

ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL

FACULTAD DE CIENCIAS

ESTUDIO DE PARÁMETROS FÍSICOS IMPORTANTES EN LOS PROCESOS DE LIMPIEZA DE OBJETOS DE VIDRIO CON LÁSER CON APLICACIÓN A OBJETOS PATRIMONIALES.

PROYECTO DE TITULACIÓN PREVIO A LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO DE FÍSICO

JOSUÉ DAVID VALLEJO RUEDA

jdvrx@yahoo.es

Director: Dr. César Costa Vera, Ph.D.

cesar.costa@epn.edu.ec

Codirector: Dr. Gabriel Mario Bilmes, Ph.D.

gabrielb@ciop.unlp.edu.ar

Quito, marzo 2010

DECLARACIÓN

Yo, Josué David Vallejo Rueda, declaro bajo juramento que el trabajo aquí descrito es de mi autoría; que no ha sido previamente presentada para ningún grado o calificación profesional; y, que he consultado las referencias bibliográficas que se incluyen en este documento.

La Escuela Politécnica Nacional puede hacer uso de los derechos correspondientes a este trabajo, según lo establecido por la Ley de Propiedad Intelectual, por su Reglamento y por la normatividad institucional vigente.

JOSUÉ DAVID VALLEJO RUEDA

CERTIFICACIÓN

Certificamos que el presente trabajo fue desarrollado por Josué David Vallejo Rueda, bajo nuestra supervisión.

Dr. César Costa Vera, Ph.D.

DIRECTOR

A handwritten signature in black ink, consisting of several loops and a vertical stroke, positioned above the name of the codirector.

Dr. Gabriel Mario Bilmes, Ph.D.

CODIRECTOR

AGRADECIMIENTOS

El presente trabajo no pudiera haberse realizado de no ser por el apoyo y ayuda de instituciones y personas a quienes les dedico las siguientes líneas.

Deseo agradecer a la Escuela Politécnica Nacional, por haberme dado la formación necesaria en el campo de las ciencias. Por haber cultivado mi interés hacia la ciencia e investigación. De todas estas personas un especial agradecimiento a mi codirector, el Dr. César Costa Vera, gracias a quien conseguí la invitación para realizar mi trabajo de investigación, por las horas dedicadas a las correcciones en el presente trabajo y en general por su amistad. De la misma manera a mis compañeros que supieron aclarar mis dudas cuando estas se presentaron.

Deseo agradecer así mismo al Centro de Investigaciones Ópticas (CIOp), ubicado en La Plata – Argentina, a sus directivos por recibirme y abrirme las puertas de tan importante institución. A mi director, el Dr Gabriel Mario Bilmes, por la paciencia en otra parte muy importante de mi formación, que es desarrollar las habilidades necesarias para lograr un exitoso trabajo experimental. El tiempo dedicado así mismo a responder cualquier tipo de dudas presentes durante la realización experimental del trabajo.

DEDICATORIA

Dedico el presente trabajo especialmente a mis padres Benigno Humberto Vallejo Guarderas y Lidia Eufemia Rueda Cango, quienes contribuyeron en mi formación personal y con ellos, a mi familia: Olga, Adriana, Juan y Miguel Vallejo, piedra fundamental en todo proceso que ha acompañado mi vida, por su paciencia, aguante y cariño.

A los amigos y compañeros del Barrio y de la Poli, con quienes pasamos buenos y malos momentos, por saber aguantar cada una de mis locuras, desmanes, arrebatos, por ser amigos cuando se los necesitaba, por molestar cuando no se los necesitaba, no podría nombrarlos a todos pero gracias de todos modos.

En Argentina, a mi Familia, Daniel, Susy, Gin, Pri, Yaman, Lau y los peques, por recibirme con los brazos abiertos, por su compañía y cariño brindado. A Mauricio, por su consejo y amistad. A los muchachos de la pensión en La Plata, por brindarme su amistad y compañía. A todo el grupo de Ablación Restauración y Limpieza con Láser, Fernando, Daniel, Sebastián, su paciencia, enseñanza y amistad, y en general a todos los becarios e investigadores del CIOp.

No es un pequeño paso para un hombre pero tampoco un gran paso para la humanidad.

jdvrxxx

ÍNDICE DE CONTENIDO

LISTA DE FIGURAS	i
LISTA DE TABLAS	v
RESUMEN.....	vi
ABSTRACT.....	viii
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO 2. FUNDAMENTOS DE LA ABLACIÓN Y LIMPIEZA LÁSER.....	3
2.1. Introducción.	3
2.1.1. El láser.....	3
2.1.2. Tipos de láser.....	10
2.2. Interacción de la radiación láser con la materia.	12
2.3. Ablación láser.....	13
2.4. Limpieza láser.	16
2.4.1. Eliminación de micropartículas sobre superficies lisas.....	17
2.4.2. Eliminación de películas.....	20
2.5. Monitorización del proceso de limpieza.	21
2.6. Ventajas de la limpieza láser.....	23
CAPÍTULO 3. LIMPIEZA DE VIDRIOS Y OBJETOS TRANSPARENTES CON LÁSER.	25
CAPÍTULO 4. MERODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	28
4.1. “Setup” experimental.	28
4.1.1. Láser Nd:YAG.....	28
4.1.2. Detección de potencia/energía.....	29
4.1.3. Medición de señales acústicas.	31
4.1.4. Adquisición de señales acústicas.....	31
4.1.5. Medición de espesores de pinturas.....	32

4.2.	Preparación de las muestras y medición de los espesores de pintura depositados.....	33
4.3.	Determinación de umbrales de ablación.	36
4.3.1.	Montaje experimental para medición de umbrales.....	36
4.3.2.	Calibración de los instrumentos y determinación de áreas de impacto.....	38
4.4.	Montaje experimental empleado para la limpieza con láser de pintura depositada sobre sustratos de vidrio.	42
4.5.	Procedimiento experimental utilizado para la limpieza con láser de pinturas sobre sustratos de vidrio.	44
CAPÍTULO 5. FLUENCIAS UMBRALES DE ABLACIÓN LASER PARA PINTURAS SOBRE VIDRIO.....		
5.1.	Fluencias umbrales de ablación.	46
5.1.1.	Resultados.	47
5.1.2.	Conclusiones.	50
CAPÍTULO 6. ELIMINACIÓN DE PINTURA EN OBJETOS DE VIDRIO UTILIZANDO ABLACIÓN LÁSER.		
6.1.	Introducción.	51
6.2.	Resultados experimentales.	51
6.2.1.	Efecto Pátina.....	51
6.2.2.	Eliminación de pintura negra depositada sobre vidrio liso.....	54
6.2.3.	Eliminación de pintura negra depositada sobre vidrio esmerilado.....	60
6.2.4.	Eliminación de pintura blanca depositada sobre vidrio liso.....	66
6.2.5.	Eliminación de pintura blanca depositada sobre vidrio esmerilado.	73
CAPÍTULO 7. APLICACIONES DE LA LIMPIEZA POR ABLACIÓN LASER.		
7.1.	Marquesina de vidrio esmerilada.	80
7.2.	Botella de vidrio liso.	82
CAPÍTULO 8. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.		
REFERENCIAS		89

LISTA DE FIGURAS

Fig. 1. Esquema básico de un láser	5
Fig. 2. Emisión espontánea	5
Fig. 3. Emisión estimulada	5
Fig. 4. Esquema de la inversión de población en un láser.	8
Fig. 5. Rangos láser de distintas longitudes de onda.	9
Fig. 6. Interacciones de la radiación con la materia.	12
Fig. 7. Ablación láser.	14
Fig. 8. Cráteres de ablación.	16
Fig. 9. Fuerzas sobre partículas.	17
Fig. 10. Limpieza seca	18
Fig. 11. Limpieza húmeda	20
Fig. 12. Limpieza laser de una superficie de vidrio con huellas dactilares	25
Fig. 13. Limpieza laser de una superficie de vidrio con huellas dactilares	26
Fig. 14. Eliminación de pintura negra depositada sobre vidrio utilizando ablación láser.	27
Fig. 15. Circuito de polarización del micrófono electret.	31
Fig. 16. Muestra de vidrio	34
Fig. 17. Valor medio del espesor de pintura de la muestra y su incerteza	35
Fig. 18. Esquema experimental empleado para determinar umbrales de ablación. ...	37
Fig. 19. Fotografía del montaje experimental.	37
Fig. 20. Esquema empleado para la calibración del separador de haz (beam splitter).	39
Fig. 21. Curva de calibración del beam splitter.....	39
Fig. 22. Detector acústico sin atenuar.	40
Fig. 23. Curva del detector atenuado.	41
Fig. 24. Cráteres formados por ablación.	42
Fig. 25. Esquema del montaje experimental utilizado para realizar la limpieza con laser de pinturas sobre sustratos de vidrio.	43
Fig. 26. Respuesta del fotodiodo:.....	44

Fig. 27. Esquema que muestra el procedimiento experimental utilizado para la limpieza con laser de pinturas sobre sustratos de vidrio	45
Fig. 28. Curva de ablación de pintura blanca (50 μm de espesor) depositada sobre vidrio esmerilado.	47
Fig. 29. Señal acústica producida durante la ablación en función de la fluencia láser incidente. Muestras: pintura negra (espesores 50, 125 y 150 μm) depositada sobre vidrio esmerilado.	48
Fig. 30. Señal acústica producida durante la ablación en función de la fluencia láser incidente. Muestras: pintura blanca (espesores 40, 100 y 120 μm) depositada sobre vidrio esmerilado.....	48
Fig. 31. Señal acústica producida durante la ablación en función de la fluencia láser incidente. Muestras: pintura blanca (espesores 45, 105 y 130 μm) depositada sobre vidrio liso.	49
Fig. 32. Señal acústica producida durante la ablación en función de la fluencia láser incidente. Muestras: pintura negra (espesores 50, 90 y 115 μm) depositada sobre vidrio liso.	49
Fig. 33. Pátina formada en el sustrato durante la limpieza con laser de un vidrio con pintura negra.	52
Fig. 34. Trasmisión de la patina generada como consecuencia de la limpieza por ablación láser en función de la longitud de onda.....	53
Fig. 35. Curvas de limpieza de una capa de 50 μm de espesor de pintura negra depositada sobre vidrio liso. Fluencia de irradiación: 4.55 J/cm^2	55
Fig. 36. Curvas de limpieza de una capa de 90 μm de espesor de pintura negra depositada sobre vidrio liso. Fluencia de irradiación: 4.55 J/cm^2	56
Fig. 37. Curvas de limpieza de una capa de 115 μm de espesor de pintura negra depositada sobre vidrio liso. Fluencia de irradiación: 4.55 J/cm^2	56
Fig. 38. Curvas de limpieza de una capa de 50 μm de espesor de pintura negra depositada sobre vidrio liso utilizando una fluencia de 0.81 J/cm^2	58
Fig. 39. Curvas de limpieza de una capa de 50 μm de espesor de pintura negra depositada sobre vidrio liso utilizando una fluencia de 1.34 J/cm^2	59
Fig. 40. Curvas de limpieza de una capa de 40 μm de espesor de pintura negra depositada sobre vidrio esmerilado. Fluencia de irradiación: 4.74 J/cm^2	61

Fig. 41. Curvas de limpieza de una capa de 100 μm de espesor de pintura negra depositada sobre vidrio esmerilado. Fluencia de irradiación: 4.74 J/cm^2	62
Fig. 42. Curvas de limpieza de una capa de 120 μm de espesor de pintura negra depositada sobre vidrio esmerilado. Fluencia de irradiación: 4.74 J/cm^2	63
Fig. 43. Curvas de limpieza de una capa de 100 μm de espesor de pintura negra depositada sobre vidrio esmerilado utilizando una fluencia de 0.67 J/cm^2	65
Fig. 44. Curvas de limpieza de una capa de 100 μm de espesor de pintura negra depositada sobre vidrio esmerilado utilizando una fluencia de 1.00 J/cm^2	65
Fig. 45. Efecto de ennegrecimiento producido por el primer pulso que incide sobre pintura blanca depositada sobre vidrio liso.	67
Fig. 46. Curvas de limpieza de una capa de 45 μm de espesor de pintura blanca depositada sobre vidrio liso utilizando una fluencia de 4.72 J/cm^2	68
Fig. 47. Curvas de limpieza de una capa de 105 μm de espesor de pintura blanca depositada sobre vidrio liso utilizando una fluencia de 4.72 J/cm^2	69
Fig. 48. Curvas de limpieza de una capa de 130 μm de espesor de pintura blanca depositada sobre vidrio liso utilizando una fluencia de 4.72 J/cm^2	69
Fig. 49. Curvas de limpieza de una capa de 130 μm de espesor de pintura blanca depositada sobre vidrio esmerilado utilizando una fluencia de 4.72 J/cm^2	71
Fig. 50. Curvas de limpieza de una capa de 130 μm de espesor de pintura blanca depositada sobre vidrio esmerilado utilizando una fluencia de 4.72 J/cm^2	72
Fig. 51. Curvas de limpieza de una capa de 50 μm de espesor de pintura blanca depositada sobre vidrio esmerilado utilizando una fluencia de 4.61 J/cm^2	74
Fig. 52. Curvas de limpieza de una capa de 125 μm de espesor de pintura blanca depositada sobre vidrio esmerilado utilizando una fluencia de 4.61 J/cm^2	75
Fig. 53. Curvas de limpieza de una capa de 150 μm de espesor de pintura blanca depositada sobre vidrio esmerilado utilizando una fluencia de 4.61 J/cm^2	75
Fig. 54. Curvas de limpieza de una capa de 50 μm de espesor de pintura blanca depositada sobre vidrio esmerilado utilizando una fluencia de 1.86 J/cm^2	77
Fig. 55. Curvas de limpieza de una capa de 50 μm de espesor de pintura blanca depositada sobre vidrio esmerilado utilizando una fluencia de 2.52 J/cm^2	78
Fig. 56. Marquesina de vidrio parcialmente cubierta con pintura	80
Fig. 57. Objeto de marquesina parcialmente limpio.	81
Fig. 58. Objeto de marquesina totalmente limpio.	82

Fig. 59. Botella proveniente de excavaciones arqueológicas realizadas en unas de las casas más antiguas de la ciudad de Buenos Aires.....	83
Fig. 60. (a y b) Interior de botella parcialmente limpiado con láser.	84
Fig. 61. Botella limpia.	85

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Características del laser empleado en esta tesis	28
Tabla 2. Características del detector piroeléctrico empleado en esta tesis.....	30
Tabla 3. Características del radiómetro universal empleado en esta tesis.....	30
Tabla 4. Características del osciloscopio empleado en esta tesis.....	32
Tabla 5. Características de la maquina de medición universal.....	33
Tabla 6. Muestras estudiadas	36
Tabla 7. Umbrales de ablación de los distintos sustratos.....	50
Tabla 8. Efectividad de la limpieza en función del espesor de la muestra para pintura negra depositada sobre vidrio liso. Fluencia de irradiación: 4.55 J/cm^2	57
Tabla 9. Efectividad de la limpieza en función de la fluencia para pintura negra (espesor $50 \mu\text{m}$) depositada sobre vidrio liso.....	60
Tabla 10. Efectividad de la limpieza en función del espesor de la muestra para pintura negra depositada sobre vidrio esmerilado.....	63
Tabla 11. Efectividad de la limpieza en función de la fluencia para un espesor de $100 \mu\text{m}$ de pintura negra depositada sobre vidrio esmerilado.....	66
Tabla 12. Efectividad de la limpieza en función del espesor de la pintura para vidrio liso con pintura blanca. Fluencia de irradiación $F = 4.74 \text{ J/cm}^2$	70
Tabla 13. Efectividad de la limpieza en función de la fluencia para pintura blanca (espesor $45 \mu\text{m}$) depositada sobre vidrio liso.....	73
Tabla 14 Efectividad de la limpieza en función del espesor de la muestra para pintura blanca depositada sobre vidrio esmerilado. Fluencia de irradiación $F=4.61 \text{ J/cm}^2$	76
Tabla 15 Efectividad de la limpieza en función de la fluencia para pintura blanca (espesor $50 \mu\text{m}$) depositada sobre vidrio esmerilado.....	79

RESUMEN

Las técnicas de limpieza por ablación láser han sido utilizadas ampliamente en varios campos de la física y de la química, en el procesamiento de materiales, en la tecnología de semiconductores y en la restauración y recuperación de objetos de valor patrimonial. En el caso de vidrios y objetos transparentes ha sido previamente demostrado que la eliminación de suciedad es más efectiva cuando se hace incidir el láser por la cara opuesta, que sobre la cara en la que está depositada la suciedad. En el presente trabajo se estudió el proceso de limpieza de capas de pintura negras y blancas de distinto espesor, depositadas sobre vidrios lisos y rugosos (esmerilados). El trabajo se centró en determinar cómo varía la eficiencia de la limpieza láser cuando la irradiación es realizada directamente sobre la superficie a ser limpiada, y cuando se realiza desde la cara opuesta. Para controlar el progreso del proceso de limpieza láser, se monitorizan los cambios en amplitud de la señal acústica generada por la ablación. Para el control a tiempo real de la calidad de la limpieza se midió la intensidad de un láser continuo He-Ne transmitida a través del vidrio.

Se determinaron las fluencias umbrales de ablación de las pinturas depositadas sobre los sustratos mencionados, encontrándose que estos valores no dependen del espesor de la pintura o del tipo de sustrato y que solo dependen del tipo y color del material. Un factor que afecta de manera general la eficiencia de limpieza es la formación de una pátina de material orgánico generada sobre la superficie irradiada, la cual absorbe parte de la energía del haz de limpieza.

Se encontró que en la mayoría de los casos el proceso de limpieza óptimo de vidrios cubiertos con pinturas involucra la combinación de dos procedimientos. Primero la ablación irradiando con el láser por la cara opuesta, con una fluencia ligeramente por encima del valor umbral y con un número de pulsos dependiente

del espesor de la muestra. Finalizado este tratamiento, se procede a la remoción mecánica final de la capa orgánica (limpieza con un paño y agua y jabón o alcohol). La validez de este procedimiento se demostró en la limpieza de dos objetos de valor patrimonial: un vidrio de marquesina y, una botella de vidrio proveniente de excavaciones arqueológicas, realizadas en una de las casas más antiguas de la Ciudad de Buenos Aires.

Palabras clave: Ablación Láser, Limpieza Láser, Procesamiento de materiales.

ABSTRACT

Cleaning by laser ablation techniques have been widely used in various fields such as physics, chemistry, material processing, communications and restoration of art works and patrimonial objects. In the case of glasses and transparent objects it has been previously shown that removing layers of dirt or films is most effective when the laser impinges from the opposite side of the surface covered with the dirt. In this work, we studied the laser cleaning process of layers of black or white spray paintings deposited on either standard or frosted glass.

We focused on determining laser cleaning efficiency when irradiation is done directly on the surface being cleaned and from the opposite side. For monitoring the advancement of the cleaning process we used the amplitude changes in the acoustic signal generated by the ablation phenomena. For real time quality control of the cleanliness we used the transmission of a CW He-Ne laser through the glass.

We measured also the ablation threshold of both black and white paintings deposited onto the two types of glass substrates indicated. We found, that these threshold values are independent of the thickness of the layers of painting, and the characteristics of the substrate and depend only on the material and colour of the painting. One factor affecting in a general manner the efficiency of the cleaning process is the formation of a patina of organic layer on the irradiated surface, which absorbed part of the beam energy.

We found that for most of the paintings and dark dirt, optimal cleaning process involves backside laser incidence with fluences slightly over the threshold, and a number of shots depending on the thickness of the dirt, combined with a final

mechanical removal of the organics layer (wiping). We demonstrated the validity of this method by cleaning two real life samples. First, a piece of advertising glass, and second, the inside of a glass bottle belonging from archaeological excavations performed in one of the oldest houses of the city of Buenos Aires.

