de grafiti blau, la tercera és on s'ha aplicat el làser amb els paràmetres de la Taula 14 Taula 14. Paràmetres utilitzats en la pedra 4 i, per acabar amb aquesta pedra hi havia una mena de crosta negra que també es va analitzar.

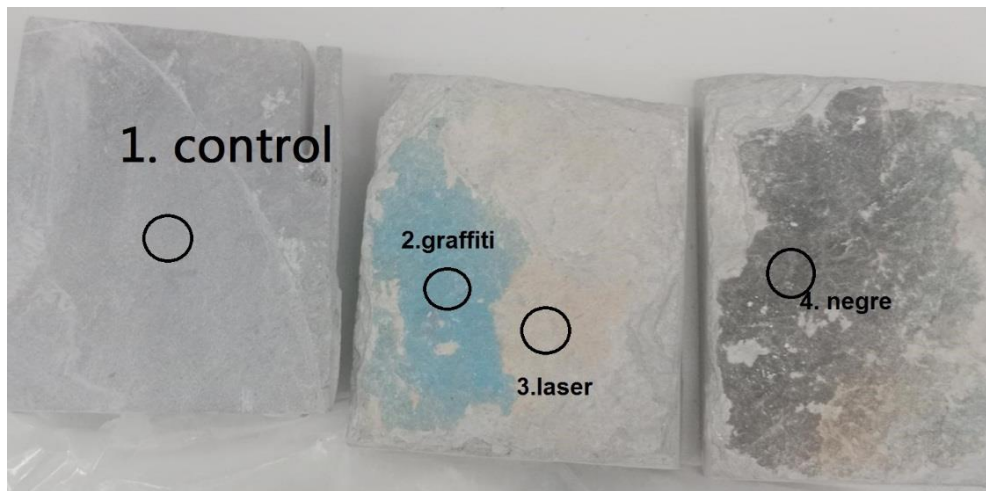


Figura 15. Zones d'anàlisi de la pedra 4 (laminar).

PEDRA 4 (laminar)

Paràmetres d'ajust

Potència	85 W
Durada del pols	100 ns
Freqüència	20000 kHz
Velocitat d'escombrat	5000 mm/s
Forma d'escombrat	Espiral
Distància de neteja	10x5 mm

Paràmetres de control

Energia del pols	$4,25 \times 10^{-3}$ mJ
Fluència o densitat d'energia	0,22 J/cm ²
Potència de pic	0,04 kW
Irradiància o densitat de potència	2,24 MW/cm ²

Taula 14. Paràmetres utilitzats en la pedra 4 (laminar).

La pedra 5 és una rajola ceràmica vermellova on se li ha aplicat grafiti de color blau. A aquesta pedra no s'ha aconseguit eliminar la pintura sense afectar a la pedra visualment, per aquesta raó, com es veu a la Figura 16, a la part de dalt, hi ha una primera zona on s'ha aplicat el làser, però encara es veuen restes blaves i una segona zona on el làser ha acabat trencant la superfície de la rajola i, a la part de sota, s'ha analitzat una zona de control. Els paràmetres per a la primera zona són els de la Taula 16 i per a la zona trencada els de la Taula 16.

PEDRA 5 (ceràmica) (zona làser)

Paràmetres d'ajust

Potència	50 W
Durada del pols	100 ns
Freqüència	25000 kHz
Velocitat d'escombrat	5000 mm/s
Forma d'escombrat	Lineal
Distància de neteja	40 mm

Paràmetres de control

Energia del pols	$2,00 \times 10^{-3}$ mJ
Fluència o densitat d'energia	0,11 J/cm ²
Potència de pic	0,02 kW
Irradiància o densitat potència	1,05 MW/cm ²

Taula 15. Paràmetres utilitzats en la pedra 5 (ceràmica) (zona làser).

PEDRA 5 (ceràmica) (zona trencada)

Paràmetres d'ajust

Potència	95 W
Durada del pols	100 ns
Freqüència	15000 kHz
Velocitat d'escombrat	5000 mm/s
Forma d'escombrat	Espiral
Distància de neteja	15x10 mm

Paràmetres de control

Energia del pols	$6,33 \times 10^{-3}$ mJ
Fluència o densitat d'energia	0,33 J/cm ²
Potència de pic	0,06 kW
Irradiància o densitat de potència	3,34 MW/cm ²

Taula 16. Paràmetres utilitzats en la pedra 5 (ceràmica) (zona trencada).



Figura 16. Zones d'anàlisi de la pedra 5 (ceràmica).

La pedra 6, i última amb grafiti, és una pedra llisa, tallada industrialment. Aquesta pedra també és calcària, per diferenciar-la, parlarem de pedra refinada. A la Figura 17, a la part de dalt, s'ha analitzat una zona de control i, a la part de sota, s'observen dues zones, la primera on queden restes de làser i la segona que s'ha aplicat el làser amb els paràmetres de la Taula 17.



Figura 17. Zones d'anàlisi de la pedra 6 (refinada).

PEDRA 6

Paràmetres d'ajust

Potència	95 W
Durada del pols	100 ns
Freqüència	15000 kHz
Velocitat d'escombrat	5000 mm/s
Forma d'escombrat	Espiral
Distància de neteja	15x10 mm

Paràmetres de control

Energia del pols	$6,33 \times 10^{-3}$ mJ
Fluència o densitat d'energia	0,33 J/cm ²
Potència de pic	0,06 kW
Irradiància o densitat de potència	3,34 MW/cm ²

Taula 17. Paràmetres utilitzats en la pedra 6 (refinada).

9. Resultats

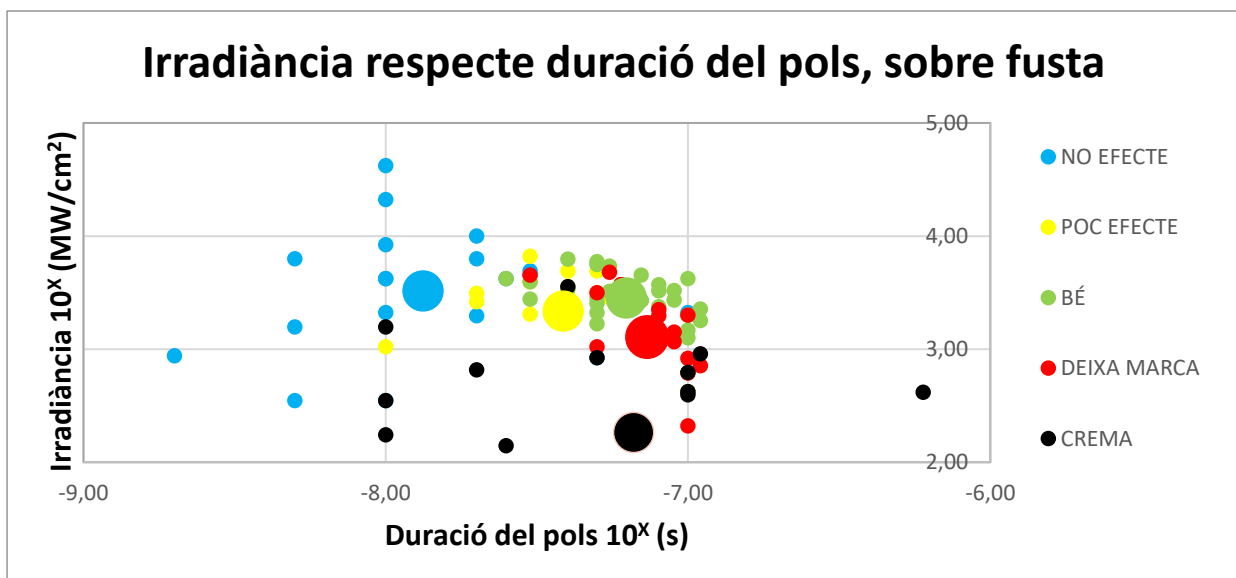
Aquest apartat està dividit en dues parts, en primer lloc, es comentaran els resultats visuals de les proves que s'han realitzat a la zona de treball a l'empresa (Figura 7) i de les realitzades a les diferents obres, especificant, que els resultats de les obres in-situ, no són tan òptims, per les poques oportunitats de fer proves, perquè no es volia arriscar a aplicar el làser amb paràmetres més potents. L'altre subapartat són els resultats de les proves al laboratori amb la discussió pertinent.

9.1. Resultats visuals

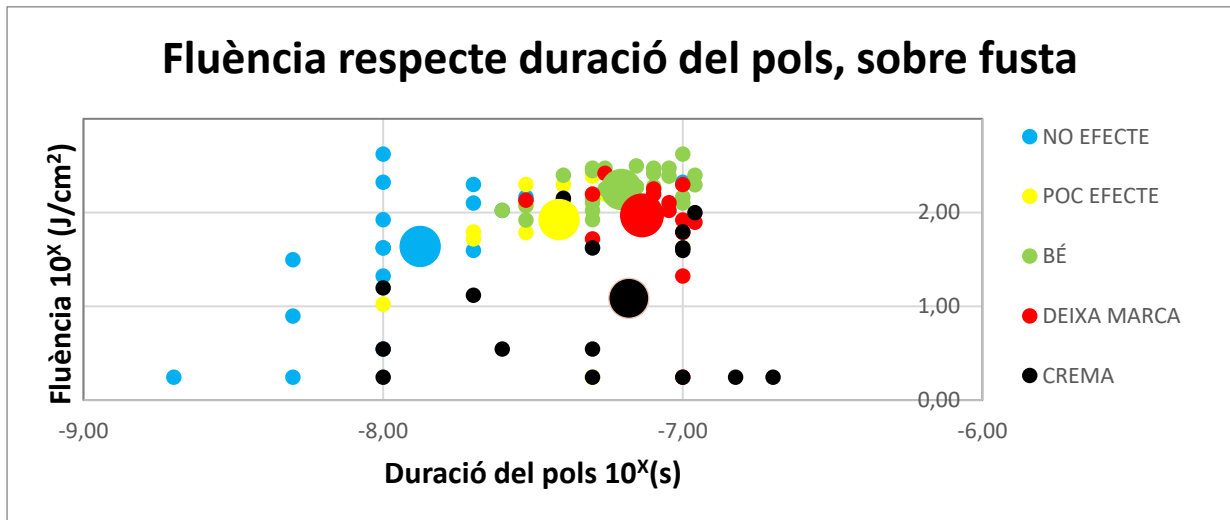
Després de totes les proves realitzades, tant a la zona de treball com a les obres, s'ha pogut determinar quins paràmetres són els més eficients per a cadascun dels materials. Clarament, cada obra és diferent i, per tant, per a cada una s'ha de saber quins paràmetres utilitzar. Per aquesta raó, depenent del tipus de superfície en el que es vulgui aplicar es segueix un criteri de començar amb les condicions menys perjudicials possibles, per a evitar riscos innecessaris.

Per a saber quin rang de paràmetres és el més adequat per a cada material s'han creat diferents gràfics, en escala logarítmica, on es representa la irradiància respecte a la durada del pols i la fluència respecte a la durada del pols, aquests dos gràfics per a cada material, fusta, pedra i metall. Aquestes dues gràfiques són les més representatives per englobar tots els paràmetres utilitzats, utilitzant la irradiància o densitat de potència, i la fluència o densitat d'energia, comparat amb la duració del pols. S'utilitza l'escala logarítmica per a visualitzar millor la comparació dels valors i permetre valorar els valors amb magnituds que varien significativament.

En primer lloc, es parlarà de la fusta, com es veu al Gràfic 1, els valors d'irradiància respecte a la durada del pols que han eliminat correctament la brutícia sense afectar la superfície de la fusta, amb l'aplicació làser, estan bastant localitzats en una zona, mentre que les proves on s'ha arribat a cremar o no ha sorgit cap efecte es veuen bastant separades. A l'igual passa amb el Gràfic 2 que representa la fluència respecte a la durada del pols. Amb aquestes dades es pot concloure que per a aquest material s'ha de treballar sempre amb duracions del pols baixes per no obtenir un escalfament tèrmic, ja que ràpidament es pot cremar: per altra banda, les combinacions dels altres paràmetres no fan variar gaire els resultats, donant resultats bons tant a altes fluències i irradiàncies, com a baixes. Per tant, quan es treballa amb fusta s'han d'utilitzar paràmetres d'energia que no proporcionin un efecte llarg d'aplicació entre làser i material, per a no provocar tant efecte tèrmic i més efecte mecànic. A part de les dades que es poden extreure d'aquests dos gràfics, altres paràmetres importants que afecten són la velocitat d'escombrat i la distància de neteja, ja que a menor velocitat i menor distància, el feix del làser, s'aplica més estona a un mateix lloc, provocant que s'escalfi més la zona on s'aplica i que es cremi més ràpidament. Per tot això, els paràmetres recomanats per a aquests tipus de materials són els de la Taula 18, podent sempre variar i sent aquests paràmetres a la baixa per assegurar no fer malbé el material.