Keywords: Laser ablation, laser cleaning, material processing.

CAPÍTULO 1.

INTRODUCCIÓN

El presente trabajo trata el estudio de parámetros físicos importantes en los procesos de limpieza de objetos de vidrio con láser con aplicación a objetos patrimoniales. El trabajo fue realizado en la República Argentina, en el marco de una cooperación entre el Laboratorio de Ablación, Restauración y Limpieza con Láser (LARLL) del Centro de Investigaciones Ópticas (CIOp), ubicado en La Plata – Argentina, y el Grupo de Espectroscopia del Departamento de Física, de la Escuela Politécnica Nacional (EPN), ubicado en Quito - Ecuador.

La limpieza láser es el procedimiento por el cual se eliminan capas de contaminantes sobre distintas superficies, usando un láser pulsado con una intensidad o densidad de potencia suficientemente alta como para producir ablación láser. La investigación de los parámetros físicos subyacentes a esta técnica es de fundamental importancia para la optimización del método así como para desarrollar aplicaciones industriales a partir de estos procedimientos.

Este trabajo consistió en la investigación la limpieza de vidrios con láser, para identificar los parámetros físicos importantes. Para realizar esta caracterización se diseñaron sistemas que simulaban objetos de vidrio patrimoniales con superficies sucias. Estos modelos fueron vidrios sobre los que se depositaron capas de pintura negra (para simular suciedad negra) y pintura blanca (para simular suciedad clara). Luego se procedió a determinar, en primer lugar, los umbrales de ablación, que son los valores de intensidad mínima para arrancar capas de pintura. En segundo lugar se determinó la geometría de incidencia óptima. Para esto se comparó la incidencia frontal y por detrás del vidrio. Se determinó el momento en el que la remoción de pintura se alcanzó en forma total por medios acústicos.

Se ha determinado que la limpieza láser es más efectiva cuando se lo hace por la cara posterior comparado con la incidencia frontal, en pintura negra sobre sustratos liso y rugoso y en pintura blanca sobre sustrato rugoso. Contrariamente, en muestras de pintura blanca sobre vidrio liso, para fluencias en las que la máxima limpieza fue alcanzada en los otros casos, la limpieza no fue más efectiva al realizarse por la cara opuesta. Este efecto se lo atribuyó a la formación de la pátina, que es una película grasosa que está presente después de la irradiación láser que absorbe parte de la energía del pulso láser.

Este documento se organiza de la siguiente manera. En primer lugar, se hace una introducción general. En el capítulo 2 se discuten los fundamentos de la ablación y la limpieza con láseres pulsados, con énfasis en la eliminación de películas y partículas. En el capítulo 3 se estudian trabajos relevantes en la limpieza de objetos de vidrio con láser y se discuten algunos de sus resultados. En el capítulo 4 se describe la metodología experimental, la descripción del instrumental utilizado en este trabajo, la determinación de espesores de capas de pintura, de umbrales de ablación y el procedimiento utilizado para la eliminación de capas de pintura sobre vidrio. En el capítulo 5 se analizan los resultados de la medición de umbrales de ablación láser para pinturas sobre objetos de vidrio. En el capítulo 6 se detallan los resultados obtenidos en la eliminación de capas de pintura sobre objetos de vidrio para las dos geometrías de irradiación utilizadas. En el capítulo 7 se muestra la aplicación del método de limpieza láser desarrollado en objetos reales, el primero, un objeto de marquesina que se encontraba parcialmente cubierto con una capa de pintura y, el segundo objeto, una botella de valor patrimonial encontrada en excavaciones realizadas en una de las casas más antiguas de la ciudad de Buenos Aires. En el capítulo 8 se detallan las conclusiones generales obtenidas en la realización del trabajo y las recomendaciones y posibles trabajos futuros que se desprenden del presente proyecto.

CAPÍTULO 2.

FUNDAMENTOS DE LA ABLACIÓN Y LIMPIEZA LÁSER.

2.1. INTRODUCCIÓN.

Desde su invención en la década del 60, el láser ha producido un impacto fenomenal a nivel científico y técnico, convirtiéndose en una herramienta invaluable en diversos campos de la ciencia y la tecnología. Estas nuevas tecnologías generan así mismo un impacto directo en la vida cotidiana, pues, cada vez más equipos de uso masivo incorporan tecnología láser, como los CDs o DVDs por mencionar solo algunos de ellos.

En este marco, el desarrollo de técnicas láser de emisión, absorción, espectroscópicas y fototérmicas, ha permitido generar métodos e instrumentos de muy alta resolución y sensibilidad para obtener soluciones en los más variados campos del conocimiento, la industria y la producción. Así mismo, se demostró la capacidad del láser para remover materiales de forma ablativa. Esta capacidad ha permitido desarrollar técnicas como la limpieza y análisis espectroscópicas con láser.

2.1.1. EL LÁSER.

La palabra láser proviene de sus siglas en inglés "*Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*" o amplificación de la luz mediante la emisión estimulada de la radiación, lo cual explica el proceso físico que tiene lugar [1-2], y

que lo diferencia de otros tipos de fuentes de luz. El láser es así una fuente de luz especial que tiene propiedades únicas [3].

Fue a principios de los años 50 cuando Charles Townes aprovechó las ventajas de la emisión estimulada para construir el primer amplificador de microondas conocido como *maser*. En el año de 1958, Townes y Schalow, publicaron las primeras ideas sobre cómo extender este concepto de del maser a frecuencias ópticas. Townes y Schalow obtuvieron el Premio Nobel por su trabajo en este campo [3]. La invención del primer láser fue realizada en el año de 1960 por Maiman. Para demostrar su efecto, usó un cristal de rubí excitado por una lámpara de destellos cortos e intensos. El cristal de rubí, de forma cilíndrica, estuvo cubierto por depósitos de plata a ambos lados para aumentar su reflectividad y obtener así a sus extremos una cavidad resonante. La longitud de onda de la radiación láser del rubí es de 694.3 nm [1]. Después de 10 o 15 años casi todos los láseres conocidos ya habían sido construidos [4], láseres de distintos tipos que van desde los gaseosos como el láser de CO₂ hasta láseres de estado sólido como el de Nd:Yag, para nombrar algunos de ellos. Generalmente, el láser en su forma más simple está constituido por un medio de amplificación o ganancia (donde ocurre la emisión estimulada), un par de espejos que retroalimentan la luz hacia el medio presente entre sí, una cavidad óptica resonante de alta calidad, y una fuente de excitación (Fig. 1) [3].

El medio se excita comúnmente mediante una descarga eléctrica o un destello de luz. Cuando se excita el medio, los electrones de las capas más exteriores de los átomos pasan de un estado estacionario de energía E_1 a un estado superior E_2 (Fig. 2); estos electrones excitados tienden a regresar a su estado fundamental y uno de los mecanismos de des excitación es emitiendo luz. A esto se lo conoce como emisión espontánea.

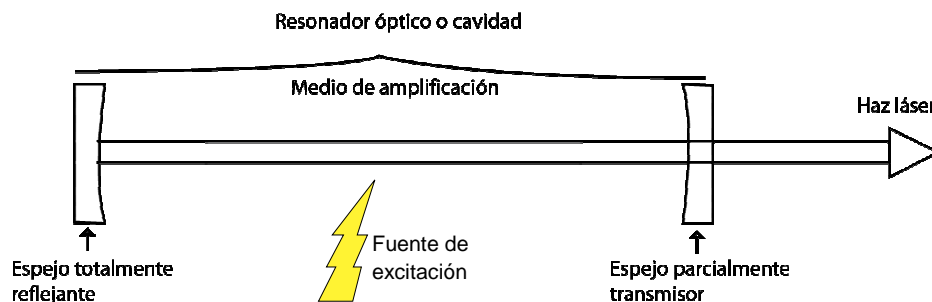


Fig. 1. Esquema básico de un láser. El láser está formado generalmente por un medio de amplificación, una cavidad o resonador óptico y una fuente de excitación que puede ser óptica o una descarga eléctrica.

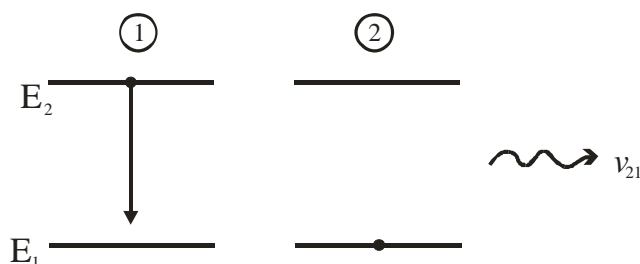


Fig. 2. Emisión espontánea. Cuando un átomo en un estado excitado E_2 , a un estado de menor energía E_1 , lo hace emitiendo radiación

La energía del fotón emitido en la transición está dada por la ecuación de Bohr:

$$E_2 - E_1 = h\nu_{21} \quad (1)$$

Donde h es la constante de Planck y ν es la frecuencia de la radiación emitida.

Cuando la radiación emitida por un átomo alcanza a otro átomo excitado, de la misma especie que se encuentra en estado de energía E_2 , existe la posibilidad de que este emita un fotón con la misma energía por efecto del primero. Si la emisión estimulada ocurre, puede producirse un efecto de amplificación como fuera postulado por A. Einstein (Fig. 3) [1, 5].

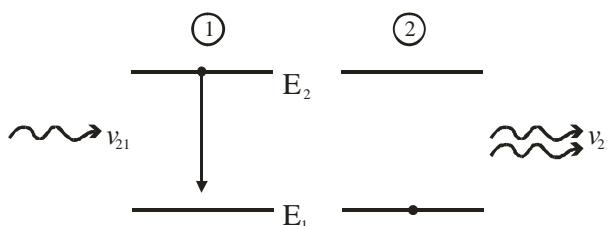


Fig. 3. Emisión estimulada

La condición fundamental para obtener amplificación por emisión estimulada es la inversión de población, proceso en el cual los electrones de los estados más bajos de energía se acumulan mediante algún mecanismo (típicamente usando uno o dos estado metastables intermedios) en un estado excitado superior. Además, se requiere de uno o más fotones con una longitud de onda equivalente a la del salto de energía entre los niveles que provocan la estimulación.

Si se tienen N_1 átomos en el nivel de energía E_1 , al interactuar con cierta densidad de radiación ρ tendremos que la probabilidad de absorción está dada por[6]:

$$r_{abs} = B_{12}N_1\rho \quad (2)$$

Donde B_{12} es una constante de proporcionalidad llamada coeficiente de Einstein. Los N_2 átomos estimulados que se encuentren en el nivel de energía E_2 , pueden decaer por dos procesos principales: emisión espontánea y emisión estimulada. En el caso de la emisión estimulada esta depende de la densidad de radiación incidente, de la población N_2 y del coeficiente B_{21} . Sumando las dos contribuciones a la emisión, queda que la probabilidad de emisión es

$$r_{em} = B_{21}N_2\rho + N_2A_{21} \quad (3)$$

Donde A_{21} y B_{21} son también los coeficientes de Einstein para los distintos procesos de emisión espontánea y estimulada respectivamente. Si el sistema se encuentra en equilibrio térmico en un recinto a temperatura T , y la densidad de radiación sigue la ley de Planck para la radiación del cuerpo negro, se tendrá que la absorción es igual a la emisión:

$$B_{12}N_1\rho = B_{21}N_2\rho + N_2A_{21} \quad (4)$$

Con

$$\rho = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} \frac{1}{\exp(-E/kT) - 1} \quad (5)$$

o usando la relación

$$\frac{N_2}{N_1} = \exp(-E/kT) \quad (6)$$

Tenemos:

$$\rho = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} \frac{1}{N_2/N_1 - 1} \quad (7)$$

Reordenando la ecuación (4) y resolviendo para la densidad de energía se llega a

$$\rho = \frac{A_{21}}{B_{12}N_1/N_2 - 1 - B_{21}} \quad (8)$$

De las ecuaciones (4) y (8) se tiene la conclusión de que los coeficientes debían relacionarse entre sí de la siguiente manera:

$$B_{21} = B_{12} \quad (9)$$

$$A_{21} = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} B_{21} \quad (10)$$

Para los materiales en equilibrio térmico, las densidades electrónicas de los niveles superiores decae exponencialmente; la inversión de población es un proceso de no equilibrio, tal que mayores densidades electrónicas son obtenidas en los niveles superiores, por lo que la inversión de población no se da de manera natural sino que debe “bombarse” con una lámpara, por ejemplo, y que debe bloquearse el decaimiento rápido de N_2 , usando niveles intermedios metastables. En la práctica, los láseres de 2 niveles no existen, son necesarios 3 o incluso 4 niveles energéticos para obtener la inversión de población (Fig. 4)

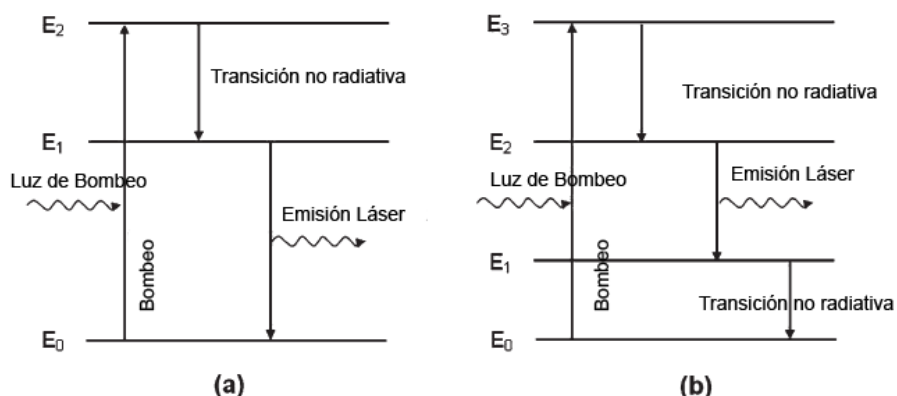


Fig. 4. Esquema de la inversión de población en un láser. (a) Para un láser de 3 niveles y (b) para un láser de 4 niveles. En ambos casos la emisión láser se da con una energía menor a la de excitación

Esta inversión de población puede conseguirse, por ejemplo, por medio de bombeo óptico, en el cual una lámpara espectral con la longitud de onda apropiada excita el medio facilitando la inversión de población. Otro método es por bombeo eléctrico, donde una descarga eléctrica de alta tensión excita el medio que puede ser un gas o una mezcla de gases.

A pesar de que los láseres emiten luz, y ésta no es distinta en su esencia a la producida por cualquier otra fuente luminosa, la luz láser tiene propiedades que la hacen distintiva [6]. Estas propiedades son la coherencia, la monocromaticidad, la direccionalidad y la intensidad o brillo. La coherencia es la propiedad de que todos los fotones de un láser se encuentran en fase, esto quiere decir que las ondas asociadas de cada fotón están en interferencia constructiva. Esta propiedad da al láser otra de sus características que es la direccionalidad. A diferencia de otras fuentes luminosas, la radiación láser es emitida en una dirección definida. La coherencia es lograda gracias al mecanismo de amplificación del láser por la cavidad óptica resonante.

Para mantenerse en fase todos los fotones emitidos deben tener la misma longitud de onda o, por lo menos, bastante cercana. La monocromaticidad es una consecuencia directa de la coherencia de la radiación. A diferencia de una fuente de luz blanca, que al pasar por un prisma se descompone en un número infinito

de longitudes de onda, o una fuente espectral de luz con niveles discretos de energía, los láseres se caracterizan por que el ancho de línea es muy delgado. Así por ejemplo, para el láser He-Ne es de solo 0.02 nm [6].

La direccionalidad o colimación tiene que ver con el bajo grado de divergencia de la radiación emitida, ésta se mantiene “fina” a largas distancias y no se desparrama mientras avanza en su recorrido. Otra vez, esta característica tiene que ver con el mecanismo del láser mismo, los fotones deben reflejarse muchas veces en los espejos de la cavidad antes de poder salir de ésta; solamente los fotones bastante alineados con el eje del medio activo pueden hacerlo. De todas formas todos los láseres tienen un cierto grado de divergencia debido a efectos de difracción en la salida del láser. El brillo o alta intensidad de los láseres se debe al bajo grado de divergencia de estos. Los láseres pueden ser enfocados en áreas muy pequeñas (en el orden de los mm^2). El brillo es una cualidad muy importante en la ablación, como será explicado posteriormente [5].

La porción del espectro electromagnético que recorren los láseres va desde el infrarrojo lejano ($1000\mu\text{m}$) hasta los rayos X suaves (algunos nanómetros) (Fig. 5).

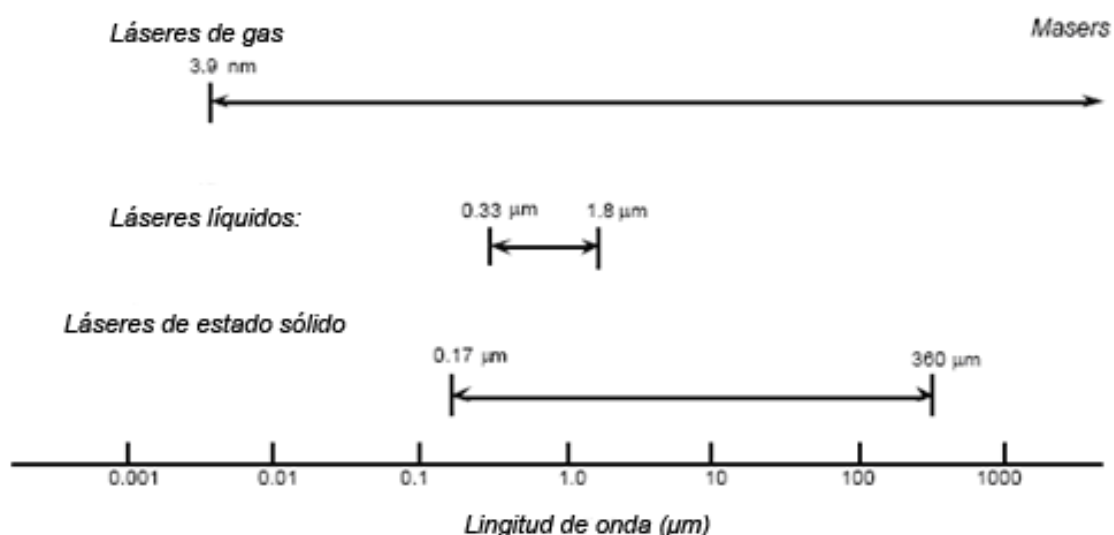


Fig. 5. Rangos láser de distintas longitudes de onda. Se pueden ver los distintos rangos de λ para los distintos medios láser, van desde los rayos x blandos y UV hasta las microondas.

2.1.2. TIPOS DE LÁSER.

Existen varios criterios para clasificar los láseres, los dos más usados son por el mecanismo de excitación o por el tipo de medio activo. Debido a que ciertos tipos de medios limitan los mecanismos de excitación, es más útil clasificarlos por este criterio [7]. Sobre esta base los láseres se clasifican en gaseosos, de estado sólido, de semiconductor (que también son de estado sólido pero debido a su configuración se los trata por separado), líquidos, etc. En tratamientos de limpieza los más usados son los láseres de estado sólido y los gaseosos de excímeros, principalmente por las longitudes de onda de emisión e intensidad o densidad potencia máxima alcanzable. Estos tipos de láseres se describen brevemente a continuación.

Láser de estado sólido

Los láseres de estado sólido son aquellos en los que el medio activo es un sólido cristalino o un vidrio no conductor, típicamente. Las especies activas que producen el efecto láser son iones activos incrustados en una matriz de otro material, llamado también huésped [7]. El ión activo es generalmente un elemento metálico o ión de tierras raras; éstos presentan características especiales, como tiempos de vida largos en el nivel superior y que decae por emisión de radiación, y una banda de absorción favorable tal que la luz de bombeo pueda ser absorbida por el medio [3]. Los iones son añadidos como dopantes en el huésped con concentraciones menores al 1% [3].

Adicionalmente, las propiedades mecánicas, térmicas y ópticas del medio activo deben ser tales que permitan su funcionamiento en condiciones ambientales. Al ser un medio no conductor, la manera de excitarlo es por medio de una lámpara de destellos que produce el bombeo óptico. Estos materiales son transparentes,

por lo tanto, si éste posee malas propiedades ópticas se producirán distorsiones en el láser. Las malas propiedades mecánicas o térmicas producirán deformaciones o fracturas en el material cuando absorbe grandes cantidades de energía [3].

A los láseres de estado sólido típicamente se los nombra por el cristal huésped y el ión dopante, uno de los más comúnmente usados en varias aplicaciones es el de Nd:YAG, en el cual el ión activo es el Nd³⁺ y el cristal huésped es un cristal YAG, un cristal de óxidos de Itrio y aluminio, una variedad del granate.

Láser de excímeros

El termino excímer se originó como una contracción de "excited dimer" y designa a moléculas formadas por dos átomos que existen solo en un estado excitado; están formados por la mezcla de átomos de gases nobles como el Argón, Cripton y Xenón con gases alógenos como el Flúor, Cloro, Bromo o Yodo. Los láseres de excímeros emiten pulsos cortos con duración en el orden de los nanosegundos y sus longitudes de onda están en el ultravioleta cercano [3].

El medio activo está formado por una mezcla de gases de pocas atmósferas de presión (menor que 5 atm). La mayor parte de la mezcla está formada por un gas buffer como el Helio o el Neón al 90 o 99%. La mezcla que forma el excímero (gas noble - halógeno) se encuentra en concentraciones del 1 al 9% [3]. Existen distintos métodos por los cuales la energía puede ser depositada en el medio. Los láseres comerciales usan una descarga eléctrica, otra alternativa es usar un haz de electrones, que es un método más eficiente, y también por medio de excitación de microondas [3].

2.2. INTERACCIÓN DE LA RADIACIÓN LÁSER CON LA MATERIA.

Cuando un haz de luz interactúa con la materia se producen distintos fenómenos, siendo los principales la reflexión, la absorción, la dispersión, la producción de luz y otros efectos cuánticos como son el efecto Fotoeléctrico y efecto Compton. Es importante tomar en cuenta que todos los fenómenos mencionados anteriormente están siempre presentes pero dependiendo de las características de la muestra sobre la que incide la radiación, solo algunos de ellos toman importancia y son apreciables (Fig. 6). En superficies lisas y especulares se presenta la reflexión, la luz que incide sobre la muestra es reflejada y cambia su dirección de tal forma que el ángulo de reflexión es igual al de incidencia [5]. Para superficies irregulares se tiene en cambio una reflexión difusa; la dirección de la luz reflejada no puede determinarse con exactitud en este caso [5].

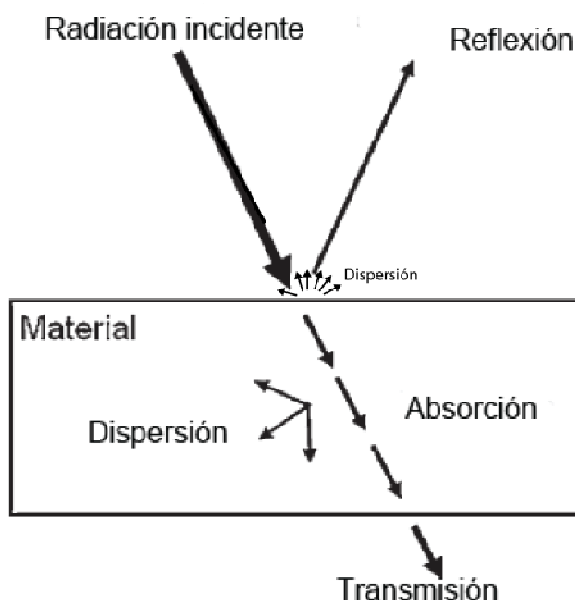


Fig. 6. Interacciones de la radiación con la materia. Estos fenómenos están presentes de manera general cuando la radiación láser interactúa con un material.

Cuando la luz penetra el volumen de un cuerpo, los átomos o moléculas constitutivos del material reaccionarán de dos posibles maneras dependiendo de

la energía. Cuando la energía del fotón incidente es demasiado pequeña como para generar un estado excitado, la luz interactúa con las nubes electrónicas y estas empezarán a vibrar a la misma frecuencia que la radiación incidente. Esta nube radiará nuevamente fotones de la misma energía. A este fenómeno se conoce como dispersión elástica [8]. Si tiene la energía incidente correspondiente a algún nivel excitado del átomo, éste lo absorberá. En el caso de medios como gases, sólidos y líquidos, esta energía será disipada en el medio como energía térmica antes de ser producido un fotón. A este proceso se lo conoce como absorción [8]. La absorción de radiación por ciertos tipos de materiales produce emisión de luz por fluorescencia o luminiscencia [5].

Cuando la radiación incidente alcanza valores de potencia suficientemente altos (mayor que 10^5 W/cm^2) es absorbida por el material, otro tipo de fenómenos tienen lugar en el medio, son la fusión, la vaporización, la remoción de material (ablación), la formación de plasma y la generación de ondas de choque [5].

2.3. ABLACIÓN LÁSER.

El fenómeno de ablación es un concepto que engloba a todos aquellos procesos inducidos por láseres que resultan en la remoción de material, por interacciones foto térmicas o foto químicas a partir de una superficie [5]. El material ablacionado puede o no haber cambiado su identidad química en el proceso. La ablación se diferencia de otros procesos como la desorción por la cantidad de material removido. Típicamente la desorción corresponde a la remoción de monocapas, o inclusive, de átomos o moléculas individuales adsorbidos en una superficie [9]. La ablación se da cuando la intensidad de radiación que incide sobre un medio alcanza valores adecuados de fluencia o densidad de energía, que permiten la evaporación de una cierta cantidad de material que es expulsado de la superficie [10]. Esta vaporización violenta puede producir la ionización de las moléculas y átomos que forman el material extraído, generados en forma de un plasma. También se genera emisión de sonido, ya que se produce una onda de choque durante el proceso de evaporación violenta [11](Fig. 7).

La ablación láser es un fenómeno que se utiliza en aplicaciones tales como la limpieza láser, la caracterización y el procesamiento de materiales, la espectroscopia de plasmas inducidos por láser, entre otros [12].

Entre los factores que intervienen en la ablación de un material con láser se encuentran por un lado la fluencia, que se define como la densidad de energía por unidad de área, comúnmente se mide en J/cm^2 , la longitud de onda y la duración del pulso láser. Por otro lado, la absorción del material y su coeficiente de difusión térmica son también factores importantes[10].

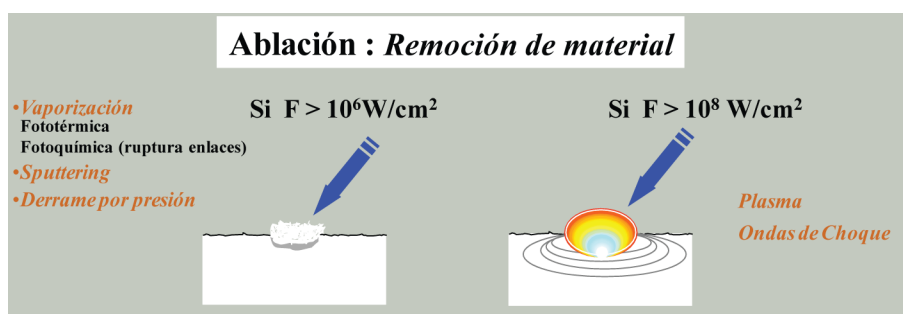


Fig. 7. Ablación láser. Dependiendo de la densidad de potencia de un pulso láser incidente, se producen varios fenómenos como son: emisión de iones, átomos neutros, formación de plasma y generación de ondas de choque.

La ablación puede ser de dos tipos. Foto-térmica o Foto-química [5, 13-15]. El proceso foto-térmico se produce cuando la radiación absorbida se libera en el material en forma de calor. El resultado es un aumento de la temperatura en la región excitada de la superficie. Si la energía láser es suficientemente grande, la temperatura en la superficie excede la temperatura de ebullición del material provocando una evaporación violenta [5]. Este proceso es más pronunciado cuando la superficie presenta irregularidades. En el caso de materiales transparentes, si la radiación láser tiene una fluencia menor a cierto valor umbral, la luz atraviesa el material con una mínima absorción y no hay alteración permanente del medio. Si la intensidad sobrepasa este valor umbral la absorción del material aumenta abruptamente, causando un rompimiento inducido por láser (*Laser-induced Breakdown*) [16]. Por ejemplo, en elementos ópticos reales, el

rompimiento se debe a la interacción del láser con impurezas del material o imperfecciones del mismo. Para materiales puros este efecto no está presente, lo que provoca que la fluencia umbral sea típicamente mayor que en el caso anterior.

En la ablación fotoquímica, los fotones en la región ultravioleta del espectro producen un rompimiento de cadenas moleculares en materiales orgánicos, resultando en una fragmentación molecular sin mucho daño térmico. Para estos casos la energía del fotón debe ser igual o superior a las energías de enlace de estas moléculas. El proceso de ablación también se puede producir con fotones de energías menores a las de enlace. En este caso el rompimiento del enlace es producido por una absorción multifotónica, un fenómeno no lineal en el cual, el efecto acumulado de múltiples fotones puede producir el rompimiento de enlaces de la muestra [17].

Uno de los parámetros más importantes en el proceso de ablación es el tiempo de relajación térmica del material que se expresa mediante la siguiente relación:

$$\tau = \frac{d^2}{2\alpha} \quad (11)$$

Representa el tiempo que le toma al sistema disipar la energía térmica; depende de la profundidad de penetración d y de la difusividad térmica α del material [5]. Cuando la duración del pulso laser es mayor a este tiempo, la energía se disipa a manera de calor en los alrededores del material. Cuando la duración del pulso es menor a este tiempo se produce foto-ablación sin mayores daños térmicos sobre la superficie. El cráter de ablación formado por la interacción de láseres de distintas duraciones difiere de otros como se muestra en la figura 8. Para pulsos cada vez más cortos, el sustrato absorbe toda la radiación antes de que este pueda responder térmicamente [17].

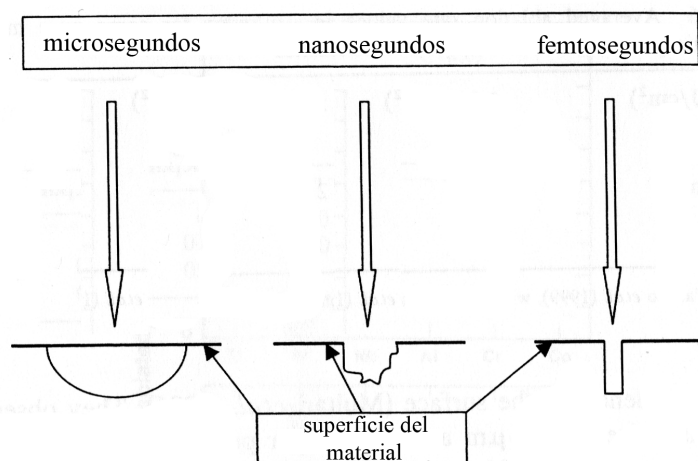


Fig. 8. Cráteres de ablación. Dependiendo de la duración del pulso, la forma del cráter es distinta, esto se debe al tiempo en el que es depositada la energía y al tiempo de relajación térmica del material.

2.4. LIMPIEZA LÁSER.

Las aplicaciones de la limpieza láser empezaron con el uso del láser en la conservación del patrimonio cultural, a inicios de los años 70 [15]. John Asmus, de la Universidad de California - San Diego, es conocido como el pionero en este campo, y el primero en utilizar láseres pulsados de alta potencia para eliminar suciedad sobre estatuas de mármol. Posteriormente se investigó y desarrolló el uso de láseres pulsados en la limpieza de vidrios, cueros, pinturas murales, de caballete y muchos otros materiales, estableciendo que la limpieza láser es viable en un gran rango de materiales[14].

Otro campo donde se ha desarrollado la limpieza con láser es la eliminación de micro partículas en materiales empleados en la industria de la microelectrónica, en particular en el grabado de microchips. Los primeros trabajos en este campo se realizaron a finales de los años 80, desarrollándose varias patentes [13].

La limpieza láser tiene diversas ventajas sobre los métodos tradicionales ya que no hay un contacto directo con la muestra a limpiar, es más rápida que los

métodos tradicionales y puede ser incluido como parte de las cadenas de producción [11].

Entre los métodos tradicionales, los métodos mecánicos producen abrasión, con lo cual, la superficie a tratar puede sufrir alteraciones. Los métodos químicos usan solventes, los cuales, pueden reaccionar con el sustrato o, debido al difícil proceso de filtrado, pueden introducir nuevos contaminantes. Uno de los solventes más comúnmente usado es el fluoruro de carbono, CFC, el cual es peligroso para la salud humana y causa impactos medioambientales [4, 18].

2.4.1. ELIMINACIÓN DE MICROPARTÍCULAS SOBRE SUPERFICIES LISAS.

Andrew Tam, desarrolló un modelo de la limpieza de partículas micrométricas y sub micrométricas depositadas en la superficie de distintos materiales, usando un haz láser pulsado [19]. En este caso, existen muchas fuerzas de adhesión importantes entre partículas de tamaño minúsculo y superficies sólidas. En particular, la fuerza de Van der Waals, fuerzas debido a capilaridad y/o de carácter electrostático (Fig. 9), que son mayores a la fuerza gravitacional o que las fuerzas producidas con limpieza por ventilación.

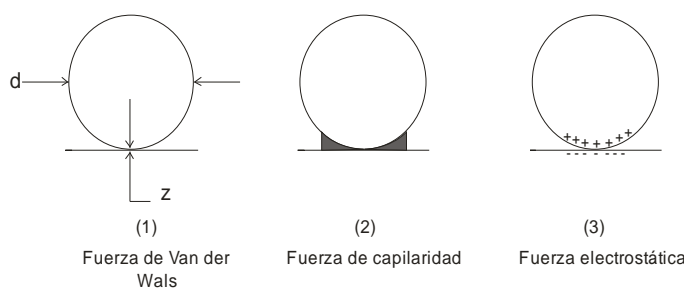


Fig. 9. Fuerzas sobre partículas. Diagrama esquemático de las principales fuerzas actuantes sobre partículas micrométricas y sub micrométricas que se encuentran depositadas sobre una superficie.

En este tipo de limpieza láser existen dos tipos de procedimientos: la vía seca (*Dry Laser Cleaning*), en la cual la irradiación se la realiza directamente sobre la

superficie a limpiar y la limpieza húmeda (*Steam Laser Cleaning*), en la cual la limpieza se realiza con la ayuda de algún líquido, normalmente depositado en la superficie por condensación de vapores.

2.4.1.1. Limpieza seca.

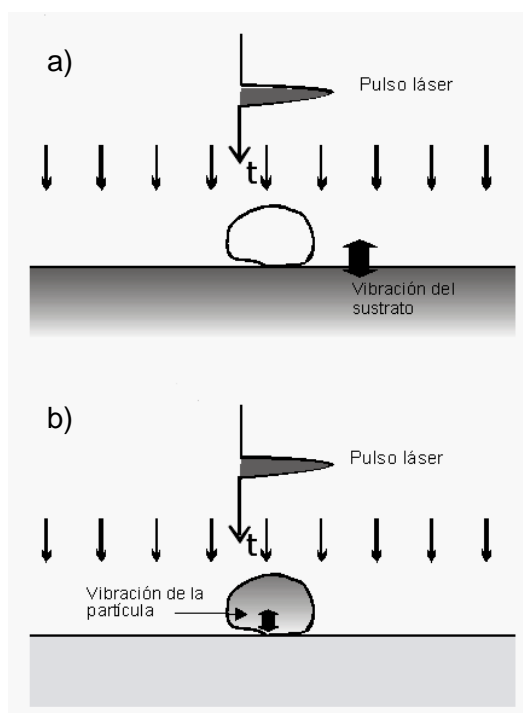


Fig. 10. Limpieza seca: (a) absorción del sustrato y (b) absorción de la partícula.

En el proceso de limpieza seca, el láser se hace incidir directamente sobre la muestra a limpiar y, dependiendo de la longitud de onda de la radiación, ésta puede ser absorbida fuertemente por el sustrato o por el contaminante (Fig. 10).

- **Absorción del sustrato:** Cuando el sustrato es el que absorbe prioritariamente la radiación, este sufrirá un aumento en su temperatura. Este calentamiento produce una expansión térmica que expulsa las partículas fuera del sustrato. Aunque esta expansión sea pequeña (del orden de algunos nm), si la absorción se realiza con pulsos de corta duración (μs , ns), se genera una fuerte aceleración de las partículas. Un cálculo estimativo de esta

aceleración fue realizado por Tam et al [19]. obteniéndose da valores del orden de 10^{10} cm/s², que es 10 millones de veces más grande que la aceleración gravitatoria. Es esta gran aceleración la que expulsa las partículas fuera del sustrato [19].

- **Absorción de la partícula:** Al igual que con la absorción del sustrato, las aceleraciones producidas son varios órdenes de magnitud mayores a la gravedad, esta técnica es muy selectiva en cuanto a las partículas que puede remover, puede ser útil para la remoción de partículas específicas sobre sustratos específicos.

2.4.1.2. Limpieza húmeda.

Este método consiste en generar una película húmeda sobre el sustrato a limpiar. Cuando incide el láser sobre la película de líquido depositada, ésta se evapora produciendo grandes fuerzas que pueden superar a las fuerzas de interacción entre partícula y sustrato. En este caso la absorción puede calentar solamente al sustrato, calentar al líquido o ambos (Fig. 11).

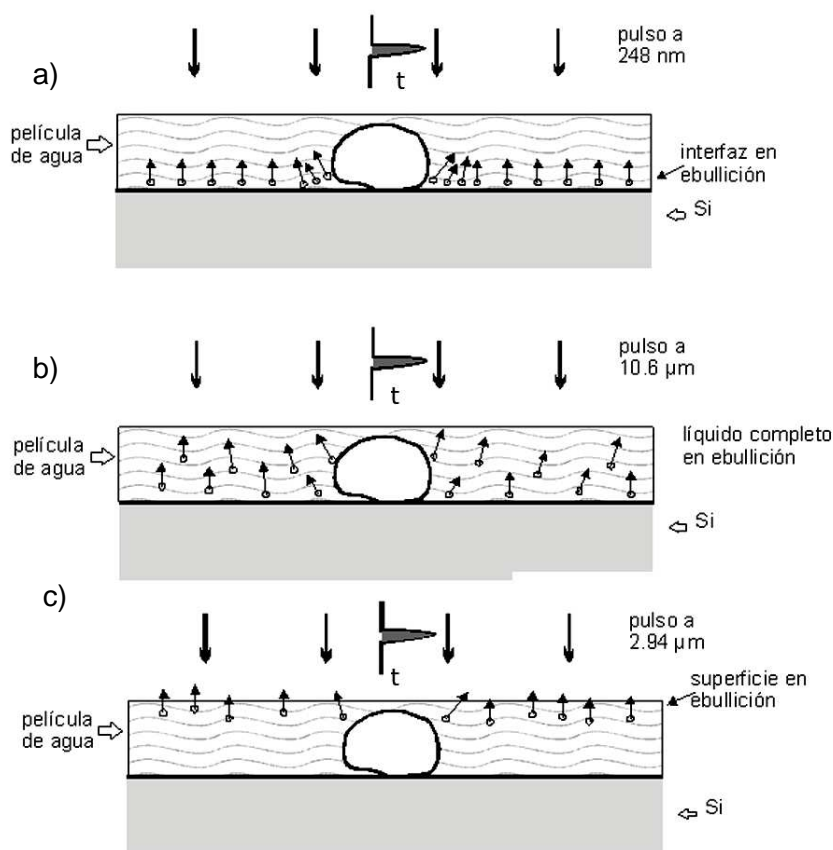


Fig. 11. Limpieza húmeda: (a) absorción del sustrato, (b) absorción parcial del líquido y (c) absorción del líquido.