Gràfic 1. Gràfica logarítmica de la irradiància respecte la duració del pols sobre fusta. Marcat amb punts més grans les mitjanes dels valors.



Gràfic 2. Gràfica logarítmica de la fluència respecte la duració del pols sobre fusta. Marcat amb punts més grans les mitjanes dels valors.

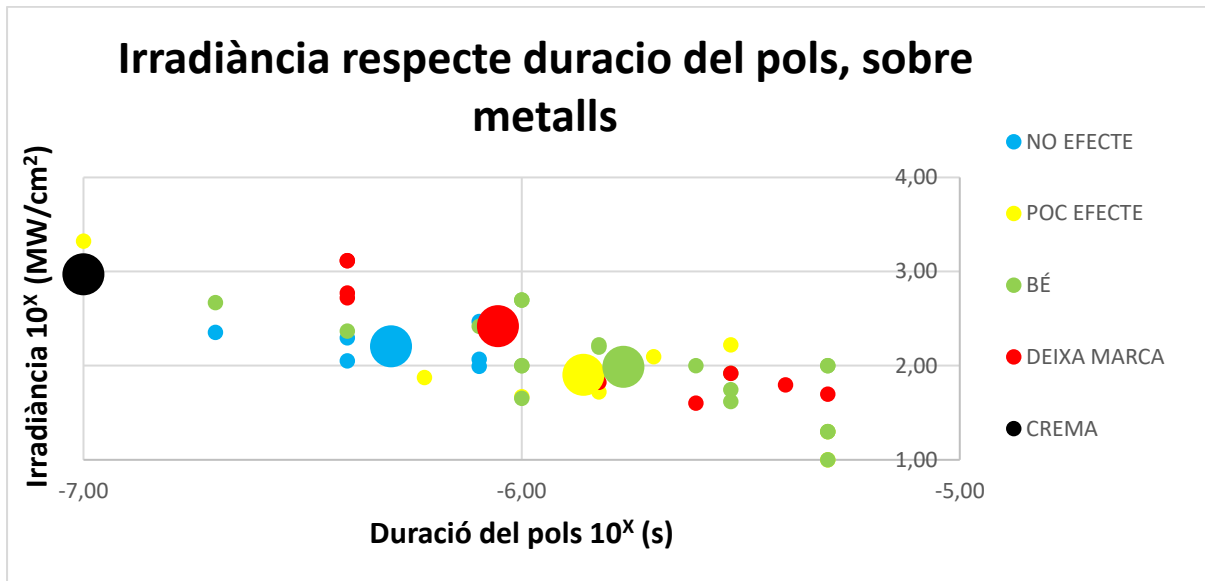
Fusta

Paràmetres d'ajust

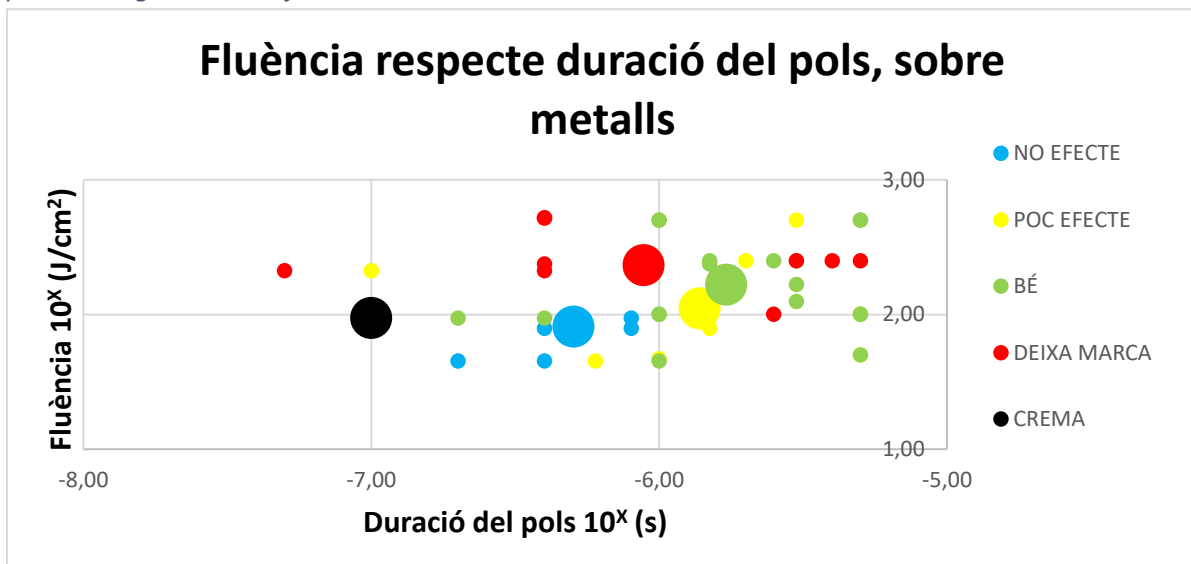
Potència	80-90 W
Durada del pols	50-80 ns
Freqüència	15-35 kHz
Velocitat d'escombrat	10000 mm/s
Forma d'escombrat	Lineal
Distància de neteja	70-100 mm

Taula 18. Paràmetres òptims en fusta.

L'aplicació del làser és menys efectiu sobre el metall, necessitant l'equip de bastanta més potència per poder arreglar aquest problema. Igual que a la fusta, s'han realitzat els mateixos gràfics, per veure els millors paràmetres disponibles per a la neteja de rovell i pintures metàl·liques. Com es veu en el Gràfic 3 de la irradiància respecte a la duració i el Gràfic 4 de fluència respecte de la duració del pols; a diferència de la fusta, les duracions del pols no eren tan determinants. Només en un cas va acabar cremant-se el metall o el seu recobriments i va ser després de mantenir el làser en un mateix punt durant una bona estona. Tot i que els resultats visualment siguin acceptables, el temps utilitzat per a poder realitzar aquesta neteja és massa elevat. En ambdós gràfics no s'observa cap correlació entre ells, per aquesta raó ens hem de fixar en paràmetres més individualitzats i no tant en fluències i irradiàncies. En la Taula 19 estan els paràmetres més òptims, on es mostra que altes freqüències i altes duracions de pols, són òptims per la neteja del metall, i per tant, s'estima que provoquen gran efecte tèrmic. També ajuda a millorar els resultats, utilitzar distàncies de neteja molt curtes, però això és contraproductiu, perquè allarga massa la durada de la feina per a netejar grans superfícies.



Gràfic 3. Gràfica logarítmica de la irradiància respecte la duració del pols sobre metall. Marcat amb punts més grans les mitjanes dels valors.



Gràfic 4. Gràfica logarítmica de la fluència respecte la duració del pols sobre metall. Marcat amb punts més grans les mitjanes dels valors.

Metall

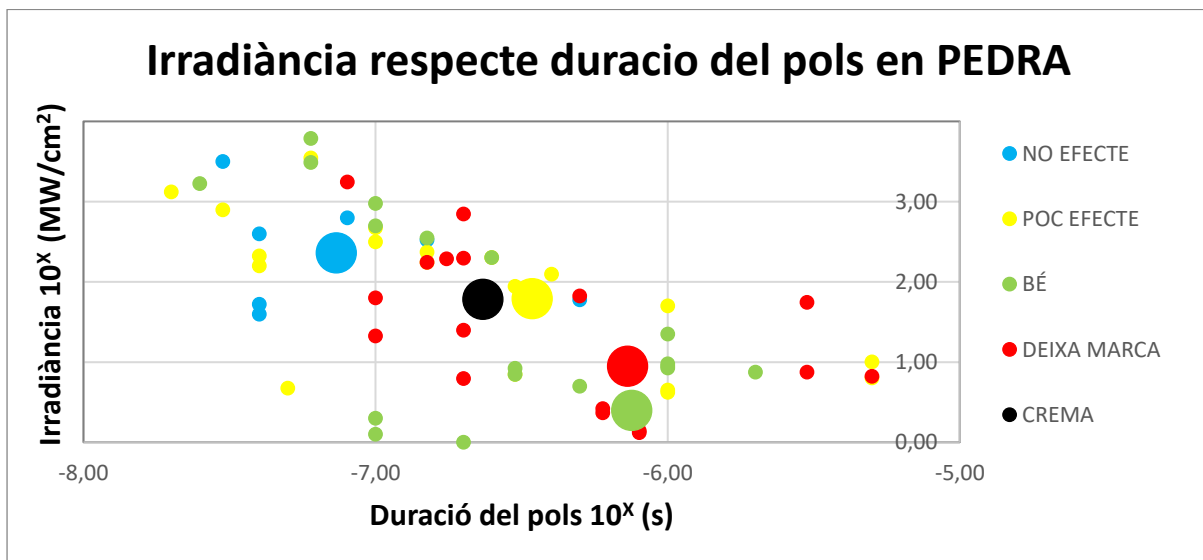
Paràmetres d'ajust

Potència	90-95 W
Durada del pols	3000-5000 ns
Freqüència	20000-25000 kHz
Velocitat d'escombrat	5000 mm/s
Forma d'escombrat	Espiral/Lineal
Distància de neteja	50x45 mm/30 mm

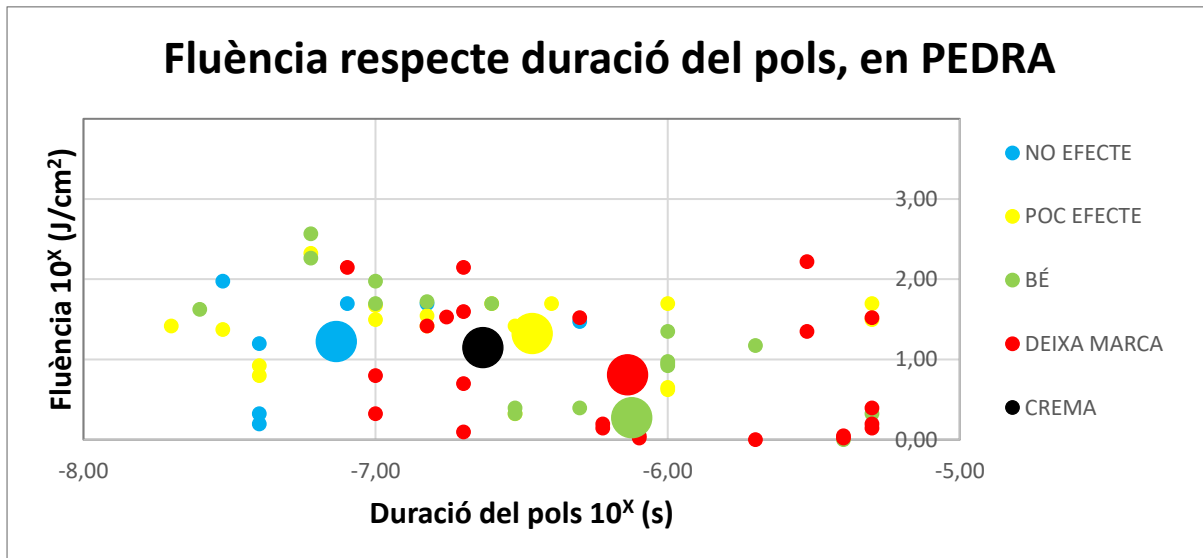
Taula 19. Paràmetres òptims en metall.

S'han fet els mateixos gràfics, Gràfic 5 d'irradiància respecte a la duració del pols i Gràfic 6 de fluència respecte a la duració del pols, sobre la pedra. Com s'ha treballat amb diferents pedres, aquests gràfics genèrics s'han d'avaluar amb més precaució, a causa del fet que canvia molt si la pedra és una calcària, que és més dura, o una sorrenca, que es va trencant amb el mínim contacte. Encara així si podem determinar alguns paràmetres com al tenir la mitjana dels punt tan baix, en ambdós gràfics, és degut a les altes freqüències amb les quals es treballa en quasi totes les pedres.

Com s'observa els punts estan molt dispersos per tot el gràfic, que com s'ha dit abans és normal per tots els tipus de pedra amb els que s'han treballat. Un altre aspecte important que no es pot veure als gràfics és la millora que implica a la neteja, utilitzar diferents formes d'escombrat, com podria ser l'espiral per a poder arribar a la superfície en diferents angles, recomanat en superfícies de la mostra rugoses, en comptes d'utilitzar només el mètode lineal, i també s'ha comprovat que en les pedres sorrenques va bé afegir petites quantitats d'aigua, per humitejar la zona on es vol netejar com es recomanava en algun dels articles. Com les pedres són bastant diferents entre elles els paràmetres s'han dividit en dues taules, la Taula 20 indica els paràmetres per a pedres més resistents, com les calcàries, i els de la Taula 21 conté els paràmetres per les pedres més sorrenques.



Gràfic 5. Gràfica logarítmica de la irradiància respecte la duració del pols sobre pedra. Marcat amb punts més grans les mitjanes dels valors.