La mayor eficiencia en el proceso de limpieza sobre distintas superficies se obtiene para la limpieza húmeda, cuando la absorción de la energía ocurre esencialmente en la interface líquido-sustrato. La irradiación produce en ésta un súper calentamiento y la evaporación explosiva de la película de líquido, lo que facilita la remoción de las partículas contaminantes de la superficie del sustrato [4].

2.4.2. ELIMINACIÓN DE PELÍCULAS.

En el caso de capas o películas, las técnicas de limpieza por ablación son principalmente usadas para la remoción de suciedad producida por manipulación (manoseo y uso del objeto), tratamientos previos de limpieza (restos de material en matrices), eliminación de “films” de pinturas, eliminación productos industriales

que deben ser removidos previo a algún tipo de tratamiento, eliminación de contaminantes, eliminación de incrustaciones sobre mármol u óxidos sobre metales, por ejemplo en esculturas, barnices en pinturas de caballete, etc. En todos los casos la ablación sobre la capa tratada produce la eliminación total o parcial de una cierta cantidad de material de la misma, que es expulsado del sustrato. Parámetros físicos como la fluencia, y la longitud de onda del láser empleado definen aspectos importantes del proceso de limpieza [20].

Así mismo, puede usarse la irradiación láser para remover material de una manera controlada por medio de un proceso llamado “espalación” superficial frontal (*front surface spallation*). Entonces se genera un pulso de tensión en la superficie, el cual se propaga tanto adentro como afuera de ésta. Se produce cuando la duración del pulso láser y la relajación térmica son comparables, y para fluencias menores a aquellas típicas de la ablación por evaporación térmica o descomposición fotoquímica, debido a que el material es expulsado en fragmentos sólidos o líquidos, siendo necesaria una mayor energía para romper enlaces y remover moléculas o átomos [21-22].

2.5. MONITORIZACIÓN DEL PROCESO DE LIMPIEZA.

La limpieza de superficies es un aspecto de suma importancia en la preservación de un objeto o para lograr que operaciones de restauración subsecuentes, puedan ser exitosas. Un contaminante se define como cualquier material indeseable que está presente en una superficie [12]. Cuando se habla de limpiar un objeto es necesario definir niveles apropiados de limpieza y, más importante aún, medirlos de manera correcta. Para asegurarse de tener una buena limpieza de superficies, es necesario, no solo contar con técnicas adecuadas sino con métodos para caracterizar los contaminantes que deben ser eliminados.

Los contaminantes pueden ser clasificados como: partículas, películas delgadas (orgánicas e inorgánicas) y contaminación microbiana o biológica. En el caso de

partículas, tenemos por ejemplo, el polvo, micro fragmentos, cabellos, entre otros. En el caso de películas delgadas, grasas, óxidos, residuos químicos que además pueden contener partículas de polvo y de diversos materiales. En el caso de contaminación biológica podemos tener cultivos orgánicos, esporas, etc.

Existen distintos métodos para la monitorización del proceso de limpieza que se pueden clasificar en:

- Indirectos: Estos métodos involucran técnicas en la cual la medición no se realiza en la superficie requerida o en un área de interés.
- Directos: En este caso, tenemos técnicas que realizan la medición en la superficie analizada o en un área de interés, pero donde no se identifican las especies contaminantes presentes.
- Analíticos: Estos son métodos que permiten identificar y cuantificar las especies contaminantes presentes, éstos pueden ser directos o indirectos.

En general, todos estos métodos realizan una comparación entre el estado inicial y final después del tratamiento de la superficie, que en general se mide como porcentaje de limpieza. La monitorización del proceso de limpieza puede hacerse por diversos métodos, por ejemplo por medio de imágenes obtenidas por microscopía de electrónica de barrido (o SEM por sus siglas en inglés, *Scanning Electron Microscope*) [19]. También se emplean métodos espectroscópicos que posibilitan determinar las condiciones de limpieza de las superficies, por ejemplo utilizando EPMA (*Electron Probe Material Analysis*). En este caso las mediciones son realizadas en la muestra original, en la muestra contaminada y en la muestra después de haber sido tratada [18, 23]. La monitorización en este caso, puede hacerse observando la desaparición de los picos de emisión de elementos correspondientes a los contaminantes. Cuando se emplean técnicas de ablación con láser, la monitorización puede realizarse en tiempo real midiendo la amplitud de la señal acústica producida durante el proceso de ablación. En este caso, la señal acústica disminuye a medida que se extrae el material, por ejemplo en función del número de pulsos o del aumento de la fluencia de irradiación. Esta

medición nos da una clara información del nivel de contaminación de la superficie [24]. Otros métodos para determinar la eficiencia del proceso láser son aquellos en los cuales se toman micrografías o imágenes, antes y después del proceso de limpieza, para determinar el porcentaje de cobertura de partículas sobre el sustrato [25-27]; éste análisis es realizado por un software computacional. En el caso de superficies reflectivas, puede medirse la efectividad de la limpieza sobre el sustrato del sustrato, usando una fuente de luz como por ejemplo un láser continuo [28]. Este mismo método puede ser usado midiendo la transmisión en objetos transparentes.

2.6. VENTAJAS DE LA LIMPIEZA LÁSER.

La gran versatilidad de la limpieza láser ha hecho que esta técnica sea usada en distintos campos, entre los que tenemos la restauración y la conservación de objetos de valor patrimonial, microelectrónica, industria del plástico, aviación, óptica, etc. Esta técnica ofrece las siguientes ventajas [11]:

- No es invasiva: No requiere productos químicos ni abrasivos.
- No hay contacto mecánico con la superficie de la pieza.
- Efectos térmicos despreciables.
- Elevado Control y precisión: capas de espesor muy fino, áreas reducidas.
- No produce efectos fotoquímicos posteriores.
- Versatilidad: puede eliminarse cualquier tipo de material.
- Permite eliminación selectiva del material depositado.
- Preserva el relieve superficial.
- Produce mínimo daño ambiental.

Las técnicas de limpieza láser juegan un papel importante en la conservación de obras de arte donde, debido a la complejidad de los sustratos, formados por distintas capas de pintura, variedad de sustratos o su delicadeza y, a los distintos tipos de contaminantes presentes en los mismos, los métodos tradicionales de

limpieza solo consiguen un éxito parcial. Más aún estas técnicas dependen del nivel de experticia del conservador [15]. Cuando se realiza la limpieza de objetos de valor patrimonial, el principal objetivo es que el sustrato o material a limpiar sufra el menor o ningún daño al interactuar con el láser, es por ello que existen gran variedad de estudios destinados a determinar regímenes en los que se proceda a la limpieza sin daño aparente al sustrato.

Gracias a la sensibilidad de la técnica de limpieza láser, al seleccionar adecuadamente los parámetros de ésta, cuando se desea hacer ablación sobre materiales hechos de polímeros complejos, se seleccionan láseres UV para usar fotodisociación producida por la radiación UV que rompe los enlaces covalentes de este tipo de moléculas.

CAPÍTULO 3.

LIMPIEZA DE VIDRIOS Y OBJETOS TRANSPARENTES CON LÁSER.

Existen pocos estudios referidos a la limpieza de vidrios y objetos transparentes con láser. Por un lado, se registran aplicaciones que tratan la eliminación de micro partículas sobre sustratos transparentes. Por otro lado, existen aplicaciones en la conservación de objetos patrimoniales. En este caso se busca la eliminación de suciedades superficiales sin alterar al sustrato por lo cual el láser presenta grandes ventajas respecto de otros métodos [29].

Una interesante aplicación es la referida a la limpieza con láser de huellas dactilares depositadas sobre objetos de vidrio y cuarzo, realizado por Lu et al [23]. En este trabajo se utiliza un láser de excímeros ($\lambda=243$ nm) y se realiza la limpieza primero con irradiación frontal (donde se encuentra depositadas las huellas dactilares), y luego haciendo incidir el láser por la superficie opuesta a donde se encuentran las huellas, comparando la eficiencia de ambos procedimientos. En las figuras 12 y 13 se muestran los resultados obtenidos por los autores de dicho trabajo [23].

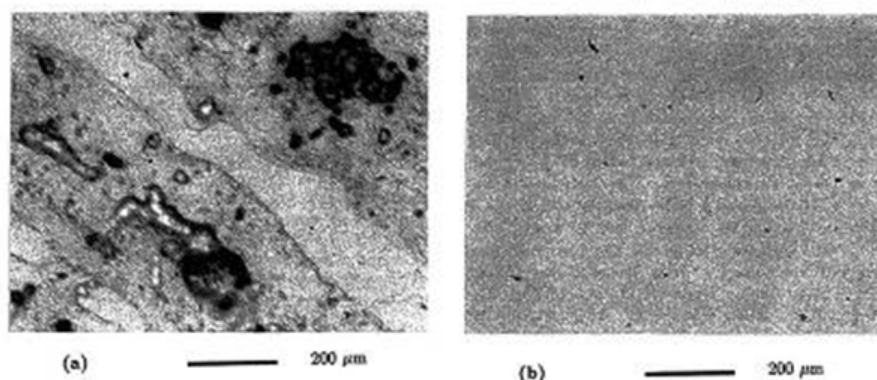


Fig. 12. Limpieza laser de una superficie de vidrio con huellas dactilares: (a) Micrografía de la muestra antes de la limpieza (b) Micrografía después de limpieza haciendo incidir el láser sobre la

superficie en que se encuentra la huella. La limpieza fue realizada con 2 pulsos láser de fluencia 450 mJ/cm^2 y $\lambda = 248 \text{ nm}$ (excímero) [23].

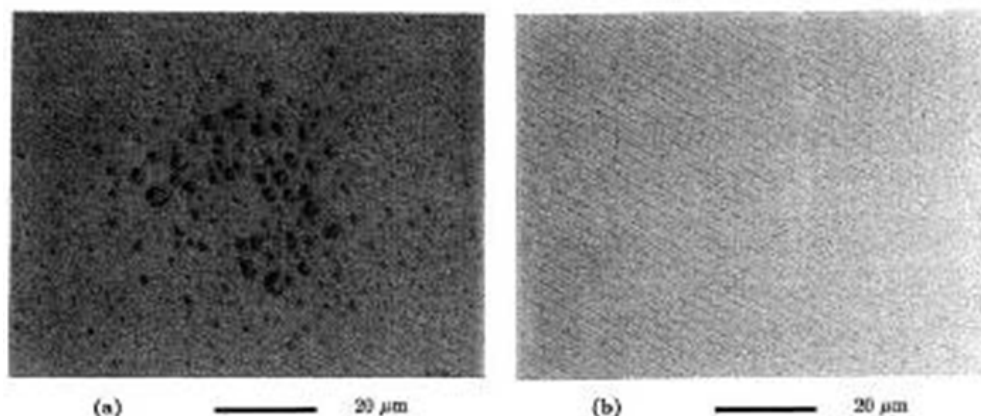


Fig. 13. Limpieza laser de una superficie de vidrio con huellas dactilares: (a) después de 1200 pulsos en irradiación directa, existen zonas en las cuales aún no se ha podido remover las huellas dactilares (b) 600 pulsos irradiación opuesta, se observa una zona más limpia en comparación con la irradiación directa. $F=400\text{mJ/cm}^2$ láser: excimer $\lambda=248 \text{ nm}$ [23].

Como puede observarse de la figura 13, hay una mayor efectividad en la limpieza cuando se hace incidir el láser por la cara opuesta. El efecto del momento de los fotones en el pulso láser, produce una presión durante la interacción del pulso con el sustrato. Esta presión tiene un valor muy alto, del orden de 10^4 N/m^2 , valor calculado para los parámetros láser en utilizados por Lu et al. [23]. Este momento ejerce una presión en el caso de irradiación frontal que presiona a las huellas dactilares hacia el sustrato. En el caso opuesto esta presión es ejercida hacia afuera del sustrato, hacia la región donde se encuentra el aire, que ofrece una menor resistencia a la producida por el sustrato [23].

La idea de realizar la limpieza de láminas de vidrio por la cara opuesta en la que se encuentra la suciedad fue plasmada en una patente [30-31]. Los autores exploraron la eliminación de pinturas, hollín, tintas, etc. por este procedimiento, mostrando que se obtiene una mayor eficiencia en la limpieza, respecto del caso en que esta se realiza haciendo incidir el láser en forma directa. La figura 14 muestra un ejemplo aplicado a la eliminación de pintura negra sobre un sustrato de vidrio. Los mismos autores sugirieron la posibilidad de utilizar esta idea para limpiar la superficie exterior de ventanas o paredes de vidrio desde dentro del

local, facilitando con ello el mantenimiento de superficies de difícil acceso como es el caso de edificios altos.

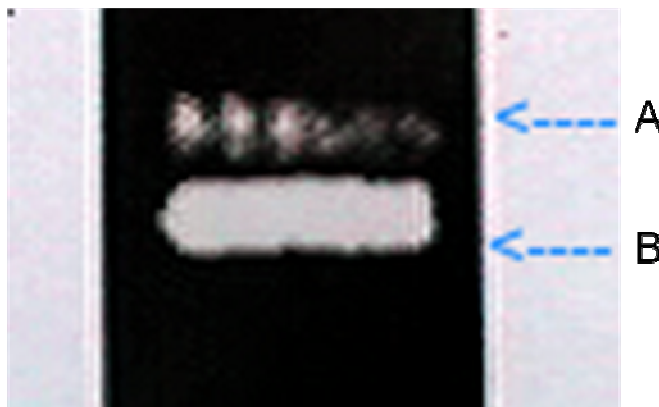


Fig. 14. Eliminación de pintura negra depositada sobre vidrio utilizando ablación láser. (A) Resultado obtenido haciendo incidir cada pulso láser por la cara en que se encuentra depositada la pintura. (B) Resultado obtenido haciendo incidir cada pulso láser por la cara opuesta [31].

En el caso de la conservación y restauración de vidrios de valor patrimonial, existen diversos trabajos en los que los tratamientos con láser forman parte de un enfoque multidisciplinario en el que participan restauradores, expertos en láser, biólogos, etc. En estos vidrios, el efecto del paso del tiempo, su exposición a contaminantes en el aire, a la humedad, etc., suele generar incrustaciones de origen biológico, así como la formación de sustancias orgánicas que se encuentran fuertemente adheridas a la superficie [29, 32-33]. Ésta es una situación típica en ventanales de vidrio y vitreaux de catedrales y edificios antiguos. El intercambio de iones entre el vidrio y los contaminantes produce la formación de una capa de gel sobre el sustrato y una costra de corrosión en la parte superior, esta capa de gel actúa como una piel protectora sobre el vidrio y debe ser protegida sin dañar cuando se realizan los tratamientos de limpieza y restauración [32].

CAPÍTULO 4.

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.

En este capítulo se describirán las principales características del instrumental, los equipos y las técnicas empleadas en el trabajo experimental de esta proyecto.

4.1. “SETUP” EXPERIMENTAL.

4.1.1. LÁSER Nd: YAG.

El láser utilizado fue un *Láser Nd:YAG* marca “Continuum, modelo Surelite II-10” (Continuum®, Santa Clara, CA, USA) con las características que se describen en la tabla 1 [34]:

Tabla 1. Características del láser empleado.

Laser Continuum Surelite II-10 Nd:YAG laser	
Descripción	
Frecuencia Razón de repetición (Hz)	10
Energía máxima	(mJ)
1064 nm	650
532 ¹ nm	300
355 nm	100/160 ²
266 nm	80
Duración de pulso ³	(ns) (± 0.5)
1064 nm	5-7

¹ Con el duplicador de frecuencia II

² Opción de alta energía UV con el duplicador de frecuencia tipo I

³ Ancho completo a mitad de la máxima intensidad (fwhm)

532 nm	4-6
355 nm	4-6
266 nm	4-6
Ancho de línea	(cm^{-1})
Stándard	1
Alimentado por inyección ⁴	0,005
Divergencia ⁵ (mrad)	0.6
Diámetro de la barra activa (mm)	7
Estabilidad de energía ⁶	($\pm\%$)
1064 nm	2.5; 0.8
532 nm	3.5; 1.2
355 nm	4.0; 1.3
266 nm	7.0; 2.3
Fluctuación de potencia ⁷	($\pm\%$)
1064 nm	3.0
532 nm	6.0
355 nm	6.0
266 nm	8.0
Perfil espacial del haz ⁸	[R^2 del ajuste]
Campo cercano (<1m)	0.70
Campo lejano (∞)	0.95
Desviación de gaussiano ⁹	
Campo cercano (<1m)	30

4.1.2. DETECCIÓN DE POTENCIA/ENERGÍA.

Para determinar la energía de los pulsos láser se utilizó un detector piroeléctrico RjP-735 y un radiómetro universal Rm-6600 (Laser Probe Inc., Utica, NY, USA).

⁴ La alimentación por inyección reduce la energía en un 20%

⁵ Ángulo completo para el 86% de la energía

⁶ El primer valor representa el disparo a disparo para el 99.9% de los pulsos, el segundo valor representa RMS

⁷ Promedio de 8 horas con $\Delta T_{\text{room}} < \pm 3^\circ\text{C}$

⁸ Con un ajuste gaussiano por cuadrados mínimos. Un ajuste perfecto debería tener un coeficiente de 1

⁹ Desviación máxima en el centro del haz ($\pm\%$)

Tabla 2. Características del detector piroeléctrico empleado.

RjP-735 Pyroelectric Energy Probe [35]	
Descripción	
Respuesta espectral	0,18 – 2 μm
Energía total máxima tolerable	1 J
Máxima densidad de energía tolerable	1 J/cm ²
Máxima densidad de potencia de pulso pico (pulso de 30ns) tolerable	1 MW/cm ²
Máxima densidad de potencia media tolerable	5 W/cm ²
Energía mínima detectable	100 nJ
Máxima razón de repetición de pulso	40 Hz
Máximo ancho de pulso	1,0 ms
Precisión de calibración	$\pm 5\%$
Linealidad	$\pm 0,5\%$
Área activa del detector	1 cm ²
Escala completa de rangos	6; 20 (30) μJ – 1 J (dependiente de la lectura)

Tabla 3. Características del radiómetro universal empleado.

Rm-6600A Universal Radiometer [36]	
Descripción	
Barra gráfica	
Modo del display	Canales A, B
Resolución	1%
Razón de actualización del display	3 Hz
Medición de energía	
Máximo ancho del pulso	250 ms (dependiente de la sonda)
Máxima razón de repetición	1 Hz (dependiente de la sonda)
Resolución	0.003% de la escala máxima
Factor de calibración	De 0.100 a 1.000
Razón de rango	10 ¹⁶ a 1 (dependiente de la sonda)
Razón de precisión	± 2 LSD

Selección del trigger	Interno, externo
Trigger interno (Auto)	A o B; energía mayor al 7% de esc. Max.
Trigger externo	TTL; borde del trigger con $\pm 20 \mu s$ del comienzo óptico del pulso
Precisión	$\pm 0.5\%$

4.1.3. MEDICIÓN DE SEÑALES ACÚSTICAS.

Para poder registrar las señales acústicas generadas en la ablación, se utilizó un micrófono capacitivo “electret” comercial, con polarización a base de un circuito de manufacturación propia que se muestra en la figura 15. El micrófono fue alimentado con 9V de corriente continua, las máximas señales adquiridas no eran mayores que este valor.

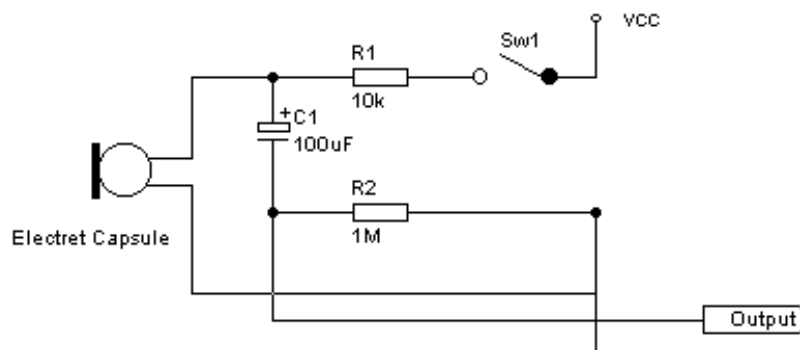


Fig. 15. Circuito de polarización del micrófono “electret”.

4.1.4. ADQUISICIÓN DE SEÑALES ACÚSTICAS.

Para la adquisición de las señales acústicas se contó con un osciloscopio digital Tektronix TDS420A (Tektronix, Inc., Beaverton, OR, United States).

Tabla 4. Características del osciloscopio empleado.

Osciloscopio Tektronix TDS420A [37]	
Descripción	
Ancho de banda	200 MHz
Canales	2
Razón de muestreo	100 MS/s en todos los canales
Sensitividad	1 mV a 10 V/div (con ajuste fino calibrado)
Rango de posición	±5 divisiones
Rango de compensación	±1 V de ±1 mV/div a ±99.5 mV/div; ±10 V de 100 mV/div a 995 mV/div; ±100 V de 1 V/div a 10 V/div
Precisión de ganancia en DC	±1.5%
Resolución vertical	8 bit (256 niveles sobre 10.24 divisiones verticales)
Selecciones análogas de ancho de banda	20 MHz, 100 MHz y completo
Acople de entrada	AC, DC, GND
Selecciones de impedancia de entrada	1 M Ω en paralelo con 15 pF o 50 Ω (acople DC y AC)
Entrada máxima de voltaje	300 V CAT II ±400 V _p . Degradación a 20 dB/decada por debajo de 1 MHz, 1 M Ω o GND acoplada
Aislamiento de canal	> 100:1 a 100 MHz para cualquiera de los canales
Límite de acoplamiento DC para baja frecuencia	≤10 Hz cuando acople AC en 1 M Ω y ≤10 kHz cuando acople AC en 50 Ω

4.1.5. MEDICIÓN DE ESPESORES DE PINTURAS.

Para la medición de los espesores de las pinturas depositadas sobre los sustratos de vidrio se usó una máquina de medición universal, MU-214 B (Société Genevoise D'instruments De Physique, Ginebra, Suiza)

Tabla 5. Características de la máquina de medición universal.

Rangos de medición	
Eje x	0 – 400 mm
Eje y	0 – 100 mm
Eje z	0 – 700 mm
Mínima lectura	1 μm
Incertidumbre de calibración	1,7 μm ¹⁰

4.2. PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS Y MEDICIÓN DE LOS ESPESORES DE PINTURA DEPOSITADOS.

Las muestras fueron preparadas utilizando sustratos de vidrios de 3 mm de espesor, transparentes, lisos y esmerilados (rugosos). Sobre estos sustratos se depositó pintura mate satinado en aerosol, de coloraciones blanco y negro. Para lograr distintos espesores se procedió a aplicar 2, 4 y 6 capas sucesivas de pintura sobre la misma porción de superficie. Así, se prepararon en total 4 tipos de muestras, cada una con 3 espesores diferentes:

- Vidrios lisos con pintura negra (3 espesores)
- Vidrios lisos con pintura blanca (3 espesores)
- Vidrios esmerilados con pintura negra. (3 espesores)
- Vidrios esmerilados con pintura blanca (3 espesores)

La medición de los espesores se realizó en el Centro de Investigación en Metrología y Calidad (CEMECA) de la ciudad de La Plata, Provincia de Buenos Aires, Argentina, utilizando la máquina de Medir Universal descrita anteriormente.

¹⁰ Datos proporcionados por el CEMECA, (Centro de investigación en Metrología y Calidad – Campus tecnológico Lemit, M. B. Gonnet – Buenos Aires – Argentina)

Las mediciones se hicieron sobre 10 puntos distribuidos en la muestra, como se muestra esquemáticamente en la figura 16.

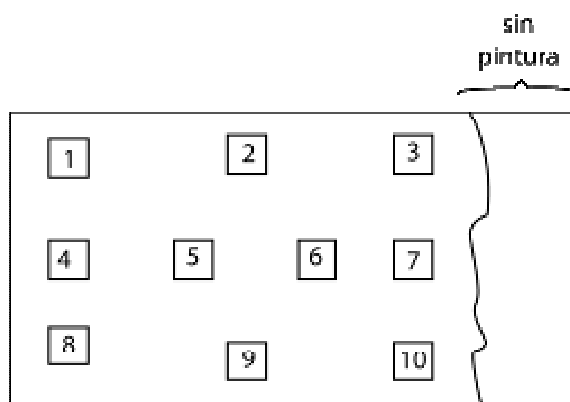


Fig. 16. Muestra de vidrio: Ejemplo de una muestra típica, donde se destaca la región sin pintura utilizada como referencia para las medidas del espesor y una colección de 10 zonas posibles donde se mide el espesor.

Para determinar el espesor de la pintura se requiere tener como referencia el espesor del sustrato. Para ello se procedió a quitar la pintura en uno de los extremos de cada muestra. La determinación del espesor de la pintura se realiza midiendo primero el espesor total de la muestra (sustrato + pintura) y luego el del sustrato. Con los valores medidos se procedió a calcular el espesor medio como la diferencia entre el espesor de la placa con pintura y sin pintura.

La figura 17 muestra un gráfico en el que se ha representado el espesor medio y su incertidumbre, determinado mediante las mediciones, en función del número de capas de pintura depositadas sobre la superficie. Estos gráficos son razonablemente reproducibles por lo que, como puede observarse, a pesar de lo rudimentario del método de fabricación de la capas de pintura de distinto espesor, se puede hacer una buena correlación entre deposiciones y espesor utilizando este tipo de gráficos.

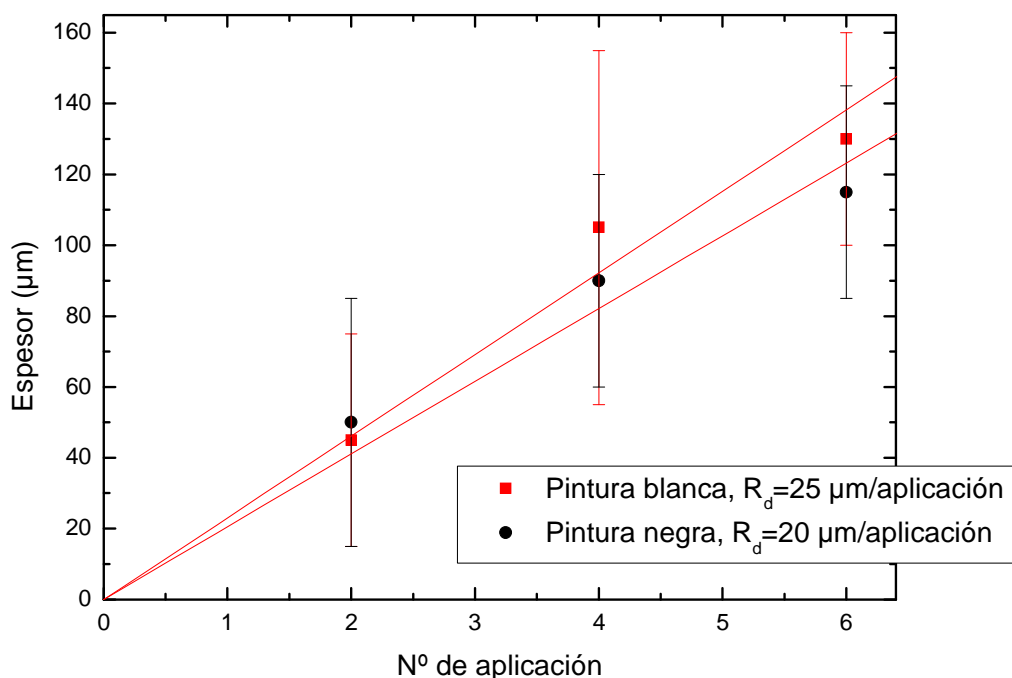


Fig. 17. Valor medio del espesor de pintura de la muestra y su incerteza, determinado mediante mediciones, en función del número de capas de pintura depositadas sobre la superficie. R_d representa la razón de deposición como la pendiente de la recta del ajuste lineal.

Ese tipo de tratamiento solo pudo realizarse con los sustratos de vidrio liso, ya que en el caso del vidrio esmerilado la rugosidad del sustrato no permite tener una buena referencia, por lo que no fue posible determinar los espesores con el método anterior. En este caso se prepararon muestras con 2, 5 y 6 aplicaciones y se extrapolaron los valores de espesor obtenidos de los gráficos de sustrato liso. Para ello las deposiciones de pintura se hicieron simultáneamente en ambos sustratos y en igualdad de condiciones. La Tabla 6 muestra un resumen de los sustratos preparados y los espesores correspondientes.

Tabla 6. Espesores de las muestras estudiadas

Nº ap.: número de aplicaciones de pintura

Sustrato	Vidrio Esmerilado(espesor 3mm)				Vidrio Liso (espesor 3mm)			
Color de la pintura depositada	Blanco		Negro		Blanco		Negro	
Espesores	Nº ap	Espesor (µm)	Nº ap.	Espesor (µm)	Nº ap.	Espesor (µm)	Nº ap.	Espesor (µm)
	2	50±30	2	40±30	2	45±30	2	50±35
	5	125±40	5	100±40	4	105±50	4	90±30
	6	150±40	6	120±40	6	130±30	6	115±50

4.3. DETERMINACIÓN DE UMBRALES DE ABLACIÓN.

4.3.1. MONTAJE EXPERIMENTAL PARA MEDICIÓN DE UMBRALES.

El montaje experimental utilizado para determinar umbrales de ablación láser se muestra en las figuras 18 y 19. El sistema está constituido por el láser Nd:YAG ($\lambda=1064\text{nm}$) seguido de una placa agujereada (en adelante *pinhole*) con una abertura circular menor que la sección del haz, que permite controlar la forma del mismo haciéndolo más homogéneo. A continuación se ubica un prisma para dirigir el haz del láser a donde se encuentran el resto del experimento. El haz se hace pasar luego por un sistema formado por la combinación de una placa de media onda y un polarizador, el cual permite atenuar la energía en forma variable. El haz es enfocado sobre la muestra por medio de una lente plano-convexa. Un separador de haz de vidrio (beam splitter) permite desviar una porción del haz, la que se utiliza para registrar la energía que incide sobre la muestra.

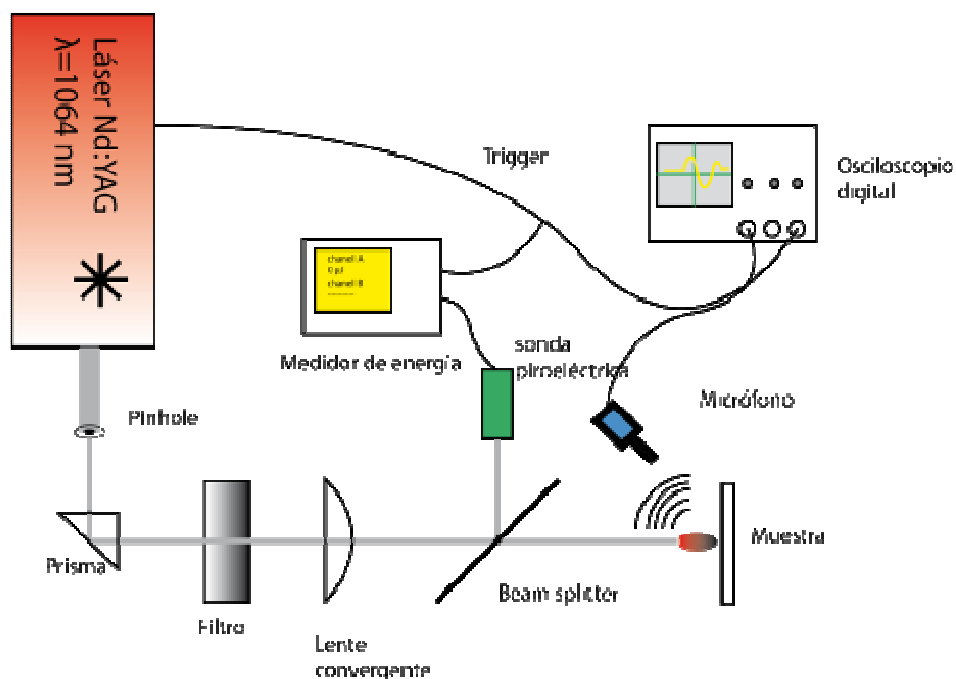


Fig. 18. Esquema experimental empleado para determinar umbrales de ablación.

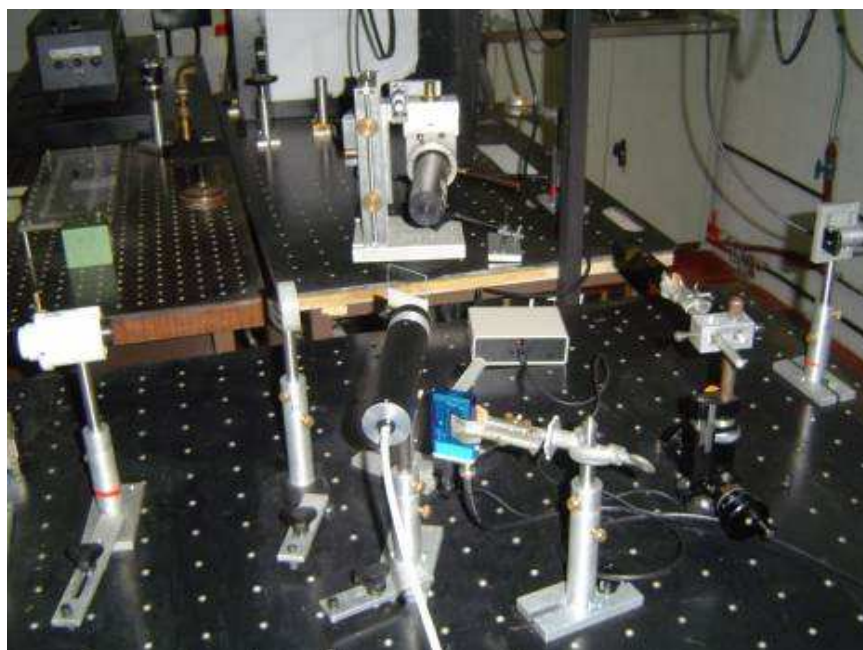


Fig. 19. Fotografía del montaje experimental. Se muestran los elementos descritos en el montaje experimental de la figura 18.

La energía se mide con el detector piroeléctrico descrito en 4.2.2. Para monitorizar el proceso de ablación y determinar los umbrales se registra la señal acústica producida durante el proceso de ablación empleando un micrófono

electret descrito en 4.1.3, dirigido sobre el punto de impacto del láser. La señal detectada es registrada en el osciloscopio digital.

4.3.2. CALIBRACIÓN DE LOS INSTRUMENTOS Y DETERMINACIÓN DE ÁREAS DE IMPACTO.

Antes de realizar las mediciones se procedió a calibrar el separador de haz (“beam splitter”) para tener un correcto registro de la energía que incide sobre la muestra. Asimismo, se determinó la región de linealidad de la respuesta del micrófono. Finalmente, una vez ajustado el haz, se determinaron los diámetros de los “spots” de impacto y consecuentemente, la fluencia láser. Estos procedimientos se describen a continuación.

4.3.2.1. Calibración del separador de haz y del medidor de energía.

Para determinar la energía real incidente sobre la muestra, pulso a pulso, se calibró el separador de haz, obteniéndose el factor correspondiente. Para ello se utilizaron dos detectores piroeléctricos en la configuración de la figura 20. Ubicado en la posición de la muestra el primero mide la energía incidente en la muestra, que es transmitida a través del separador de haz. El otro medidor registra simultáneamente la energía reflejada en el separador de haz. Usando el atenuador de energía se modifica gradualmente la energía incidente. Los valores de energía reflejada y transmitida se representan en un gráfico. De la recta obtenida se halla el factor de calibración, como se muestra en la figura 21. Una vez calibrado el separador de haz, las mediciones de energía incidente en la muestra se realizan midiendo la energía reflejada y corrigiendo por este factor.

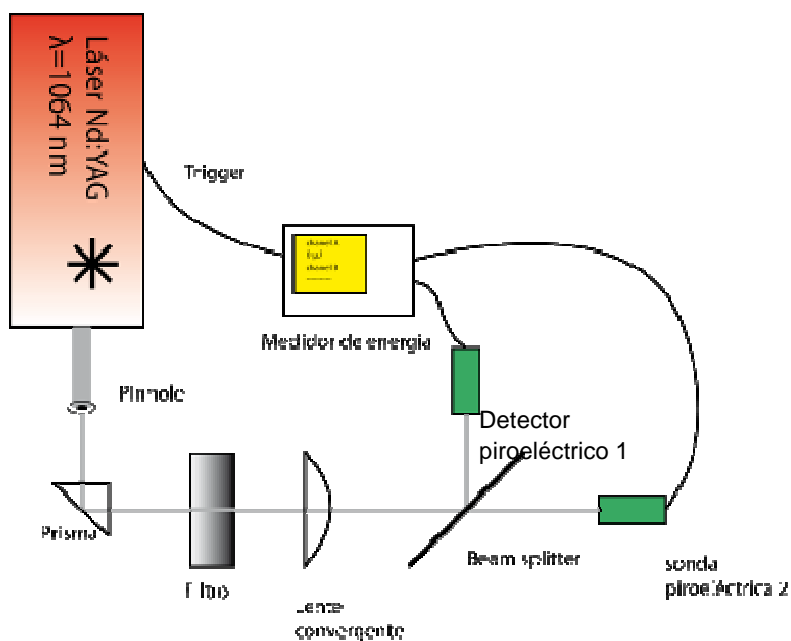


Fig. 20. Esquema empleado para la calibración del separador de haz (“beam splitter”). Mediante este montaje se mide simultáneamente la energía reflejada y transmitida por el beam splitter usando dos detectores piroeléctricos.