Gràfic 6. Gràfica logarítmica de la fluència respecte la duració del pols sobre pedra. Marcat amb punts més grans les mitjanes dels valors.

Pedra més resistent

Paràmetres d'ajust

Potència	90-95 W
Durada del pols	2000-3000 ns
Freqüència	20000-25000 kHz
Velocitat d'escombrat	5000 mm/s
Forma d'escombrat	Lineal
Distància de neteja	30 mm

Taula 20. Paràmetres òptims en pedra resistent.

Pedra sorrenca

Paràmetres d'ajust

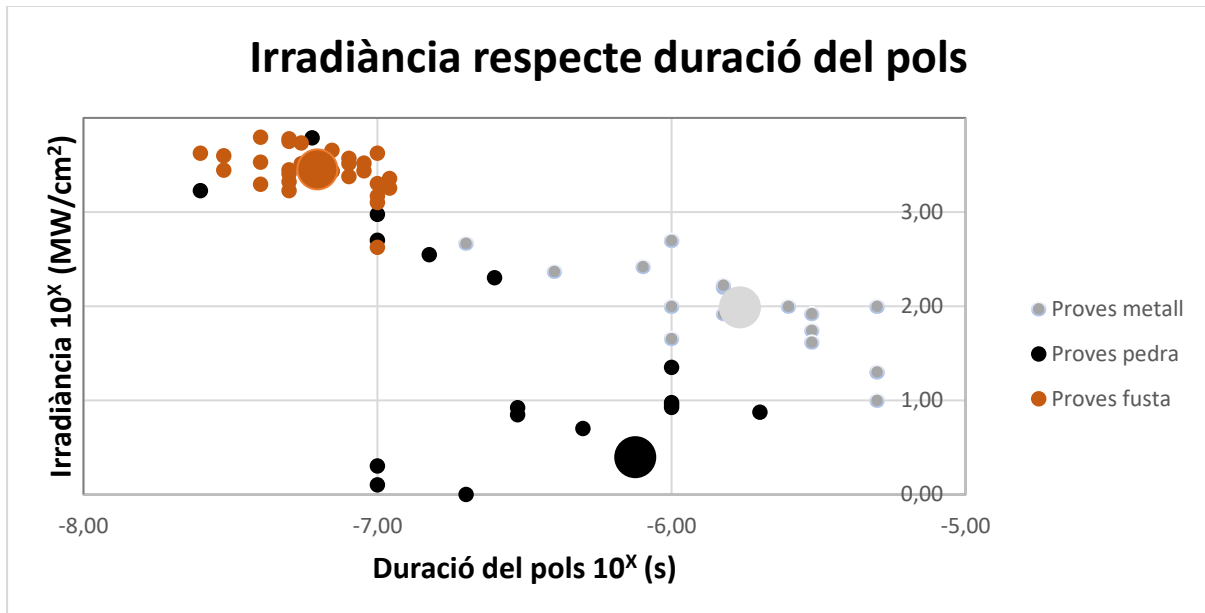
Potència	80-85 W
Durada del pols	100-200 ns
Freqüència	10000-15000 kHz
Velocitat d'escombrat	10000 mm/s
Forma d'escombrat	Espiral
Distància de neteja	50x45 mm

Taula 21. Paràmetres òptims en pedra sorrenca.

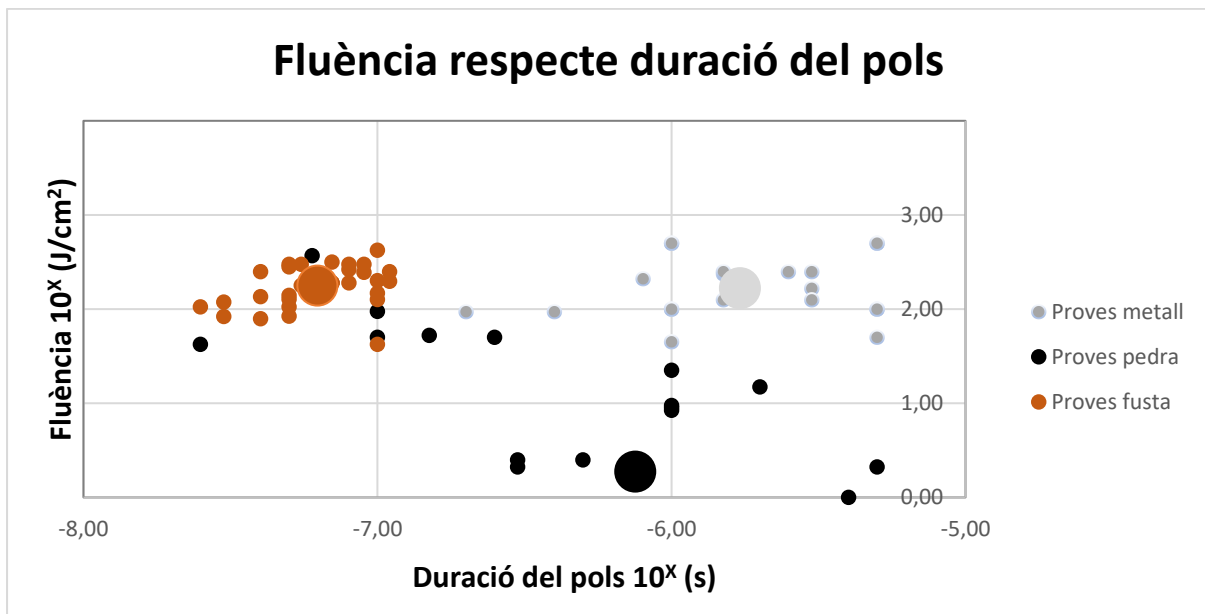
Cal tenir en compte que tots aquests paràmetres que s'han esmentat al llarg d'aquest apartat són els mínims que s'han vist a base d'experimentació per a no afectar visualment a la pedra i demostrant una neteja acceptable.

Finalment, en aquest apartat visual, es van realitzar els dos mateixos gràfics per a cada material, però en aquest cas unint tots els materials i només mostrant els resultats que han estat acceptats pels restauradors. El Gràfic 7 d'irradiància per durada de pols i el Gràfic 8 de fluència per durada de pols

demostren la diferència significativa que existeix entre els tres materials. La fusta com s'ha anat explicant necessita durades de pols molts inferiors per no arribar a cremar, tot el contrari que el metall. Per altra banda, als dos gràfics, s'observa com la pedra no fan falta valors alts de densitat d'energia ni de potència.



Gràfic 7. Gràfica logarítmica de la irradiància respecte la duració del pols. Marcat amb punts més grans les mitjanes dels valors.



Gràfic 8. Gràfica logarítmica de la fluència respecte la duració del pols. Marcat amb punts més grans les mitjanes dels valors.

9.2. Resultats de la caracterització estructural de les pedres tractades amb làser

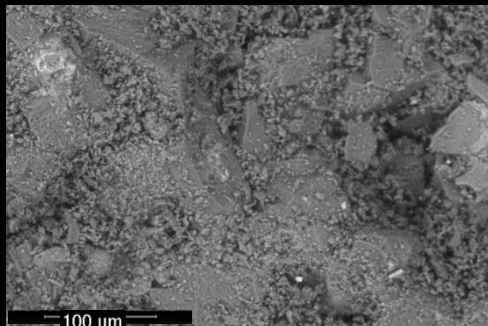
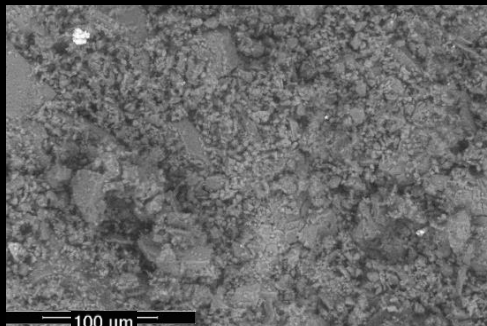
Després d'estudiar el funcionament del làser i saber quins són els paràmetres més òptims possibles per la neteja de cada material era hora de saber si aquesta neteja afecta a la composició i estructura de les pedres. Aquest estudi, només, s'ha fet en pedres, i no en fusta i metalls, ja que, el tema de les pedres és més complex, degut a la pròpia variació de la pedra i la importància de la pedra en la restauració.

Mencionar breument, que també s'ha utilitzat el microscopi òptic, per a observar els canvis microscòpics de la microestructura de la pedra. No s'han observat canvis visibles, encara que en algunes mostres quedaven presents restes de les diferents brutícies que es volien eliminar amb la neteja.

9.2.1. Resultats del microscopi electrònic

Totes les proves que s'han fet amb microscopi electrònic s'ha decidit fer diferents imatges, a diferents augments, una a 500x i dues a 5000x per observar millors les diferències entre les zones de control, les zones amb grafiti i les zones on s'ha aplicat el làser. A part, també s'han realitzat imatges amb detector *BSED* (detector d'electrons retro dispersats o primaris), que detecta les variacions en el nombre atòmic perquè els elements més pesants retrodispersen més electrons i surten més "brillants" a les imatges de microscòpia electrònica, i imatges LFD (dispositiu de flux lateral), que detecta els electrons secundaris els quals són més sensibles a la morfologia la mostra. Les condicions de l'equip ens les que es va treballar van ser un voltatge de 20 kV, una distància de treball de 10 mm, una intensitat del corrent del feix d'electrons de 0,19 nA i una pressió de baix buit.³⁴

Per a comparar les diferents imatges al microscopi s'han realitzat diferents taules. A la Figura 18, la pedra 1 (calcària), observem que, la morfologia no mostra canvis destacables.

PEDRA 1 (calcària)		
Control	Làser	Augments Mode
		500x BSED

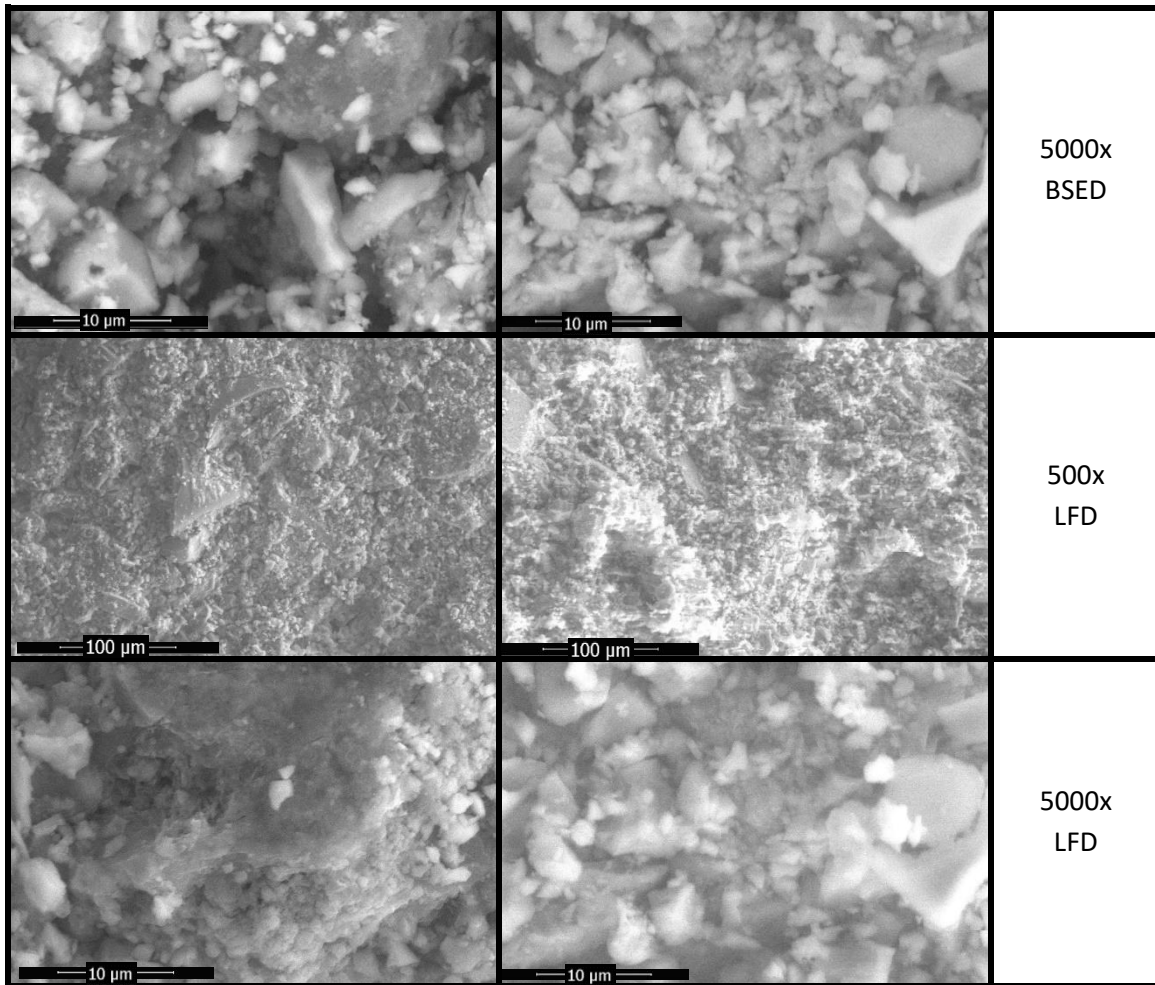
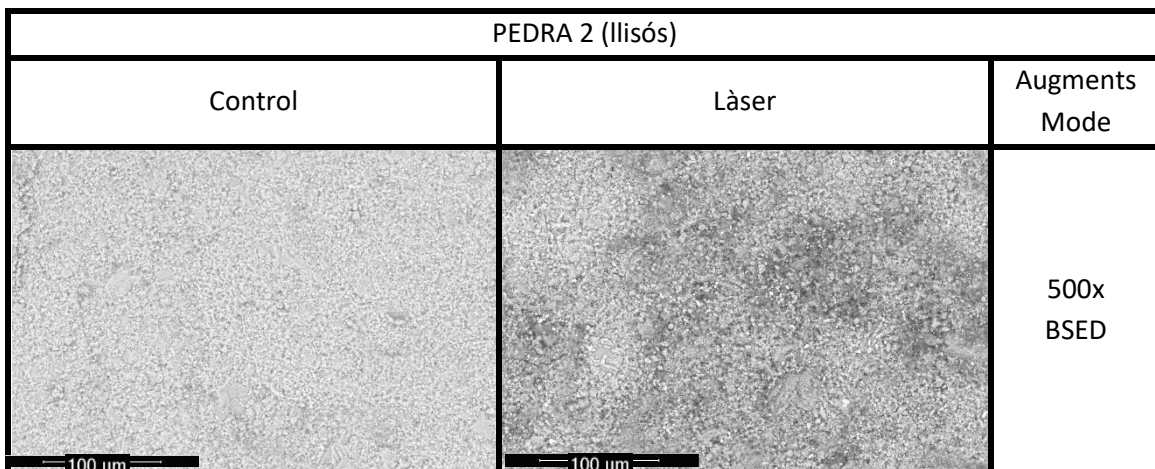