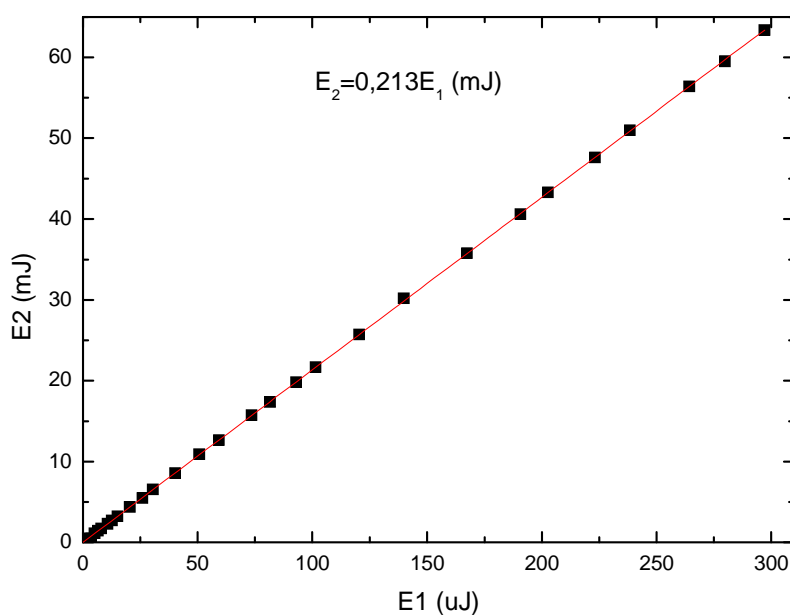


Fig. 21. Calibración del beam splitter. A partir de la ecuación obtenida del análisis de regresión, se obtiene el valor de energía depositada sobre el sustrato (E_2) en función de la energía medida E_1 del haz reflejado.

4.3.2.2. Calibración del detector acústico.

Para determinar la región de respuesta lineal del micrófono en función de la energía de ablación, se optimizó su ubicación y se lo conectó a un osciloscopio donde se registró la señal acústica. Se utilizó la máxima amplitud pico a pico de esa señal acústica, como medida del proceso de ablación. Utilizando una muestra de hierro de uniforme de 1 cm de espesor como patrón de referencia, se lo ablacionó variando la energía y registrando la señal acústica. Los valores de energía y señal acústica se graficaron y así se pudo determinar la región de linealidad del detector. La figura 22 muestra este resultado y la región de saturación del detector. Para trabajar en los futuros experimentos siempre en la región lineal, se procedió a cubrir con un atenuador de espuma de goma la cabeza del micrófono hasta lograr que la máxima medida esperada se encuentre dentro del rango lineal (Fig. 23).

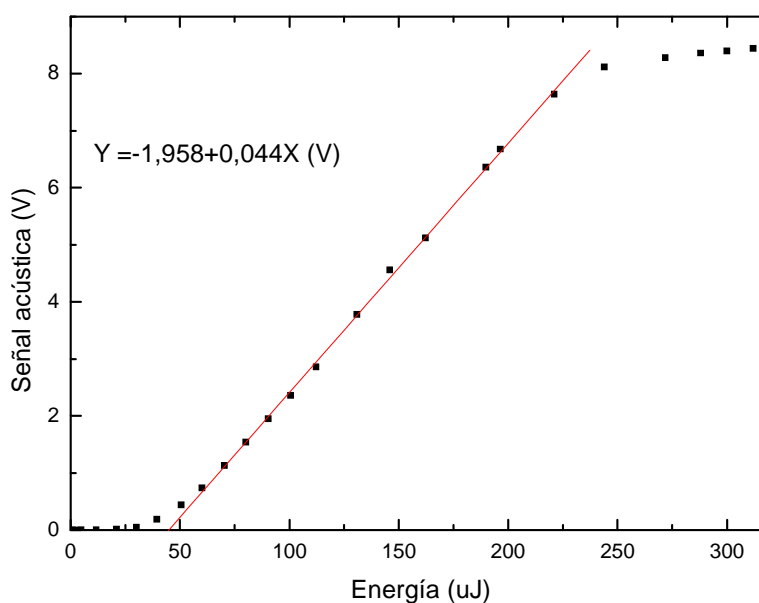


Fig. 22. Curva del detector acústico sin atenuar. Se observa que para valores altos de energía el detector presenta saturación.

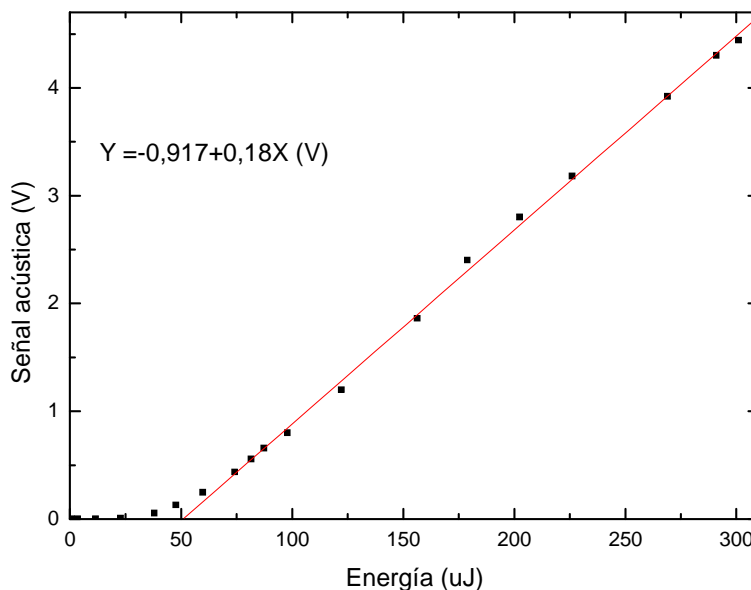


Fig. 23. Curva del detector acústico atenuado. En esta gráfica se observa que en todo el rango de energía de trabajo el micrófono presenta una respuesta lineal.

4.3.2.3. Determinación de los diámetros del “spot” y de las fluencias de irradiación

La fluencia se mide comúnmente en unidades de J/cm^2 y mide la energía depositada sobre una superficie por unidad de área, es por esto que se debe determinar el área irradiada sobre la muestra. Para determinarla se procedió a medir el cráter de ablación formado por el haz, cráter que se muestra en la figura 24. Dado que el mismo tiene forma aproximadamente circular, para determinar el área podemos usar la expresión:

$$A = \frac{\pi D^2}{4} \quad (12)$$

Donde A es en área y D es el diámetro del “spot”

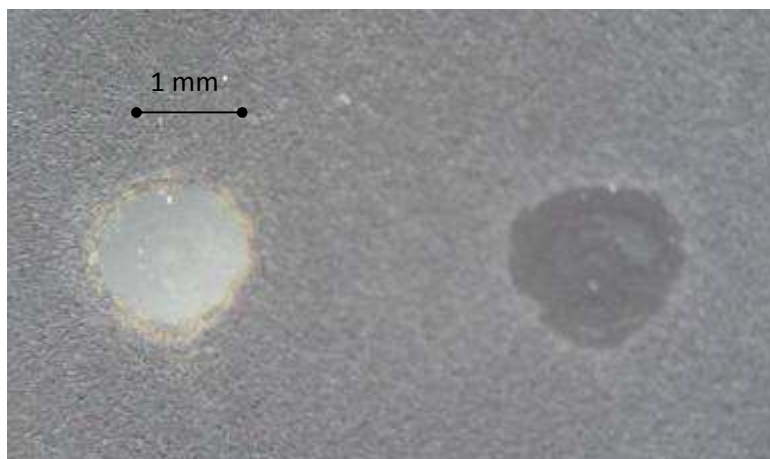


Fig. 24. Cráteres formados por ablación. A la izquierda, un cráter completamente limpio después de producir la ablación con varios pulsos, a la derecha, el cráter de ablación de un único pulso.

Se tomaron varias medidas de los cráteres de ablación para determinar un diámetro medio. La fluencia se determinó como el cociente entre la energía E medida que incide sobre la muestra, y el área ablacionada usando la relación (13).

$$F = \frac{E}{A} \quad (13)$$

4.4. MONTAJE EXPERIMENTAL EMPLEADO PARA LA LIMPIEZA CON LÁSER DE PINTURA DEPOSITADA SOBRE SUSTRATOS DE VIDRIO.

El sistema experimental utilizado para el experimento de limpieza de pintura depositada sobre sustratos de vidrio se muestra en la figura 25. Este montaje es similar al usado para la determinación de umbrales de ablación, con la diferencia de que en este caso se incluye el uso de un láser continuo He-Ne (632.8 nm), un fotodiodo y otro osciloscopio.

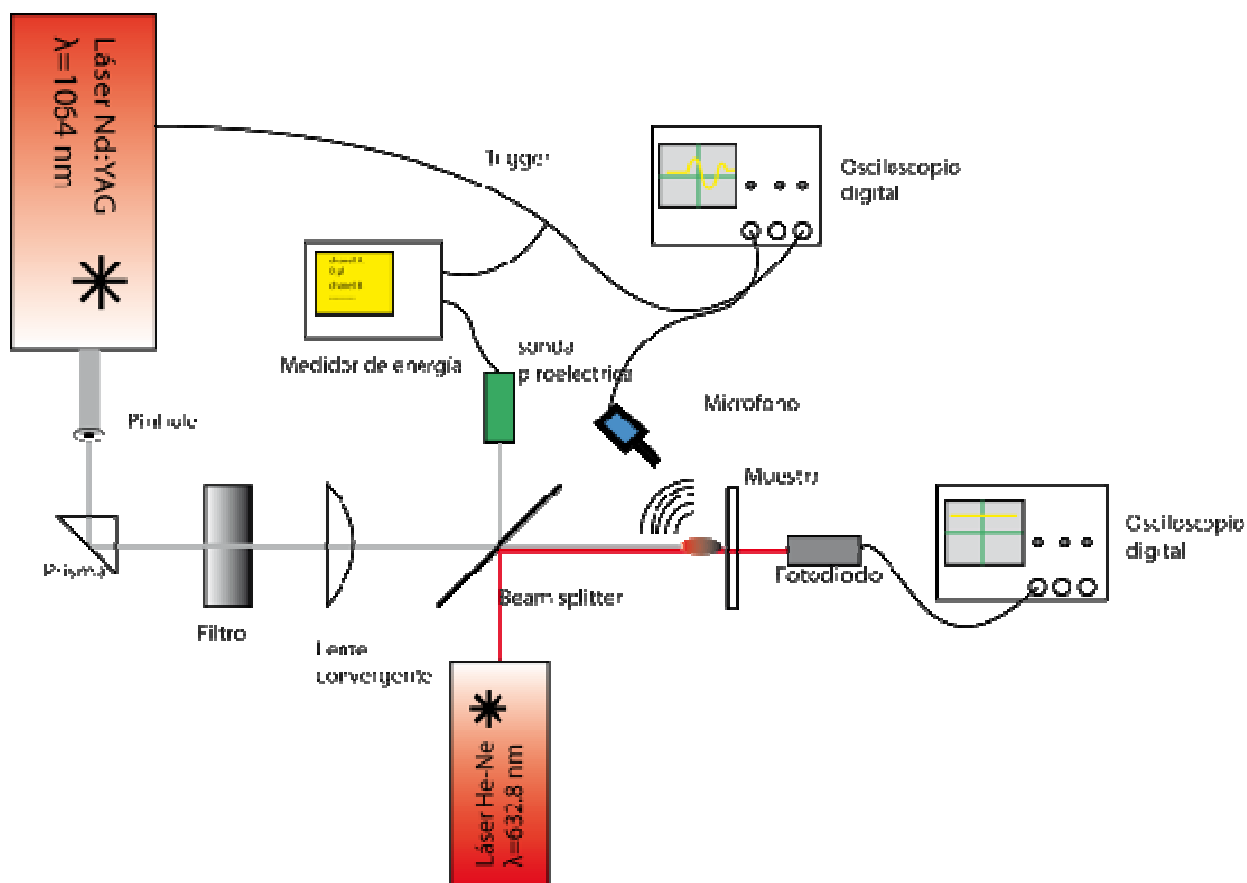


Fig. 25. Esquema del montaje experimental utilizado para realizar la limpieza con láser de pinturas sobre sustratos de vidrio.

Estos tres últimos elementos se utilizan para poder medir la trasmisión del sustrato después de producida la ablación, la luz del láser continuo producen en el fotodiodo una señal que será mayor dependiendo de la intensidad del láser que atraviesa la muestra. Esto permitirá hacer una medición de la transmisión alcanzada después del proceso de ablación en tiempo real. Antes de realizar las mediciones se procedió a calibrar el fotodiodo para determinar su respuesta en función de la intensidad del láser continuo. En la figura 26 se muestra la región de linealidad del fotodiodo.

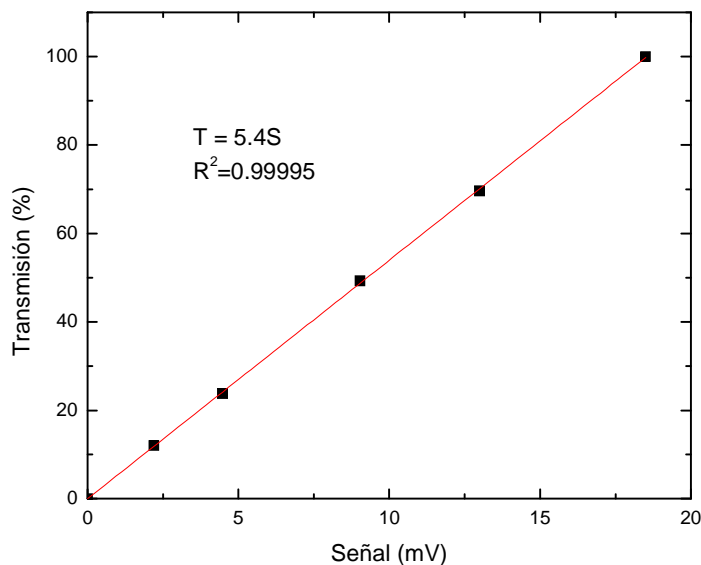


Fig. 26. Respuesta del fotodiodo: Señal transmitida detectada en función de la intensidad del laser He-Ne.

4.5. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL UTILIZADO PARA LA LIMPIEZA CON LÁSER DE PINTURAS SOBRE SUSTRATOS DE VIDRIO.

Para poder estudiar el proceso de limpieza con láser de pinturas sobre sustratos de vidrio se realizaron dos tipos de experimentos. En el mismo sustrato se caracterizó, por un lado, la eficiencia de la limpieza cuando el láser incide por la cara en que se encuentra la pintura. Por otro lado, dando vuelta el mismo sustrato se caracterizó la eficiencia de la limpieza cuando el láser incide por la cara opuesta a la que tiene la pintura, tal como se esquematiza en la figura 27. En estos experimentos se midieron simultáneamente la transmisión, la energía incidente y la señal acústica en volteos producida en función del número de pulsos láser que incidió en un mismo punto. Los valores de la señal acústica obtenidos se dividieron para la fluencia de irradiación y luego fueron normalizados al valor máximo. De esa manera, los experimentos en irradiación directa y en irradiación opuesta pudieron ser comparables, al no ser en ambas geometrías de irradiación los valores máximos los mismos.

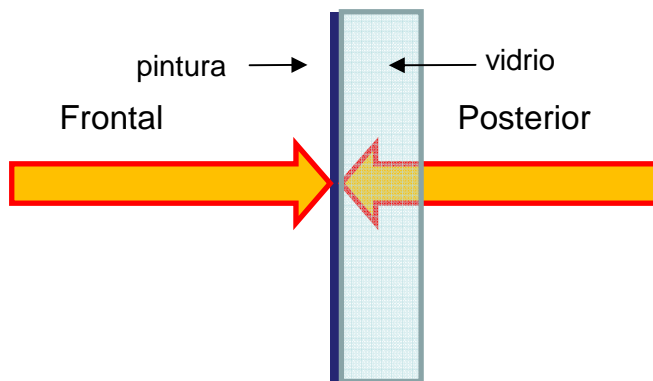


Fig. 27. Esquema que muestra el procedimiento experimental utilizado para la limpieza con láser de pinturas sobre sustratos de vidrio. En el caso de la irradiación frontal, el haz láser incide directamente sobre la capa de pintura (color azul) mientras que en irradiación posterior, el haz incide a través del vidrio.

CAPÍTULO 5.

FLUENCIAS UMBRALES DE ABLACIÓN LASER PARA PINTURAS SOBRE VIDRIO.

En este capítulo se presentan los resultados referidos a la determinación de las fluencias umbrales de ablación láser de pinturas depositadas sobre sustratos de vidrio. Se entiende por fluencia umbral al valor mínimo de fluencia láser necesaria para ablacionar un material determinado.

5.1. FLUENCIAS UMBRALES DE ABLACIÓN.

Utilizando la configuración experimental descrita en 4.3.1 y las muestras descritas en 4.2 y en la tabla 5, se midió para cada muestra la energía incidente de cada pulso E y la señal acústica S generada por la ablación. Con la ayuda del atenuador se varió la energía desde un valor mínimo hasta el máximo valor de trabajo. Para cada una de las muestras (12 en total) se realizaron varias repeticiones de las medidas, con las cuales, se obtuvieron curvas con una cantidad de valores obtenidos en medidas independientes para varios valores de fluencia y para los casos en que estos valores eran cercanos, fueron promediados. Esto es importante, ya que si la deposición de pintura no es del todo homogénea en una misma región, los resultados pueden presentar una dispersión importante. Con las medidas realizadas se construyeron las curvas de ablación, graficando la señal acústica en función de la fluencia de cada pulso. De estos gráficos se determinó la intersección en el eje horizontal de la recta que mejor se ajusta en la región lineal de ablación [38], ya que dicha intersección representa el valor umbral de ablación.

En la figura 28 se muestra el ejemplo para el caso de pintura blanca de espesor 50 μm depositada sobre vidrio esmerilado.

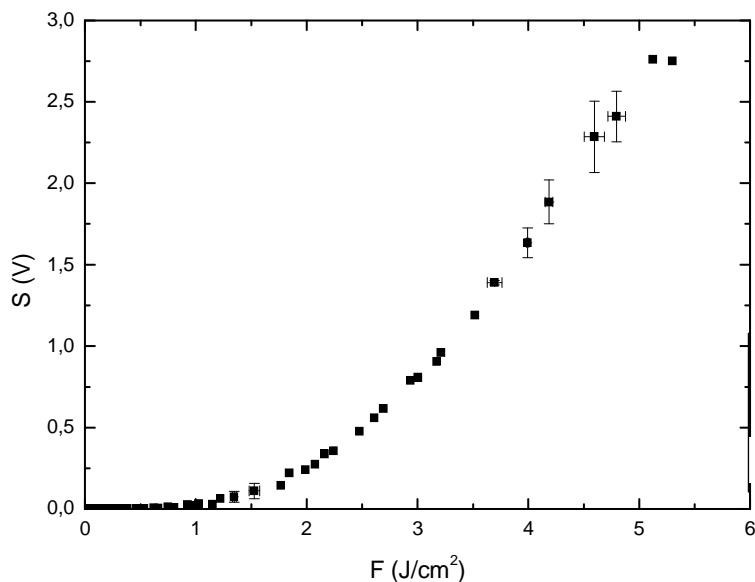


Fig. 28. Ejemplo de la construcción de una Curva de ablación de pintura blanca (50 μm de espesor) depositada sobre vidrio esmerilado.

5.1.1. RESULTADOS.

Para cada una de las 12 muestras estudiadas se construyó una gráfica como la de la figura 28. Las figuras 29, 30, 31 y 32 muestran los resultados obtenidos. Se determinó la fluencia umbral de ablación buscando la intersección de la recta que mejor ajusta las medidas en la región lineal de ablación, con el eje de la fluencia. Este ajuste se muestra en los insertos de las figuras, donde además se detallan los valores de fluencia umbral determinados.

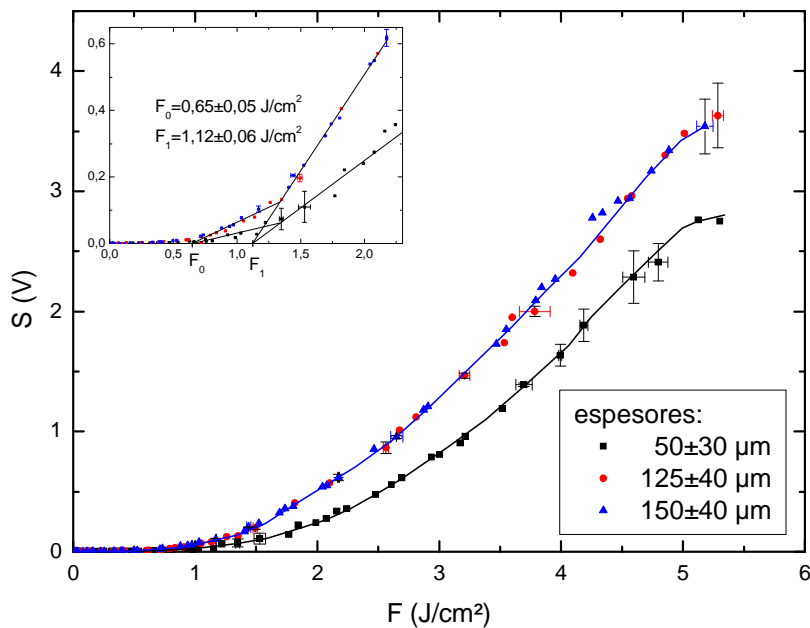


Fig. 29. Señal acústica producida durante la ablación en función de la fluencia láser incidente. Muestras: pintura blanca (espesores 50, 125 y 150 μm) depositada sobre vidrio esmerilado. En el inserto se muestra la determinación de las fluencias umbrales de ablación y sus valores.

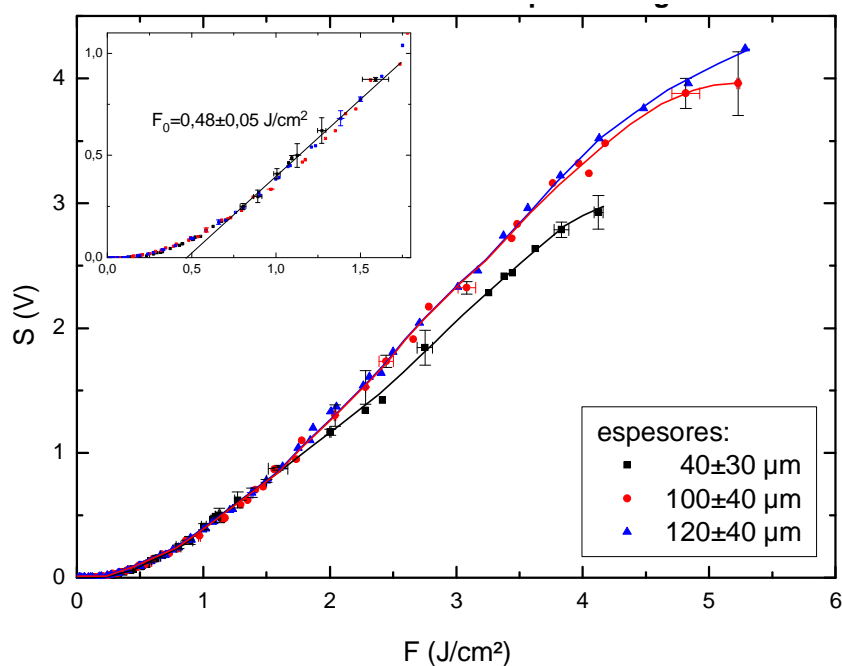


Fig. 30. Señal acústica producida durante la ablación en función de la fluencia láser incidente. Muestras: pintura negra (espesores 40, 100 y 120 μm) depositada sobre vidrio esmerilado. En el inserto se muestra la determinación de las fluencias umbrales de ablación y sus valores.

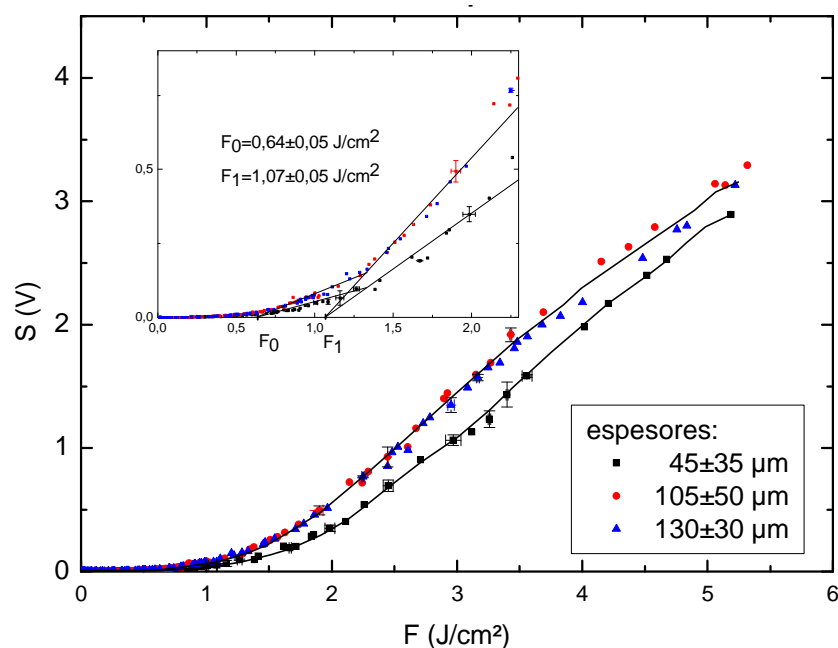


Fig. 31. Señal acústica producida durante la ablación en función de la fluencia láser incidente.

Muestras: pintura blanca (espesores 45, 105 y 130 μm) depositada sobre vidrio liso. En el inserto se muestra la determinación de las fluencias umbrales de ablación y sus valores.

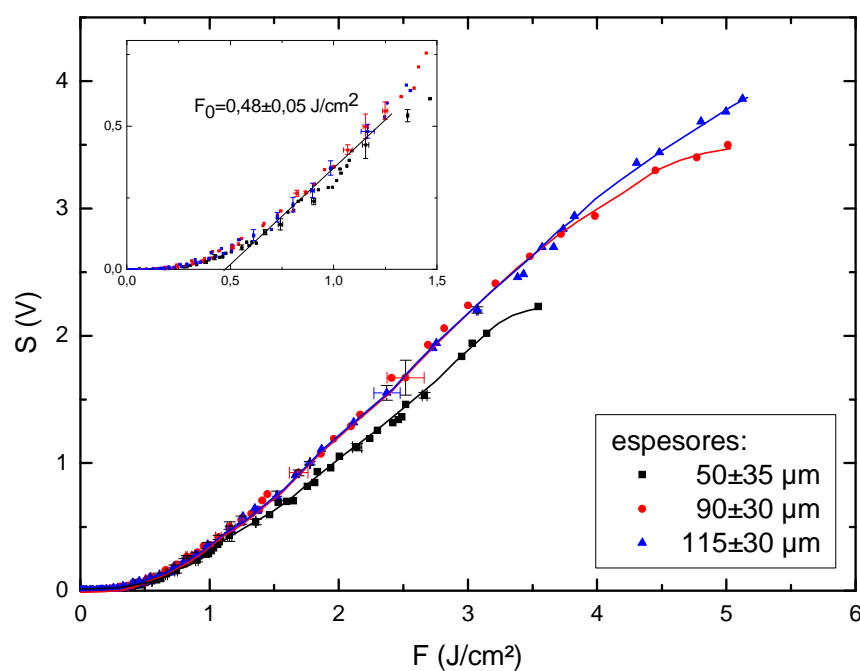


Fig. 32. Señal acústica producida durante la ablación en función de la fluencia láser incidente.

Muestras: pintura negra (espesores 50, 90 y 115 μm) depositada **sobre vidrio liso**. En el inserto se muestra la determinación de las fluencias umbrales de ablación y sus valores.

En la tabla 7 se resumen los valores obtenidos para las fluencias umbrales de las muestras estudiadas.

Tabla 7. Umbrales de ablación en J/cm^2 de los distintos sustratos.

Sustrato	Esmerilado		Liso	
	Blanco	Negro	Blanco	Negro
F_0 (J/cm^2)	0.65 ± 0.05	0.48 ± 0.05	0.64 ± 0.05	0.48 ± 0.05
F_1 (J/cm^2)	1.12 ± 0.06	-----	1.07 ± 0.06	-----

5.1.2. CONCLUSIONES.

Puede observarse que todas las curvas presentan un comportamiento similar y que la intensidad de la señal acústica depende del espesor del sustrato. Para los sustratos más delgados, como se llega a extraer toda la capa, las curvas tienden a la saturación.

La selección del intervalo para la determinación de la región lineal se la restringió para disminuir los efectos de saturación presentes en las muestras. Por otra parte, se puede decir que la fluencia umbral de ablación es independiente del sustrato base (vidrio liso o esmerilado), que tampoco depende del espesor de la pintura y que solo depende del tipo de pintura. Es decir que como era de esperarse, la fluencia umbral de ablación es una característica propia de cada material[38]. En particular, la fluencia umbral de ablación para pintura negra es menor que la fluencia umbral para pintura blanca, pues ésta capa de pintura absorberá de manera más efectiva la radiación, ablacionando más material. Por otra parte en el caso de pintura blanca se observa la presencia de 2 regiones lineales, la primera se atribuye al ennegrecimiento de la capa de pintura blanca que se discutirá en el capítulo 6.2.4. La segunda región corresponderá a la ablación del material.

CAPÍTULO 6.

ELIMINACIÓN DE PINTURA EN OBJETOS DE VIDRIO UTILIZANDO ABLACIÓN LÁSER.

6.1. INTRODUCCIÓN.

Con el objeto de desarrollar un método eficiente de limpieza de vidrios con ablación láser, se midió la efectividad de la limpieza láser en función de diversos parámetros: tipo y color de la capa de pintura que se desea eliminar; fluencia del pulso láser y espesor de la capa de pintura. Se utilizaron dos tipos de sustrato: vidrio liso y vidrio esmerilado rugoso. En cuanto a las pinturas utilizadas, se emplearon esmaltes sintéticos mate negro y blanco. Para determinar la calidad de la limpieza se midió la transmisión del haz después de producida la ablación láser, teniendo como referencia el vidrio totalmente limpio (sin pintura y limpiado químicamente con etanol). En todos los casos se comparó la efectividad de la limpieza cuando se hace incidir el haz láser sobre la cara donde se encuentra la capa de pintura (directo), y cuando se lo hace incidir a través del vidrio (opuesto).

6.2. RESULTADOS EXPERIMENTALES.

6.2.1. EFECTO PÁTINA.

Después de producida la ablación de pintura negra y blanca sobre vidrios, se pudo observar la formación de una pátina, es decir, de una fina película grasosa opaca de origen orgánico sobre el vidrio. Esta capa está siempre presente, independientemente de la fluencia utilizada. Sin embargo, su naturaleza y composición parece depender del tipo de pintura, como se observa en los

espectros de absorción realizados sobre las pátinas formadas en ambos tipos de pintura, de la energía depositada sobre la muestra y de la longitud de onda de irradiación. En general, el efecto de esta pátina es reducir el valor de transmisión máxima alcanzable.

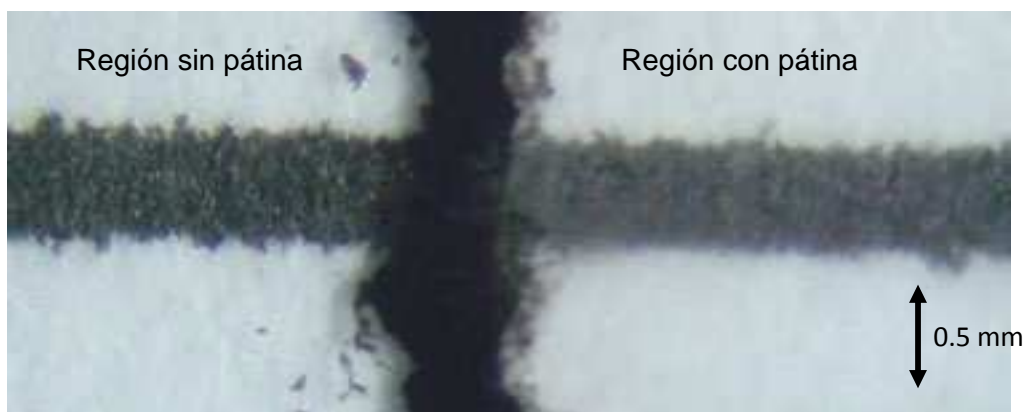


Fig. 33. Pátina formada en el sustrato durante la limpieza con láser de un vidrio con pintura negra. A la izquierda se encuentra una región limpia; a la derecha se puede observar la imagen borrosa debido a la presencia de la pátina formada sobre el sustrato.

En la figura 33, se muestra la pátina formada sobre pintura negra, a la izquierda, se ve una región que fue limpiada mecánicamente y a la derecha una región en la que realizó la limpieza por medio de ablación láser. La línea negra horizontal de fondo, está colocada para observar la presencia de la pátina formada en la ablación. Se observa que la línea negra en la imagen de la izquierda es más nítida que en la derecha, consecuentemente, el valor de transmisión de la pátina será menor al del vidrio totalmente limpio.

Para buscar una mejor eficiencia del proceso de limpieza con láser se investigó la presencia de la pátina después del proceso de limpieza utilizando longitudes de onda de irradiación distintas a la fundamental del láser Nd:YAG (1064 nm). Esto es, 532 nm y 355 nm. Se limpió un área lo suficientemente grande como para introducir las muestras en un espectrofotómetro y verificar la transmisión obtenida con las distintas longitudes de onda. Los resultados obtenidos se muestran en la figura 34.

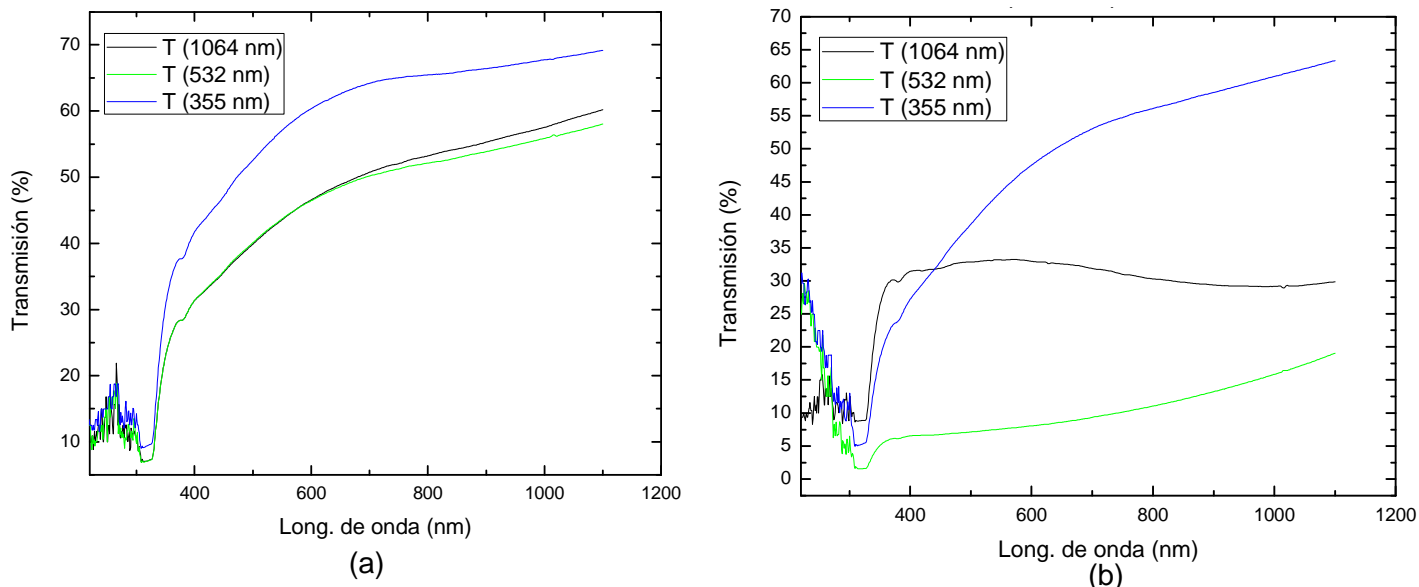


Fig. 34. Trasmisión de la patina generada como consecuencia de la limpieza por ablación láser en función de la longitud de onda. (a) Pintura negra sobre sustrato de vidrio liso. (b) Pintura blanca sobre sustrato de vidrio liso.

Las características de las pátinas formadas para pintura negra (fig. 34 a) y pintura blanca (fig. 34 b), para distintas longitudes de onda de irradiación, muestran que los valores de transmisión máximos obtenidos dependen del tipo de pintura. Independientemente de la longitud de onda de irradiación, no pudo obtenerse un valor de transmisión cercano al 100%. Se pudo observar que esta pátina tiene poca adherencia, y que si se limpia con alcohol la superficie donde se formó, ésta se puede eliminar fácilmente. De este modo si bien, como se muestra en las curvas de trasmisión, el proceso de limpieza láser es más eficiente con una excitación UV (355 nm), salvo que sea necesario, no se justifica utilizar esta longitud de onda. La combinación de la limpieza láser con 1064 nm y la limpieza posterior de la superficie con alcohol puede representar una opción más sencilla y eficiente en la mayoría de las situaciones.

Así mismo, se evidencia que la pátina presente en el vidrio con pintura blanca transmite menos luz que la pátina formada por en el vidrio con pintura negra. En las experiencias realizadas en el laboratorio se aumentó el valor de fluencia para eliminar esta pátina en ambos casos, sin éxito alguno. Más bien, en algunos

casos, el vidrio empezó a sufrir daños por la alta fluencia de irradiación. Esto permite concluir que el umbral de ablación de la pátina es probablemente mayor que el umbral de destrucción superficial del vidrio.

6.2.2. ELIMINACIÓN DE PINTURA NEGRA DEPOSITADA SOBRE VIDRIO LISO.

6.2.2.1. Efectividad de la limpieza en función del espesor de la pintura.

En la figuras 35, 36 y 37 se muestran las medidas realizadas sobre pintura negra depositada sobre un sustrato liso. Cada figura corresponde a un espesor diferente (50, 90 y 115 μm respectivamente). La ablación se realizó utilizando un valor de fluencia $F_3=4.55 \text{ J/cm}^2$, para el cual se obtiene la máxima transmisión alcanzable, o sea la máxima limpieza posible.

En la figuras señaladas como (a) se muestran gráficos de la transmisión de la luz en función del número de pulsos que inciden en un mismo punto de la muestra, medida después de producida la ablación. En las figuras señaladas con (b) se ha graficado la intensidad de la señal acústica normalizada generada por la ablación láser en función del número de pulsos. Finalmente en las imágenes indicadas con (c), se ha graficado la intensidad de la señal acústica normalizada al valor máximo, en función de la transmisión de la luz. En todos los gráficos se ha representado la respuesta obtenida cuando se hace incidir el haz láser sobre la cara donde se encuentra la capa de pintura (directo) y cuando se lo hace incidir a través del vidrio (opuesto).