Figura 18. Imatges en microscopi electrònic de la pedra 1 (calcària).

A la Figura 19, de la pedra 2 (llisós), en aplicar el làser la morfologia es manté bastant regular, mentre que en les imatges obtingudes per BSED, relacionades amb la composició, si que apareixen petits punts brillants, indicadors de l'aparició d'algun metall més pesant. Aquest fet segurament es deu a que, encara que visualment semblava net de grafiti, poden quedar restes d'ell.



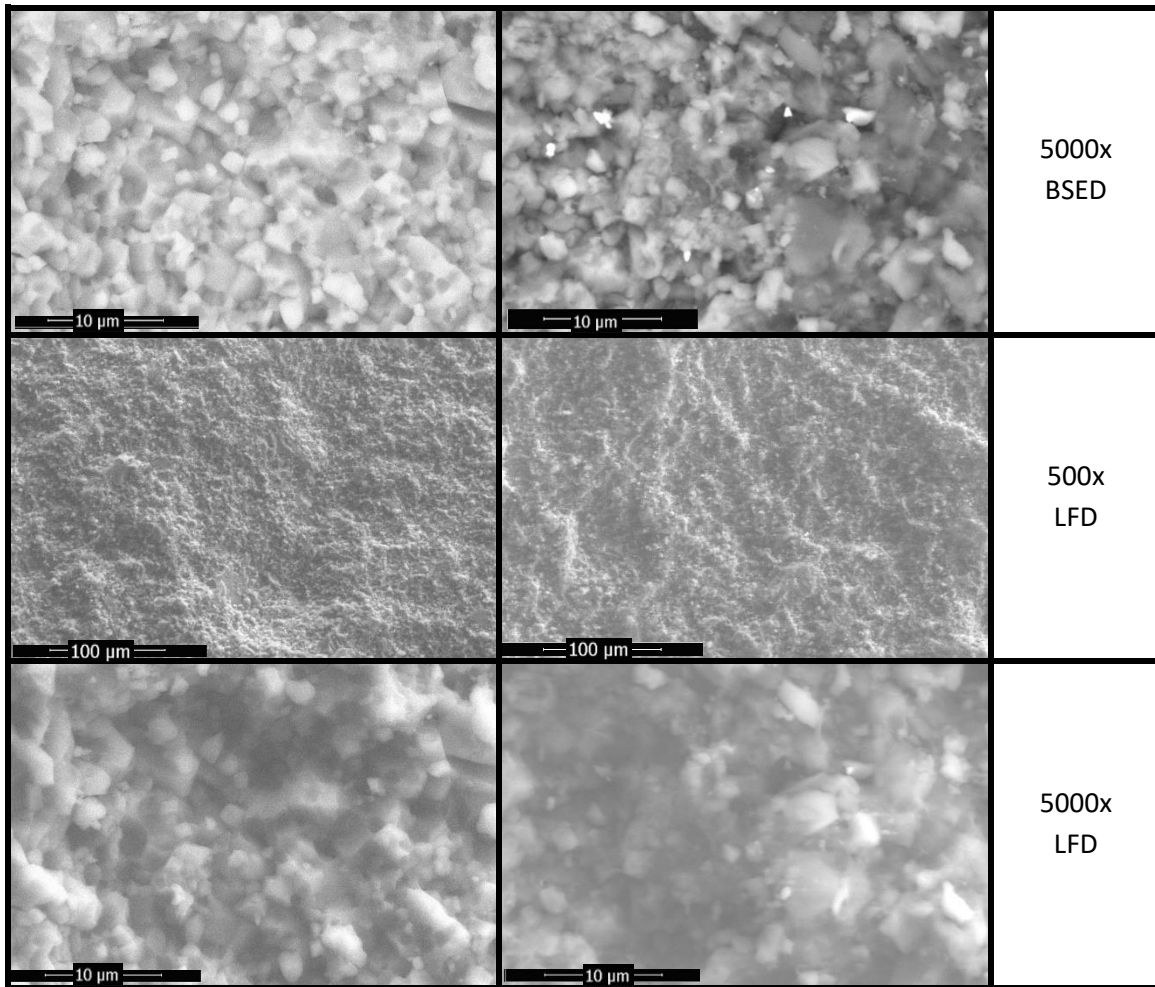
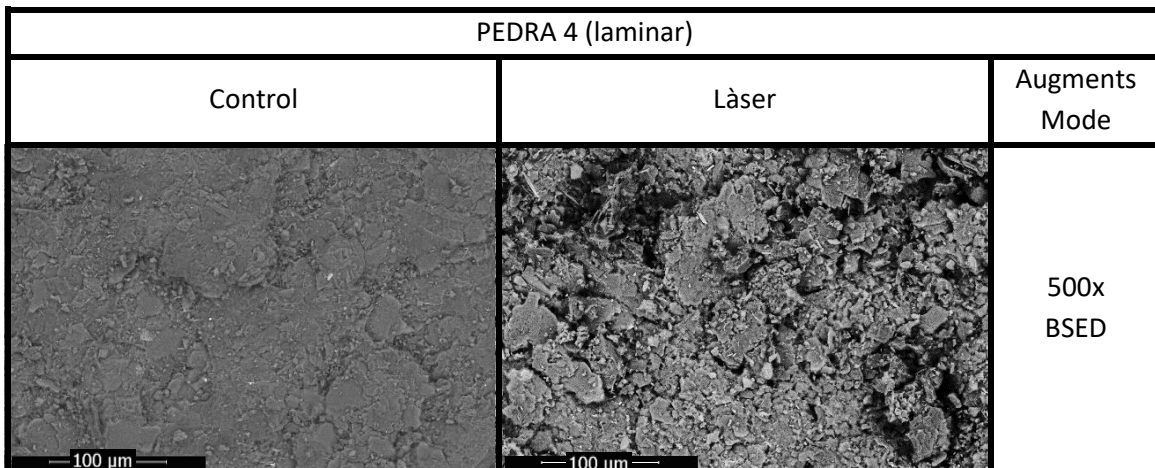


Figura 19. Imatges en microscopi electrònic de la pedra 2 (llisós),

A la pedra 3 (sorrenca) només se li ha fet l'estudi via raigs X, per això no hi ha taula de microscòpia electrònica.

A la Figura 20, de la pedra 4 (laminar), tant en relació a la morfologia, com a la composició, les imatges de la zona de control i les imatges de la zona tractada amb làser són molt semblants entre elles donant evidències de fet que el làser no afecta aquesta pedra laminar.



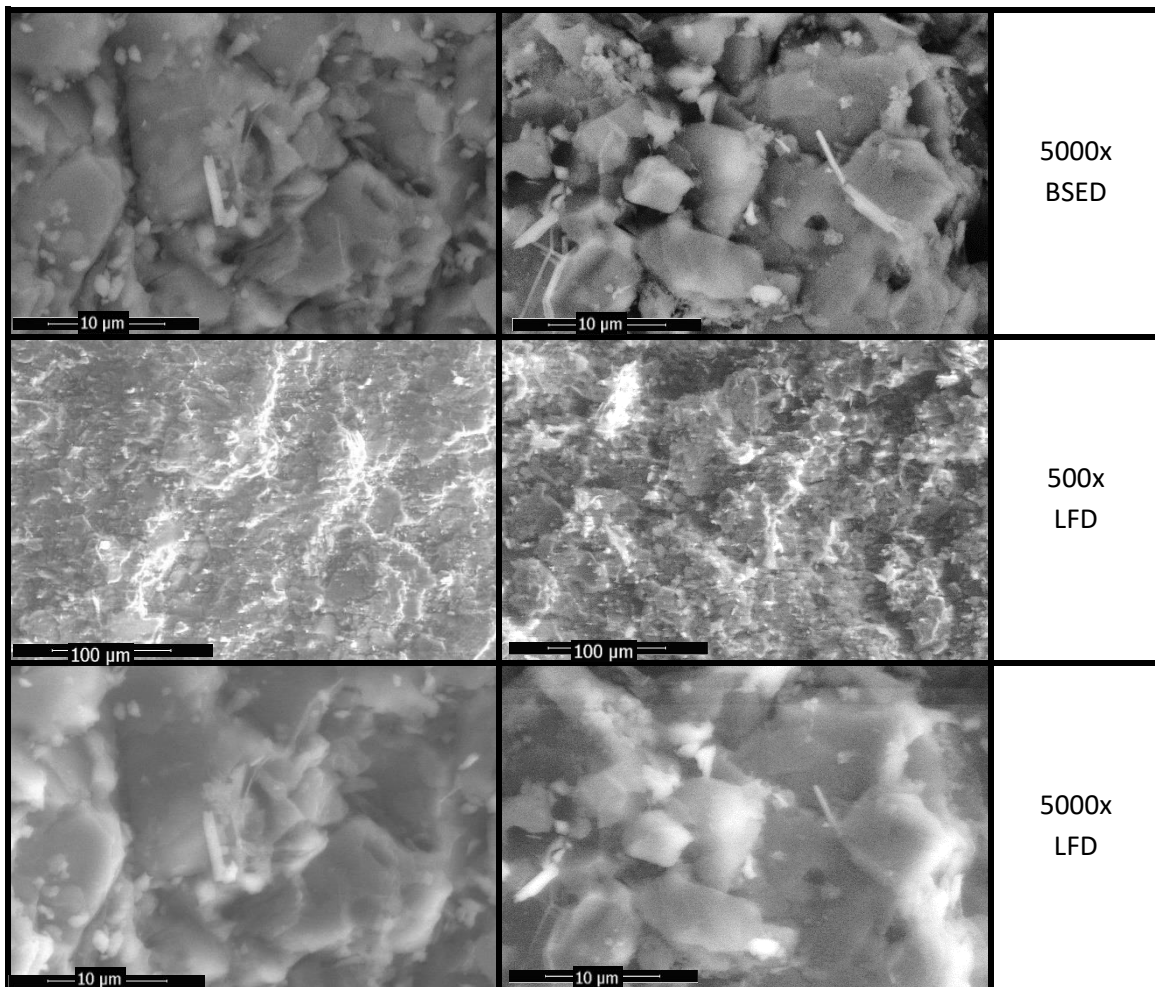
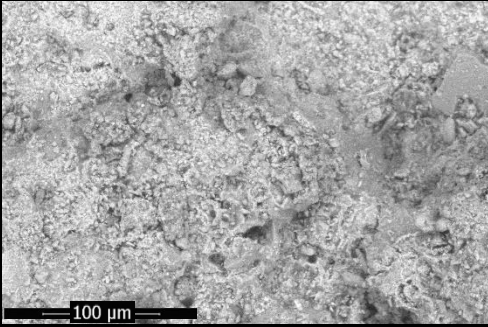
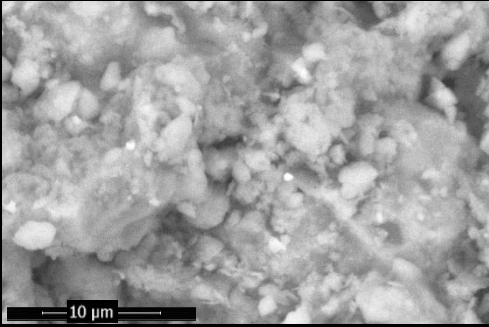
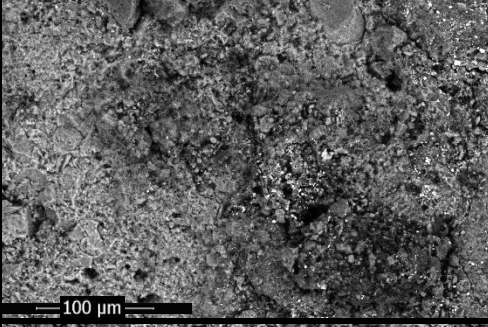
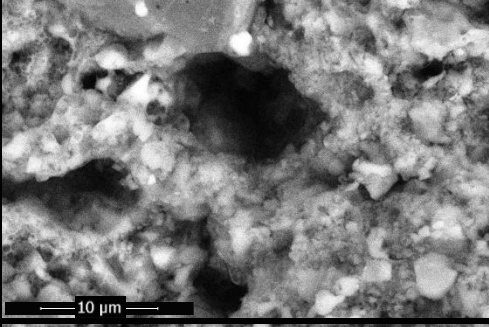
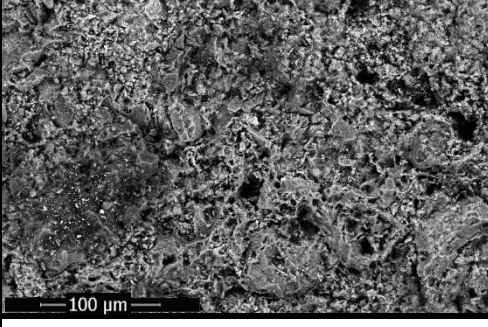
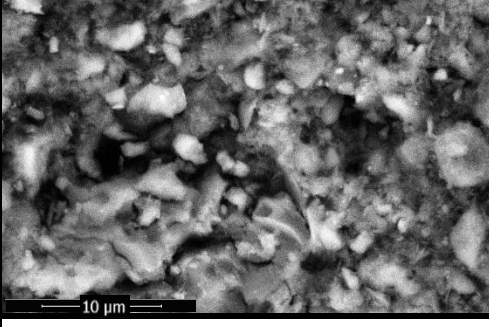
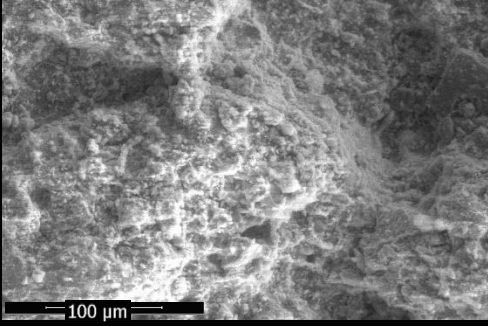
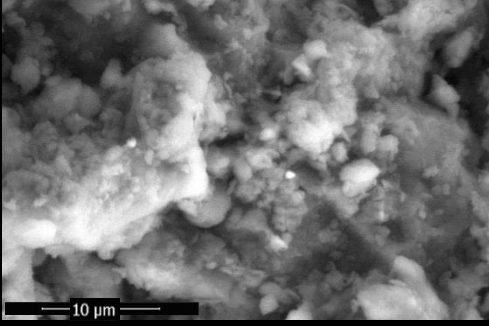


Figura 20. Imatges en microscopi electrònic de la pedra 4 (laminar).

La Figura 21, de la pedra 5 (ceràmica), s'observa a la zona on s'ha aplicat el làser sense arribar a treure tot el grafiti, una gran quantitat de petits puntets d'algun metall pesant, això té sentit, sent aquests metalls del mateix grafiti i confirmant-se perquè aquests punts al control no surten i a la zona trencada apareixen però en molt menor freqüència. Per part de la morfologia es noten molt les petites porositats que presenta aquest tipus de pedra, notant-se molts canvis entre cada zona i no poden deduir exactament si es deu al làser o a la mateixa morfologia de la pedra, ja que al laboratori cada zona que es mirava era diferent.

PEDRA 5 (ceràmica)		
Augments Mode	500x BSED	5000x BSED
Control		
Zona Làser		
Zona Trencada		
Augments Mode	500x LFD	5000x LFD
Control		

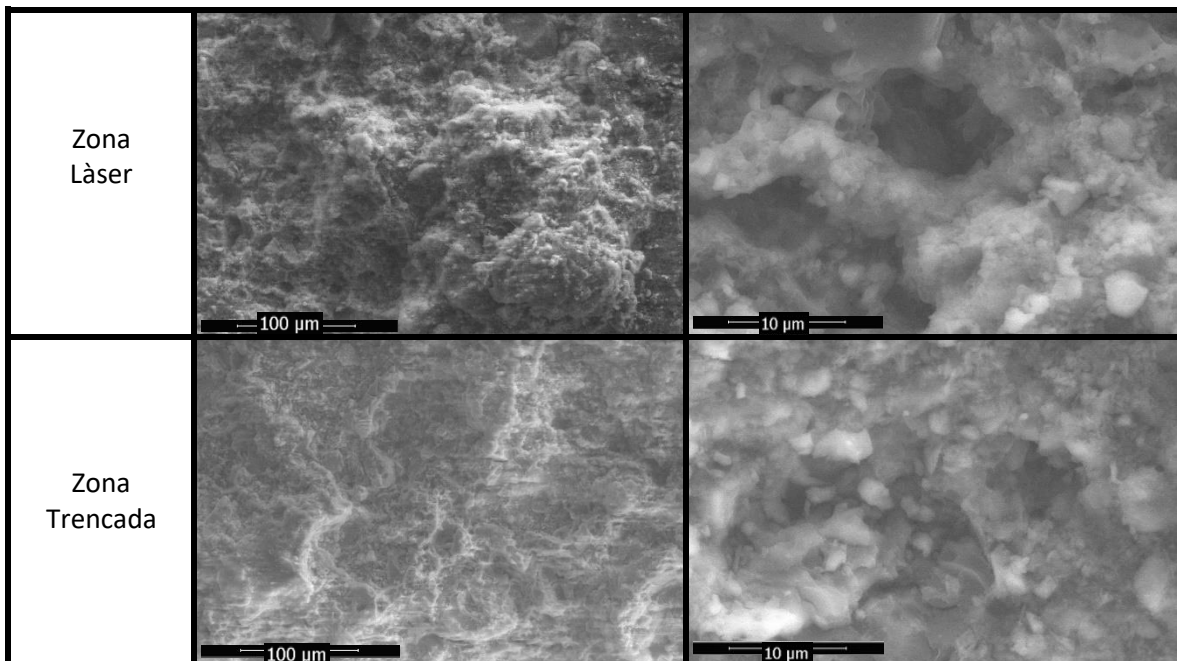
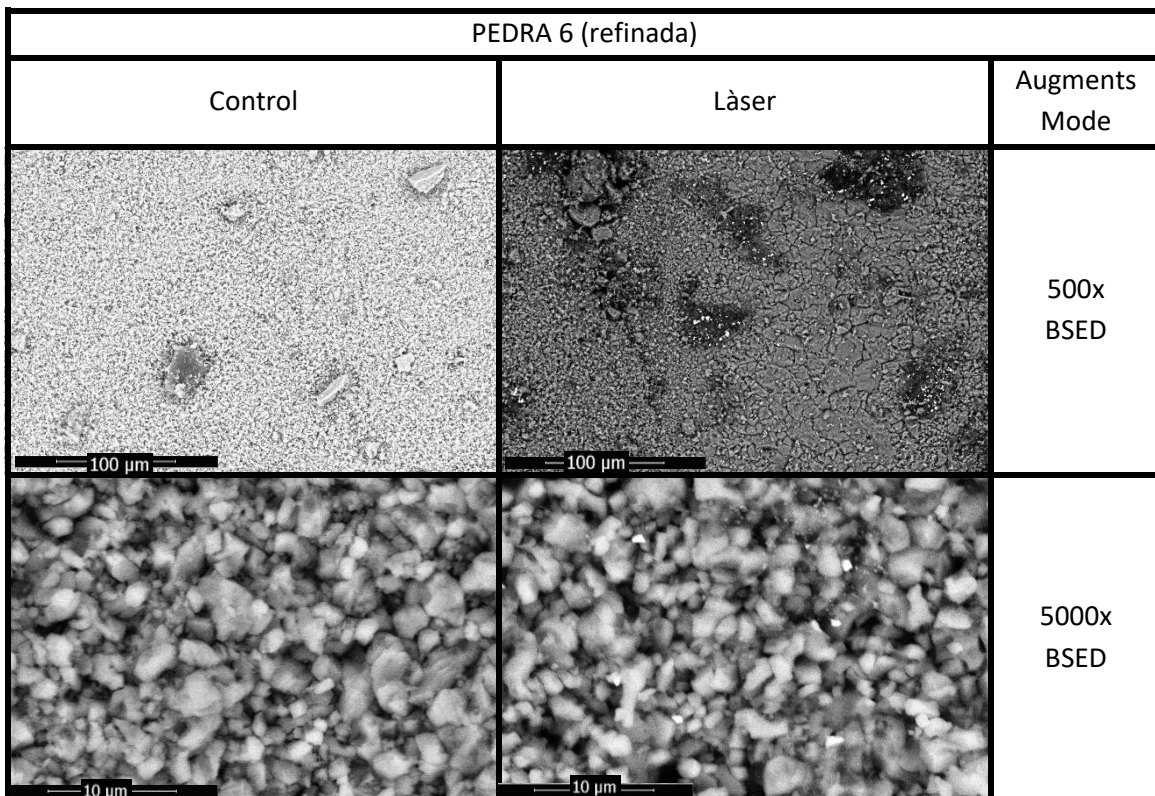


Figura 21. Imatges en microscopi electrònic de la pedra 5 (ceràmica).

La Figura 22, de la pedra 6 (refinada) es pot observar, tant en BSED, com LFD, no s'aprecia cap diferència notable entre les imatges de control amb les que s'ha aplicat el làser. Llavors per aquesta pedra refinada la utilització del làser no afecta la morfologia, ni als elements. Només, com en altres pedres, s'aprecia algun punt brillant d'algun metall pesant, però són molt aïllats aquests punts.



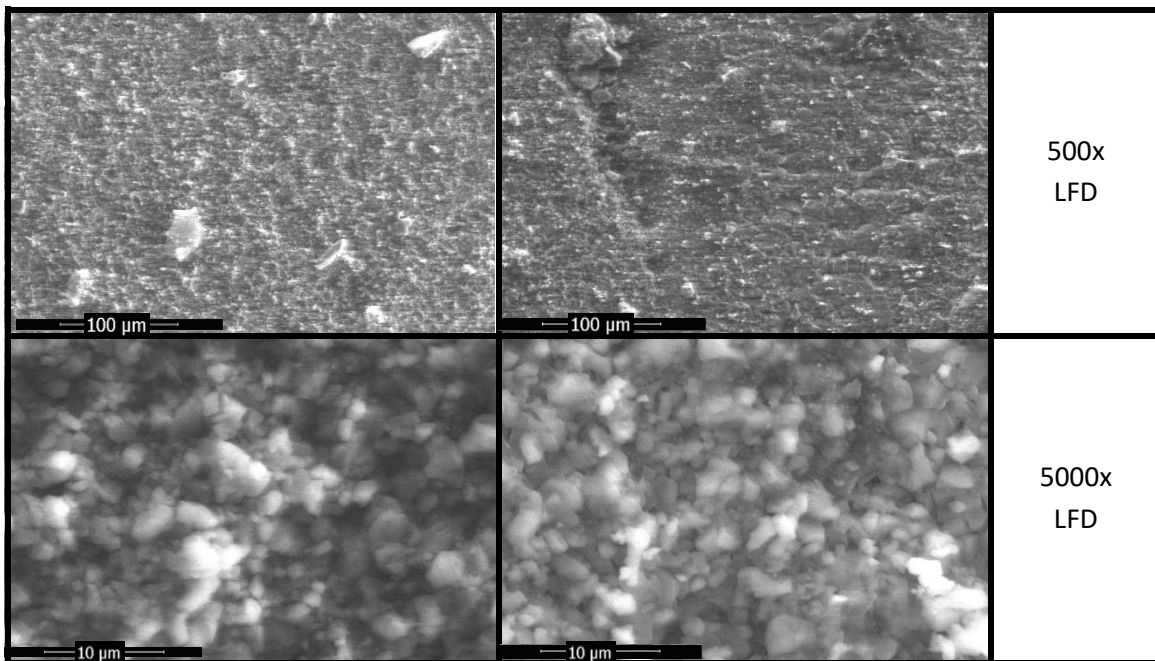


Figura 22. Imatges en microscopi electrònic de la pedra 6 (refinada).

Amb totes les comparatives entre pedres en la zona control i zona on s'ha aplicat el làser, podem dir que l'aplicació del làser no afecta a la superfície de les pedres, exceptuant alguna pedra, com la rajola, al ser molt porosa i bastant més feble a les altres.

Per altra banda, en moltes de les pedres apareixien punts brillants en les imatges obtingudes mitjançant el mode BSED, significat això l'aparició de metalls més pesants que la resta. Per aquesta raó en algunes pedres s'ha fet l'anàlisi químic en aquests punts, i s'ha observat la presència de bari. Això segurament es deu a l'aplicació del grafiti sobre les pedres, per a comprovar-ho s'ha comparat els elements presents a les zones amb grafiti, les zones de control i les zones posteriors a la neteja làser. Amb aquesta comparació s'ha notat com el bari no apareix en totes les pedres, però sempre que apareix és en les zones posteriors a la neteja i en major quantitat, en la zona de grafiti, a part de no aparèixer mai a les zones de control. A la Figura 23 s'aprecia un mapa dels elements en la pedra 4 i es pot observar com els punts brillants contenen de manera concentrada sofre i bari, on segurament provenen del $BaSO_4$.

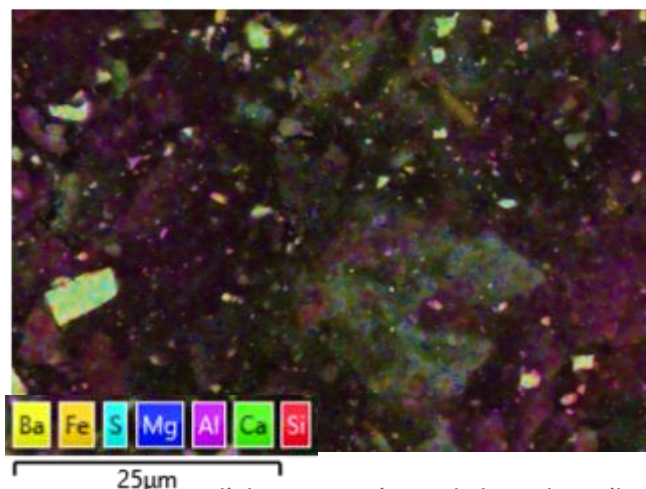


Figura 23. Mapa d'elements químics de la pedra 4 (laminar) amb grafiti.

En últim lloc, gràcies al EDX s'ha fet la Taula 22 amb els elements, i els seus percentatges, de cada pedra. Una dada interessant que s'ha observat, en comparar els elements, és la disminució del % en pes d'alguns elements com el calci, l'oxigen i el carboni i l'augment dels metalls de transició, s'ha deduït que aquest fenomen, pot ser degut al fet que el làser elimina el compost que formen aquests elements, segurament carbonat de calci, i que sobresurtin metalls que al principi estaven situats més a l'interior de les pedres.

EDX	Elements (% en pes)						
	C	O	Ca	Mg	Si	Fe	Al
Pedra 1 (calcària) Control	14,6	52,3	21,5	6,0	2,3	1,9	0,9
Pedra 1 (calcària) Grafiti	20,1	46,2	20,0	5,5	5,6	0,9	0,8
Pedra 1 (calcària) Làser	14,9	52,3	21,5	5,6	1,7	0,7	0,4
Pedra 2 (llisós) Control	13,6	51,0	34,5	0,2	0,2	0,2	0,2
Pedra 2 (llisós) Grafiti	19,3	48,7	35,5	0,7	0,9	0,2	0,3
Pedra 2 (llisós) Làser	19,5	44,5	30,9	1,2	2,3	0,4	0,6
Pedra 4 (laminar) Grafiti	11,4	48,0	5,7	1,8	17,5	2,8	8,4
Pedra 4 (laminar) Làser	8,6	48,2	3,0	1,2	20,4	3,3	10,0
Pedra 5 (ceràmica) Control	9,4	51,1	7,8	1,9	16,8	4,3	5,8
Pedra 5 (ceràmica) Grafiti	17,7	48,6	11,4	1,3	11,7	2,1	3,4
Pedra 5 (ceràmica) Làser	12,1	48,1	9,9	2,0	16,0	3,9	5,3
Pedra 6 (refinada) Control	12,6	47,8	39,0	0,2	0,2	x	0,2
Pedra 6 (refinada) Grafiti	17,3	45,3	34,5	0,4	0,8	0,3	0,5
Pedra 6 (refinada) Làser	15,2	48,0	32,1	x	1,8	0,6	1,0

Taula 22. Resultats de microscopi electrònic EDX, amb els elements (% en pes).

9.2.1. Resultats de la difracció de raigs X

Després de tenir els resultats del microscopi electrònic, sobre les mateixes mostres, també, es va realitzar la difracció de raigs X. En aquest cas s'ha buscat saber la composició de les pedres, a l'hora de veure sí aquesta composició és afectada per l'equip làser. Aquesta tècnica ens ha permès saber de manera semiquantitativa els percentatges de la composició de les diferents pedres, això vol dir que no tenim la certesa de saber la quantitat de cada component, a part d'aparèixer pics que no s'han pogut assignar. Un altra cosa a tenir en compte a l'hora de valorar els resultats és que, només, s'obté els percentatges de la fase cristal·lina, ja que la fase amorfa no la podem quantificar.

Per a començar, a la pedra 1 (calcària), s'han fet els espectres de les diferents zones, control (Figura 24), grafiti (Figura 25) i làser (Figura 26). Observant aquests espectres tenim alguns pics que no s'han arribat a identificar, que són els marcats a les mateixes figures. A la zona làser no apareix el quarz, però és extremadament resistent a temperatures altes, per tant, una suposició seria que el quarz està aglomerat a la superfície de la pedra i el làser el que provoca és el salt d'aquestes aglomeracions de quarz. També a la zona amb grafiti apareix un nou compost, la kalsilita, com hi ha bastant soroll de fons podem pensar que als altres espectres també és present, però no s'aprecia.

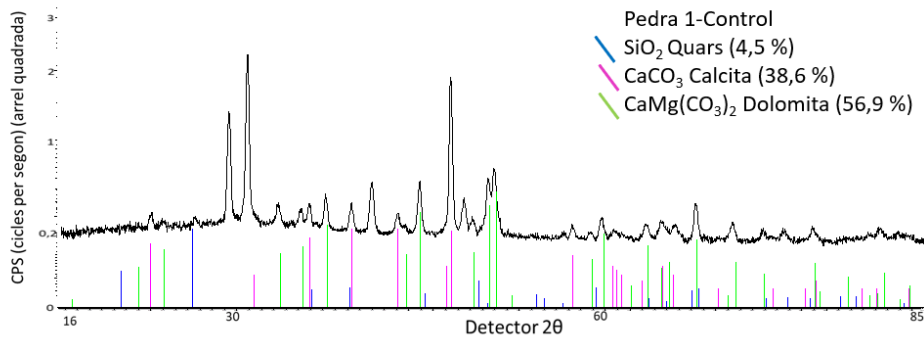


Figura 24. Espectre difracció raigs X de la pedra 1 (calcària), zona de control.

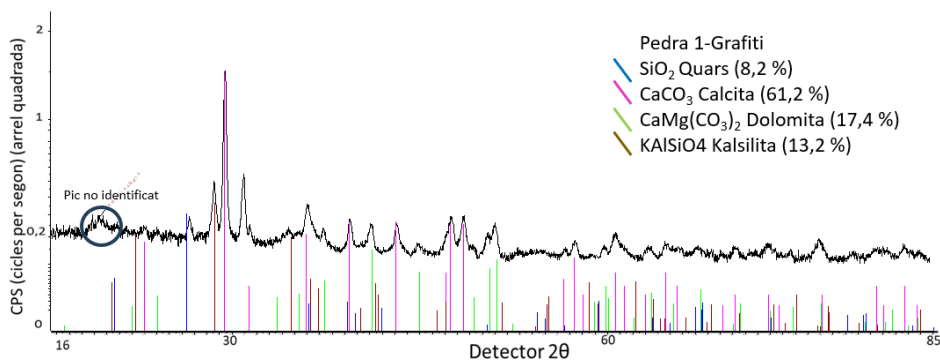


Figura 25. Espectre difracció raigs X de la pedra 1 (calcària), zona amb grafiti.

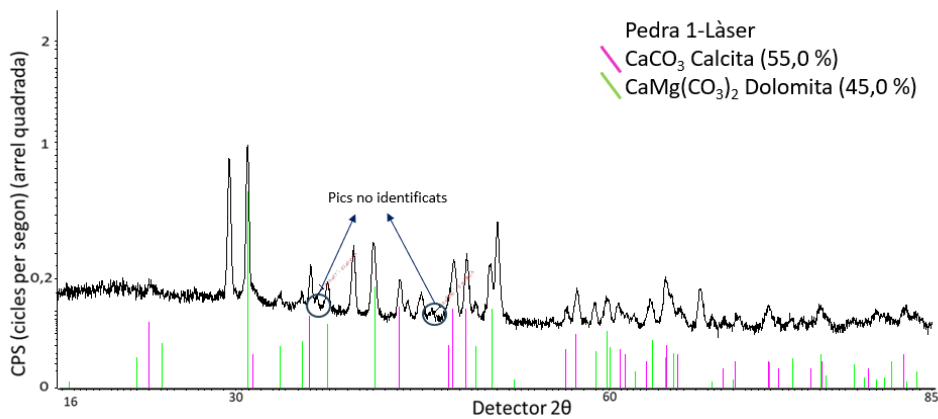


Figura 26. Espectre difracció raigs X de la pedra 1 (calcària), zona làser.

Per altra banda, també s'han comparat els espectres de la zona de control amb la zona en què s'ha fet servir l'equip làser, com es veu a la Figura 27, els pics coincideixen. En tenir bastant soroll de fons, existeixen pics més petits que no podem assegurar que estiguin als dos espectres.

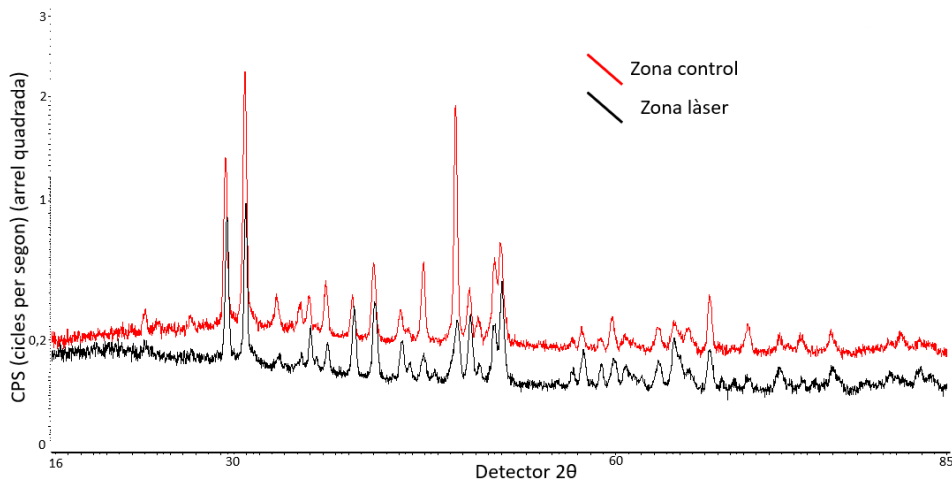


Figura 27. Comparació dels espectres de la zona de control amb la zona làser de la pedra 1 (calcària).

A la següent pedra, la pedra 2 (llisós), també es van realitzar els 3 espectres, corresponents a la zona de control, de grafiti i làser. En aquest cas dels 3 espectres només s'observa la calcita, això té sentit pel fet que la pedra de llisós és una pedra calcària molt uniforme. A la Figura 28 s'observa molt bé com els dos espectres, el de la zona làser i la zona de control. També, amb aquesta comparació es veuen els pics més estrets en l'espectre de la zona làser, això segurament és a causa de la temperatura que proporciona el làser en fer la neteja, provocant un augment de mida dels grànuls de pedra i, per tant, augmentant la cristal·linitat de la pedra, recordar que la difracció de raigs X detecta la fase cristal·lina i no l'amorfa.

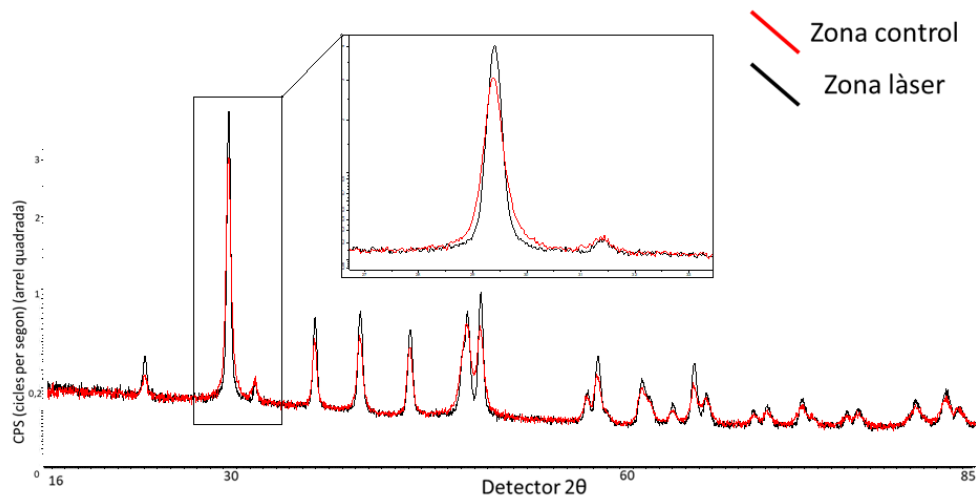


Figura 28. Comparació dels espectres de la zona de control amb la zona làser de la pedra 2 (llisós).

A la pedra 3 (sorrenca), cal recordar que aquesta pedra no es va fer l'anàlisi amb microscopi electrònic i només consta de dues zones, la zona amb grafiti i la zona làser i, per tant, només els seus espectres corresponents (Figura 29) i (Figura 30), respectivament. Als espectres, semblant a la pedra 1, s'observa una disminució de la concentració de quars, a la pedra 1 hi havia poc quars al control i no s'apreciava a la zona làser. Com s'havia mencionat abans, això segurament es deu a la forma en com està disposat a la superfície el quars i que el làser actui com a extractor d'aquestes aglomeracions de quars que estan a sobre la pedra.

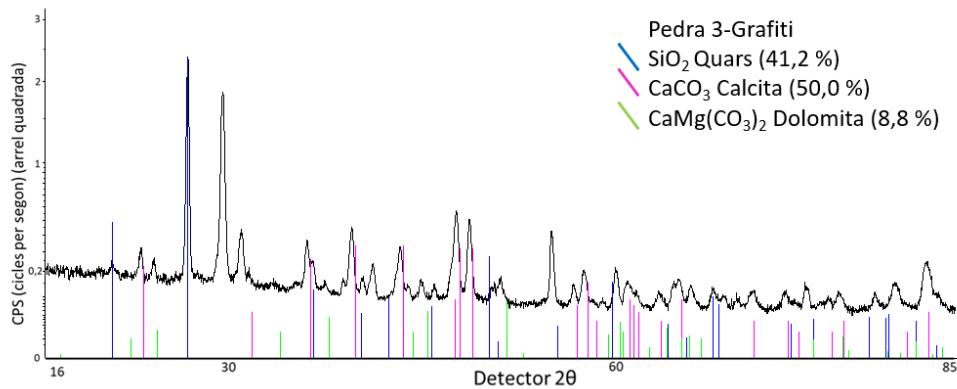


Figura 29. Espectre difracció raigs X de la pedra 3 (sorrenca), zona amb grafiti.

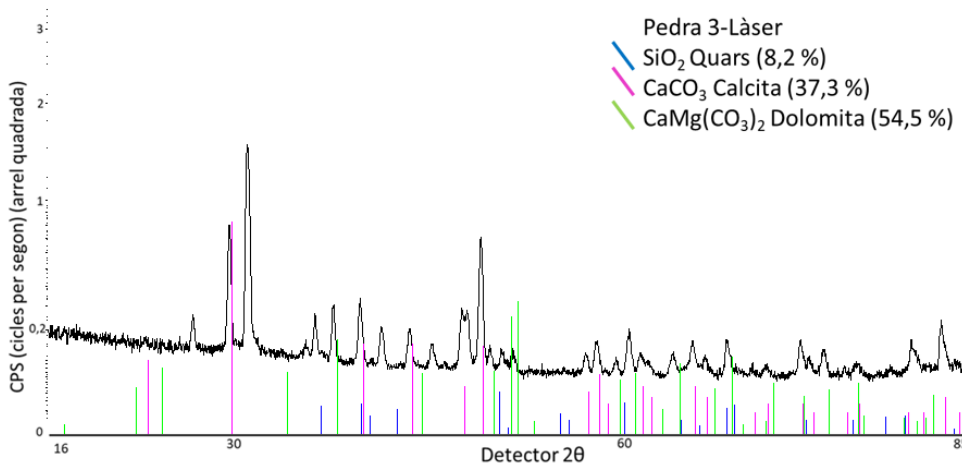


Figura 30. Espectre difracció raigs X de la pedra 3 (sorrenca), zona làser.

Al comparar els dos espectres a la s'observa encara millor, que els pics són els mateixos, però les seves intensitats varien bastant.

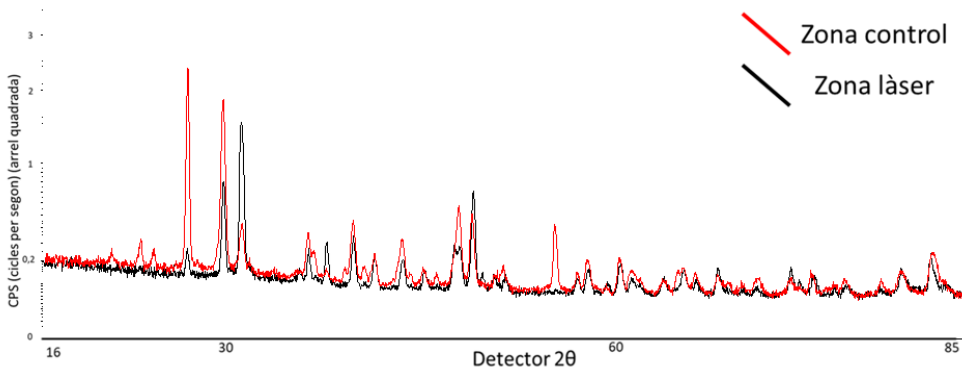


Figura 31. Comparació dels espectres de la zona de control amb la zona làser de la pedra 3 (sorrenca).

A la pedra 4 (laminar), s'han realitzat els 3 espectres, control, grafiti i làser, sense cap diferència entre ells, per això només es mostra la Figura 32, pel que fa a la composició. L'única novetat, respecte a les altres pedres, és l'aparició de microclina, una classe de feldespat, i la dolomita que en aquesta pedra és més present i amb una composició majoritària de magnesi.

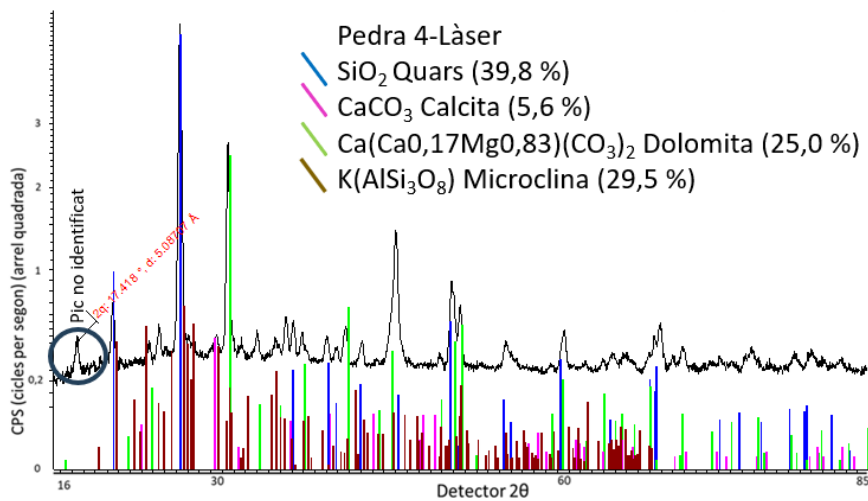


Figura 32. Espectre difracció raigs X de la pedra 4 (laminar), zona làser.

Al comparar els espectres de la zona làser i la zona de control de la pedra 4 (laminar) en la Figura 33 s'observa un pic a l'angle $2\theta = 17$, que no s'ha pogut identificar i només apareix a l'espectre de la zona làser.

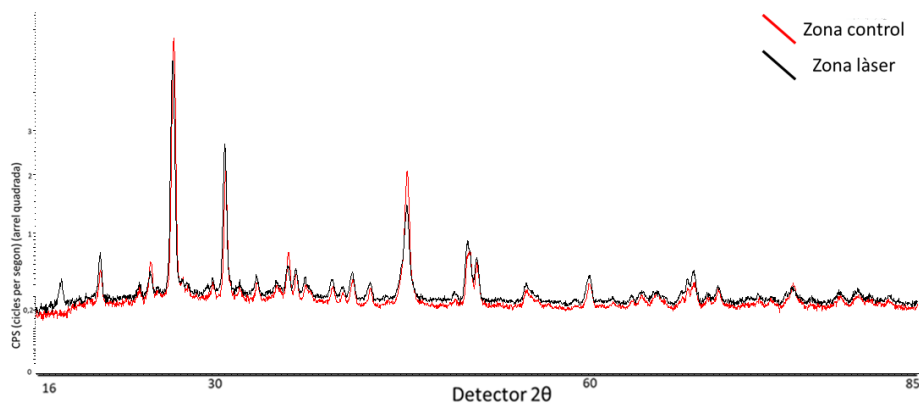


Figura 33. Comparació dels espectres de la zona de control amb la zona làser de la pedra 4 (laminar).

A la pedra 5 (ceràmica), al ser una pedra artificial, una gran quantitat està en fase amorfa i no en fase cristal·lina, provocant que a la difracció de raigs X no es vegi molt bé, amb molt de soroll i no poden identificar tots els compostos correctament. Així i tot, a l'espectre de la zona de control Figura 34, apareix un nou feldespat, la labrodita, a part del quars. Mentre que als espectres de la zona làser, tant la part trencada, com la que encara queda grafiti, apareix calcita i dolomita, com es veu a la Figura 35 de la part trencada. S'ha arribat a la conclusió que aquests materials han sortit a aquests espectres perquè el làser, a través d'un augment de temperatura a cristal·litzat aquests materials que segurament estaven en fase amorfa.

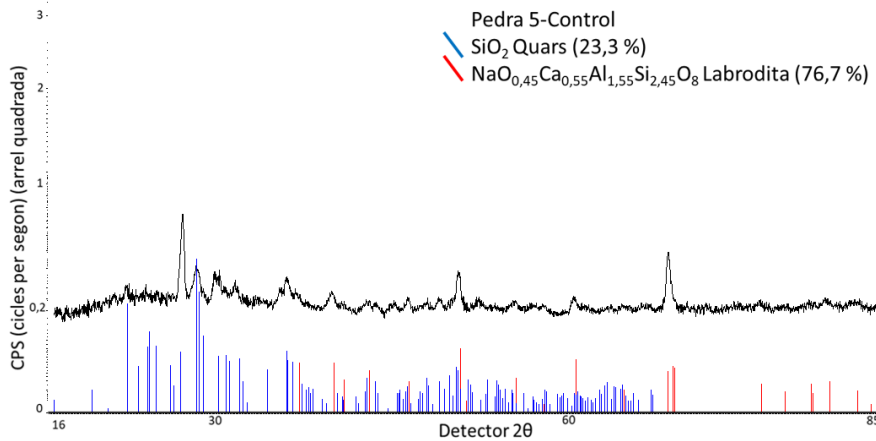


Figura 34. Espectre difracció raigs X de la pedra 5 (ceràmica), zona de control.

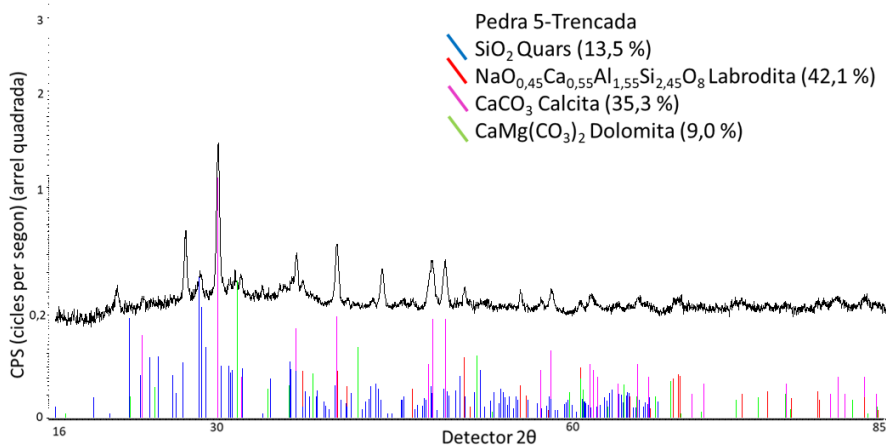


Figura 35. Espectre difracció raigs X de la pedra 5 (ceràmica), zona trencada.

L'última pedra analitzada amb difracció de raigs X és la pedra 6 (refinada), que igual que la pedra 2 (Il·lís), només presenta calcita a la seva composició. A la (Figura 36) s'observa com els dos espectres, el de la zona de control i el de la zona làser, són quasi idèntics, només un petit pic a l'angle $2\theta = 54$, que surt a l'espectre de la zona làser i no s'ha pogut identificar.

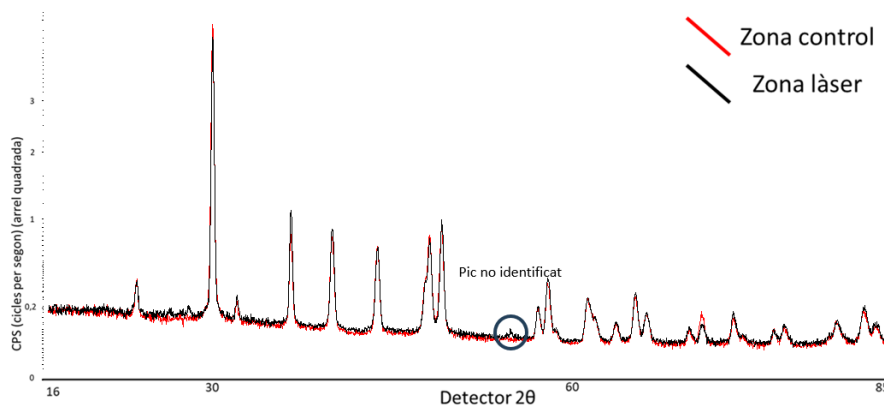


Figura 36. Comparació dels espectres de la zona de control amb la zona làser de la pedra 6 (refinada).

10. Conclusions

Com s'ha mencionat al principi del treball l'objectiu era, en primer lloc, realitzar la parametrització de l'equip làser per aconseguir eliminar diferents brutícies o materials que estiguin dipositats sobre materials utilitzats en restauració com són la pedra, la fusta i el metall.

Alhora es volia veure la mateixa afectació d'utilitzar aquest equip làser sobre els mateixos materials de restauració, principalment la pedra, observant si la composició i/o l'estructura variava després d'aplicar el làser.

Es pot assegurar que aquests dos objectius, pel que fa a l'objectiu de parametritzar l'equip; s'ha complert trobant paràmetres òptims per als materials amb els quals s'ha treballat i les diferents brutícies de les quals s'ha disposat. Clarament, existeixen molts materials més amb els que es pot experimentar, a l'igual, que moltes més brutícies, però amb els recursos que he tingut durant aquesta estada a l'empresa no s'ha pogut ampliar encara més. Per altra banda, en l'objectiu de veure l'afectació del làser sobre els materials, gràcies a les proves fetes al laboratori es pot dir amb bastant certesa que l'equip làser utilitzat pot eliminar brutícies sense arribar a afectar a la composició de manera significativa, exceptuant la ceràmica.

Altres aspectes positius de la realització d'aquest treball ha estat l'experiència de treballar en obres de restauració reals, de forma satisfactòria i poder visitar-les, com és el cas dels pavellons Güell o el campanar de Valls.

Per altra banda, com he mencionat abans, es poden arribar a fer moltes més proves, en altres materials, i expandir, encara més, aquest estudi. Pel que fa a expandir l'estudi respecte a les mostres, existeixen infinitat de classes de pedres, amb les que es pot experimentar, amb diferents composicions i estructures, a l'hora d'expandir-se en els materials de fusta i metall, que en aquest treball tampoc s'ha aprofundit en excés.

Altres coses, que per falta de temps, no s'han arribat a fer és més proves i més precises al laboratori, podent fer estudis de RAMAN, per saber-ne més de les composicions orgàniques, colorimetria, per a saber com afecta el làser al color del material, o estudis de la porositat. A part, de millorar resultats en les proves ja realitzades, com la difracció de raigs X, mesurant de forma més exacta la composició rasant la superfície de les mostres i, així, mesurar en forma de pols en compte de mostres senceres.

En general, aquest TFG ha complert les expectatives que presentava quan es va començar i presenta la possibilitat d'estudis futurs relacionats amb tota aquesta temàtica del làser, tant utilitzant-lo en restauració, com estudiant com afecta a tota mena de materials.

11. Bibliografia

1. *Nueva máquina de limpieza láser pulsada de fibra de estilo industrial de 100 W para fabricantes y proveedores de madera China - Precio bajo y barato - MRJ-Laser.* Marcador láser de línea de flujo, marcador de fibra integrado, marcador de fibra cerrado, fabricantes y proveedores de marcadores de Co2 de mesa China - Tecnología MRJ-Laser, s. f. <https://www.mrjlaser.com/laser-cleaning-machine/pulsed-laser/pulsed-laser-cleaning-machine-for-wood.html> (accessed 15/05/2024).
2. *¿Cómo funciona un láser? Lo explicamos de forma sencilla - ferrosplanes.* ferrosplanes, s. f. <https://ferrosplanes.com/como-funciona-un-laser/> (accessed 18/05/2024).
3. *Light science for kids - A simple introduction to optics.* Explain that Stuff, s. f. <https://www.explainthatstuff.com/light.html#howatomsmakelight> (accessed 18/05/2024).
4. Maisterrena Epstein, R. J. CARACTERIZACIÓN DE LA ABLACIÓN LÁSER EN METALES Y EN PMMA CON PULSOS CORTOS (ns) Y ULTRA CORTOS (fs). Tesis doctoral, CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA Y DE ESTUDIOS SUPERIORES DE ENSENADA, Ensenada, Baja California, México, 2006.
5. Apunts de l'assignatura de Física Forense del Màster Universitari de Genètica, Física i Química Forense de la Universitat Rovira i Virgili, M.C. Pujol, curs 2022-23.
6. *Técnicas de microscopía para caracterización de metales.* INFINITIA Industrial Consulting, s. f. <https://www.infinitiaresearch.com/noticias/tecnicas-de-microscopia-para-caracterizacion-de-materiales/> (accessed 29/05/2024).
7. Galceran, M. M. Synthesis and characterization of optical nanocrystals and nanostructures. An approach to transparent laser nanoceramics. Doctoral thesis, Universitat Rovira i Virgili, 2010. <http://hdl.handle.net/10803/9103> (accessed 29/05/2024).
8. *El microscopio electrónico - Mundo Microscopio.* Mundo Microscopio, s. f. <https://www.mundomicroscopio.com/microscopio-electronico/> (accessed 29/05/2024).
9. *Microscopía. MEDICINA,* s. f. https://www.medic.ula.ve/histologia/anexos/microscopweb/MONOWEB/capitulo5_3.htm (accessed 29/05/2024).
10. s. f. <https://www.inecol.mx/inecol/index.php/es/2013-06-05-10-34-10/17-ciencia-hoy/723-microscopia-electronica-de-barrido-y-microanalisis-de-elementos-del-cluster-cientifico-y-tecnologico-> (accessed 30/05/2024).
11. Apunts Difracción de rayos X. Introducción. Universidad Politécnica de Cartagena.
12. *La espectroscopía de rayos-X.* La Mecánica Cuántica, s. f. <https://la-mecanica-cuantica.blogspot.com/2009/08/la-espectroscopia-de-rayos-x.html> (accessed 11/06/2024).
13. Annex IV. *Difracció de raigs X - Issuu.* Issuu, s. f. <https://issuu.com/universitatjaumei/docs/sapientia181/s/14575468> (accessed 30/05/2024).
14. Wiedemann, G.; Schulz, M.; Hauptmann, J.; Kusch, H.-G.; Müller, S.; Panzner, M.; Wust, H. Laser cleaning applied in the restoration of a medieval wooden panel chamber at Pirna. *J. Cult. Herit.* 2000, 1, S247—S258. DOI: 10.1016/s1296-2074(00)00133-3
15. Narayanan, V.; Singh, R. K.; Marla, D. Laser cleaning for rust removal on mild steel: An experimental study on surface characteristics. *MATEC Web Conf.* 2018, 221, 01007. DOI: 10.1051/mateconf/201822101007

16. He, Y.; Cai, X.; Ye, J. Research on pulse laser cleaning and rust removal technology in power systems. *AIP Adv.* **2023**, *13* (9). DOI: 10.1063/5.0155263
17. Fortes Román, F. J.; Cabalín Robles, L. M.; Laserna Vázquez, J. J. Aplicaciones de las técnicas láser en análisis y conservación del patrimonio. *Rev. PH* **2010**, *74*. DOI: 10.33349/2010.74.2964
18. Zhu, G.; Xu, Z.; Jin, Y.; Chen, X.; Yang, L.; Xu, J.; Shan, D.; Chen, Y.; Guo, B. Mechanism and application of laser cleaning: A review. *Opt. Lasers Eng.* **2022**, *157*, 107130. DOI: 10.1016/j.optlaseng.2022.107130
19. Pozo-Antonio, S.; Antonio Fontán, N. Aplicación de un láser Nd:YAG para retirar grafiti de la caliza Lioz: influencia de los parámetros láser (longitud de onda, fluencia y número de pulsos) y la composición del grafiti. *Cad. Lab. Xeoloxico Laxe. Rev. Xeoloxía Galega Hercinico Penins.* **2021**, *43*, 17–40. DOI: 10.17979/cadlaxe.2021.43.0.8751
20. Esbert, R. M.; Grossi, C. M.; Rojo, A.; Alonso, F. J.; Montoto, M.; Ordaz, J.; Pérez de Andrés, M. C.; Escudero, C.; Barrera, M.; Sebastián, E.; et al. Application limits of Q-switched Nd:YAG laser irradiation for stone cleaning based on colour measurements. *J. Cult. Herit.* **2003**, *4*, 50–55. DOI: 10.1016/s1296-2074(02)01227-x
21. Cooper, M. I.; Emmony, D. C.; Larson, H. The Use of Laser Energy to Clean Polluted Stone Sculpture. *J. Photogr. Sci.* **1992**, *40* (2), 55–57. DOI: 10.1080/00223638.1992.11737168
22. Equipo editorial, Etecé. Madera: composición, estructura, usos y características. Enciclopedia Humanidades, 6 de octubre de 2018. <https://humanidades.com/madera/> (accessed 04/06/2024).
23. Los 5 metales más usados en la construcción | Alsimet. Alsimet | Comercialización de metales férricos y no férricos, corte a medida y acabados., s. f. <http://alsimet.es/es/noticias/los-5-metales-mas-usados-en-la-construccion> (accessed 04/06/2024).
24. Lumaquela. quimica.es – el portal informativo químico, desde el laboratorio hasta los procesos, s. f. <https://www.quimica.es/enciclopedia/Lumaquela.html> (accessed 04/06/2024).
25. Calcita. quimica.es – el portal informativo químico, desde el laboratorio hasta los procesos, s. f. <https://www.quimica.es/enciclopedia/Calcita.html> (accessed 04/06/2024).
26. Alfonso, P.; Parcedisa, D.; Mata-Perelló, J. M.; Monterde, E.; Daura, J. CARACTERIZACIÓN DE LA PEDRA DE LA FLORESTA Y SU INTERÉS PATRIMONIAL. *Vis. Multidiscip. Del Patrim. Geol. Min. Cuad. Del Museo Geomin.*, 2010, (12).
27. UB - Universitat de Barcelona, s. f. https://www.ub.edu/entornsweb/geoflaix/documents/modul2/m2_07_calcaria.pdf (accessed 05/06/2024).
28. Pedra de montjuic - Facultat de Ciències de la Terra - Universitat de Barcelona. UB - Universitat de Barcelona, s. f. <https://www.ub.edu/portal/web/ciencias-terra/pedra-de-montjuic> (accessed 05/06/2024).
29. *PINTYPLUS TECH BLANCO RADIADOR RAL9010*; Novasol spray, S.A.: Tarragona, 2013.
30. *PINTYPLUS BASIC AZUL CLARO B119*; Novasol Spray, S.A.: Tarragona, 2021.
31. *PINTYPLUS BASIC YELLOW B190*; Novasol Spray, S.A.: Tarragona, 2018.
32. *FLY COLOR HIGH GLOSS RAL 9005 BLACK 400 ML*; Novasol Spray, S.A.: Tarragona, 2014.
33. *Pinturas Jet | Pinturas y recurbrimientos industriales orientado a diversos sectores como: marino, petrolero, energético, minero, industrial, s. f.*

<https://www.pinturasjet.com/novedades/pintura-alquidica-para-que-sirve-usos> (accessed 05/06/2024).

34. *Microscopía electrónica de barrido (SEM), ¿para qué me sirve? - ATRIA Innovation. ATRIA Innovation, s. f. <https://atriainnovation.com/blog/microscopia-electronica-de-barrido-sem-utilidades/> (accessed el 06/06/2024).*