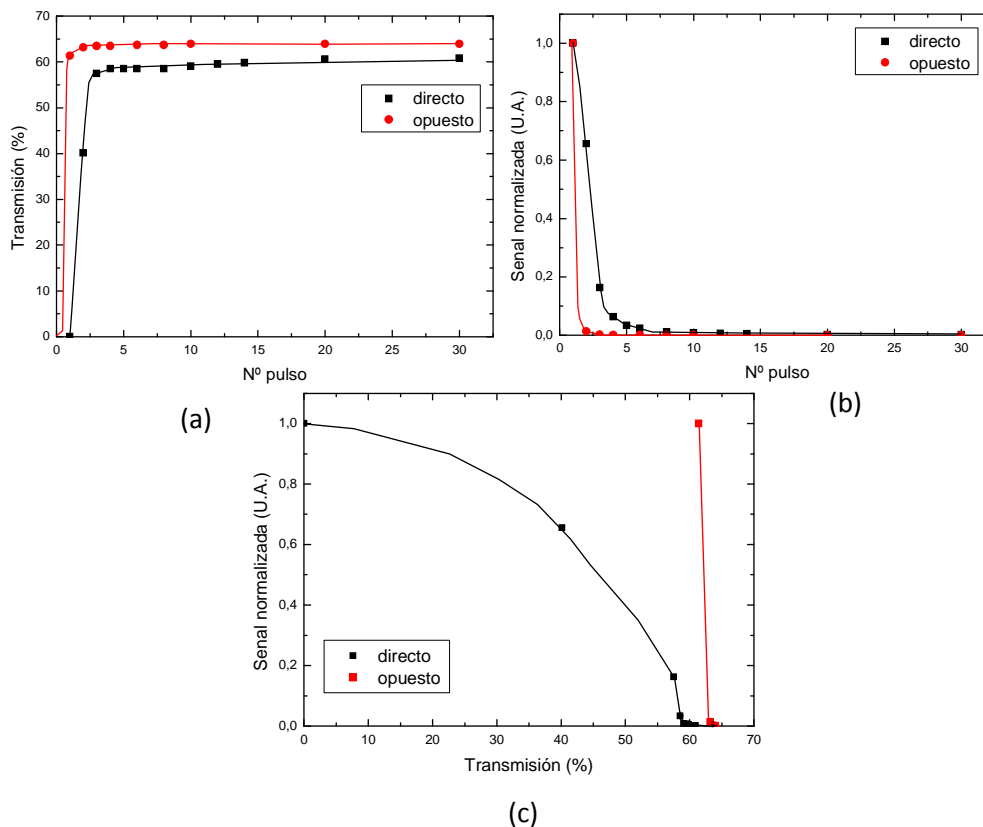
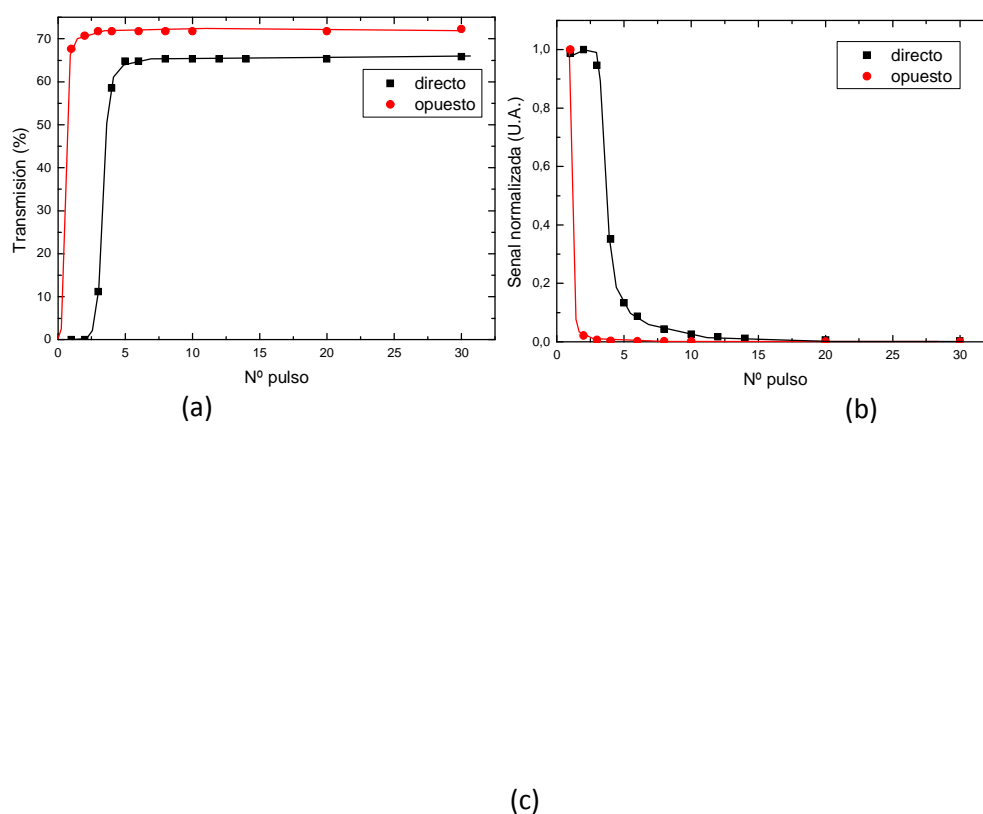


Fig. 35. Curvas de limpieza de una capa de 50 μm de espesor de pintura negra depositada sobre vidrio liso. (a) Transmisión medida después de la limpieza vs. n° de pulsos; (b) Señal acústica producida durante la ablación vs. n° de pulsos y (c) Señal acústica producida durante la ablación normalizada al valor máximo vs. Transmisión medida después de la limpieza. Fluencia de irradiación: 4.55 J/cm^2 .



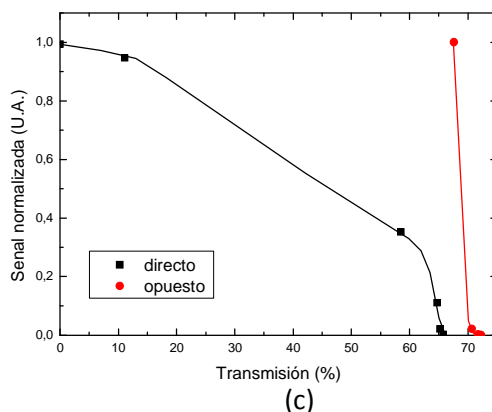


Fig. 36. Curvas de limpieza de una capa de 90 μm de espesor de pintura negra depositada sobre vidrio liso. (a) Transmisión medida después de la limpieza vs. n° de pulsos; (b) Señal acústica producida durante la ablación vs. n° de pulsos y (c) Señal acústica producida durante la ablación normalizada al valor máximo vs. Trasmisión medida después de la limpieza. Fluencia de irradiación: 4.55 J/cm^2 .

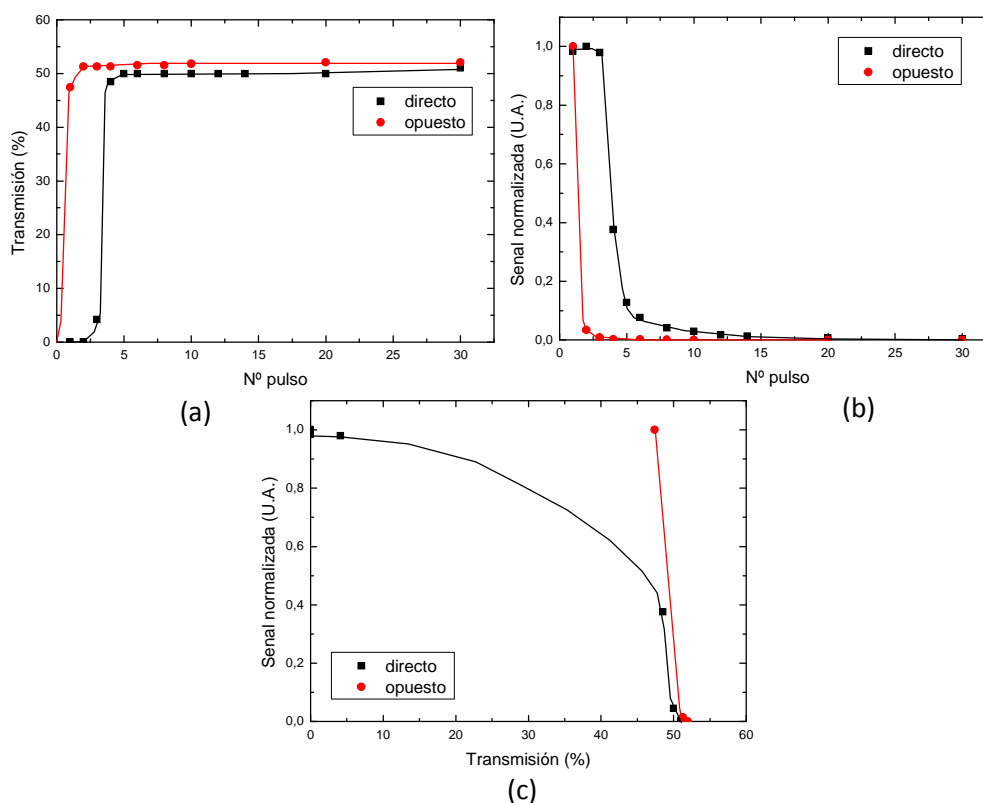


Fig. 37. Curvas de limpieza de una capa de 115 μm de espesor de pintura negra depositada sobre vidrio liso.(a) Transmisión medida después de la limpieza vs. n° de pulsos; (b) Señal acústica producida durante la ablación vs. n° de pulsos y (c) Señal acústica producida durante la ablación normalizada al valor máximo vs. Trasmisión medida después de la limpieza. Fluencia de irradiación: 4.55 J/cm^2 .

De las gráficas de las figuras 35, 36 y 37 se pueden obtener los valores de transmisión máxima alcanzada (T_m) y el número de pulsos requeridos para obtener el mismo valor de transmisión (N), para incidencia directa y por la cara opuesta, para los 3 espesores empleados. Los valores obtenidos se muestran en la Tabla 8.

Tabla 8. Efectividad de la limpieza en función del espesor de la muestra para pintura negra depositada sobre vidrio liso. Fluencia de irradiación: 4.55 J/cm^2 . Esta tabla muestra la comparación entre los valores máximos de transmisión alcanzados (T_m) y el número de pulsos (N) necesarios para alcanzar el mismo valor de transmisión para ambas geometrías.

Fluencia= 4.55 J/cm^2	Transmisión máxima (T_m %)		N (Nº de pulsos)	
	Directo	Opuesto	Directo	Opuesto
Espesor= $50 \mu\text{m}$	60	64	30	1
Espesor = $90 \mu\text{m}$	66	72	30	1
Espesor = $115 \mu\text{m}$	50	52	4	1

Para los dos espesores de 50 y $90 \mu\text{m}$ puede concluirse que la limpieza láser es mucho más efectiva cuando se hace por la cara posterior; no sólo porque se alcanzan transmisiones mayores que con irradiación directa, sino porque el número de pulsos necesarios para limpiar es menor en una relación de 30 a 1. Cuando el espesor es mayor ($115 \mu\text{m}$) el proceso de limpieza con incidencia posterior sigue siendo más eficiente, pero la eficiencia general disminuye ya que la diferencia en el número de pulsos necesarios para ambas geometrías decrece. Esto muestra que para espesores mayores, en este caso a $115 \mu\text{m}$, la limpieza láser es menos eficiente que para los otros espesores (50 y $90 \mu\text{m}$).

6.2.2.2. Efectividad de la limpieza en función de la fluencia.

En las figuras 38, 39 y en la anterior figura 35 se muestran los resultados de remoción, para un espesor de pintura negra de $50 \mu\text{m}$, de (a) la transmisión de la

luz medida después de producida la ablación en función del número de pulsos; (b) de la señal acústica normalizada generada por la ablación láser en función del número de pulsos; y (c) de la intensidad de la señal acústica generada por cada pulso, normalizada al valor máximo, en función de la transmisión de la luz (c). Las medidas se hicieron utilizando 3 valores distintos de fluencia $F_1=0.81 \text{ J/cm}^2$, (fig.38) $F_2=1.84 \text{ J/cm}^2$ (fig 39) y $F_3=4.55 \text{ J/cm}^2$ (fig 35). Para esta última se obtiene la máxima transmisión alcanzable o sea la máxima limpieza posible. En todos los gráficos se ha representado la respuesta obtenida cuando se hace incidir el haz láser sobre la cara donde se encuentra la capa de pintura (directo) y cuando se lo hace incidir a través del vidrio (opuesto).

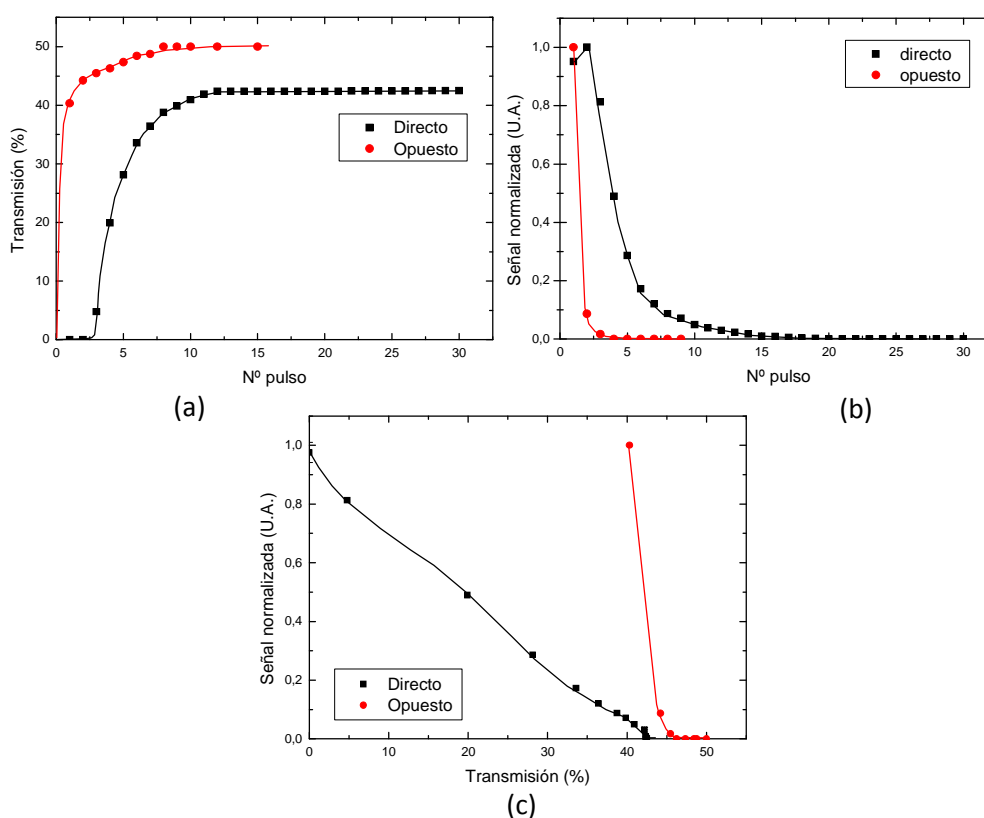


Fig. 38. Curvas de limpieza de una capa de 50 μm de espesor de pintura negra depositada sobre vidrio liso utilizando una fluencia de 0.81 J/cm^2 , (a) Transmisión medida después de la limpieza vs. n° de pulsos; (b) Señal acústica producida durante la ablación vs. n° de pulsos y (c) Señal acústica producida durante la ablación normalizada al valor máximo vs. Transmisión medida después de la limpieza.

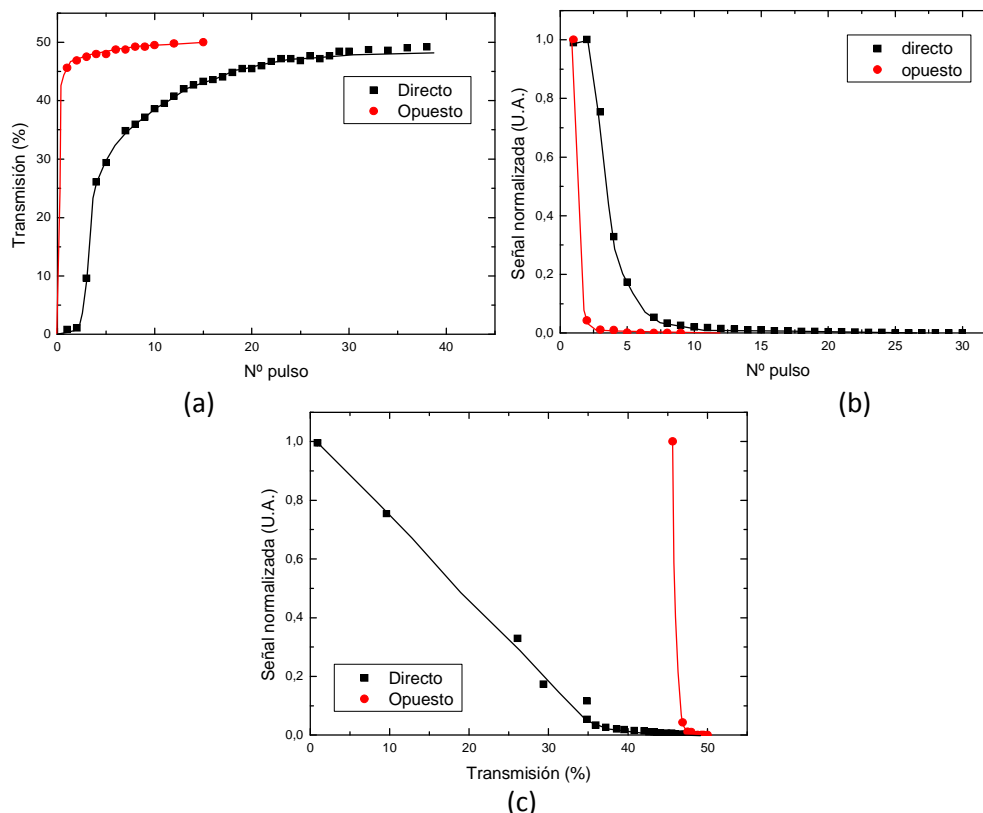


Fig. 39. Curvas de limpieza de una capa de $50\ \mu\text{m}$ de espesor de pintura negra depositada sobre vidrio liso utilizando una fluencia de $1.84\ \text{J}/\text{cm}^2$, (a) Transmisión medida después de la limpieza vs. nº de pulsos; (b) Señal acústica producida durante la ablación vs. nº de pulsos y (c) Señal acústica producida durante la ablación normalizada al valor máximo vs. Transmisión medida después de la limpieza.

Cuando se aumenta la fluencia del pulso se observa que la transmisión máxima alcanzable en forma directa es mayor, pero también aumenta el número de pulsos requeridos para obtener la misma transmisión que se logra con un pulso que incide en forma posterior (ver tabla 9). Esto muestra que a medida que se aumenta la fluencia, la efectividad de la limpieza aumenta, pero esta efectividad es mayor cuando se incide por la cara inversa que en el caso de incidencia directa. Además se muestra que la señal acústica se extingue más rápido a mayores fluencias, siendo necesario un menor número de pulsos para que esta tienda a cero, mostrando que la remoción de material es mayor para fluencias más grandes. En ambas geometrías de irradiación, una señal acústica nula o cercana a cero implica que la máxima transmisión está siendo alcanzada. En estos casos, sigue siendo más eficiente limpiar por la cara posterior, pero al

incrementar las fluencias las diferencias son menos notorias que en los casos anteriores. En la Tabla 9 se muestran los valores obtenidos de transmisión para un número grande de pulsos, es decir, para cuando se presenta saturación en la transmisión.

Tabla 9. Efectividad de la limpieza en función de la fluencia para pintura negra (espesor 50 μm) depositada sobre vidrio liso. Esta tabla muestra el valor máximo de transmisión alcanzado para un número grande de pulsos, cuando se obtiene saturación en la transmisión.

Fluencia	Transmisión máxima (T_m %)	
	Directo	Opuesto
$F=0.81 \text{ J/cm}^2$	41	50
$F=1.34 \text{ J/cm}^2$	47	50
$F=4.55 \text{ J/cm}^2$	60	64

6.2.3. ELIMINACIÓN DE PINTURA NEGRA DEPOSITADA SOBRE VIDRIO ESMERILADO.

6.2.3.1. Efectividad de la limpieza en función del espesor de la pintura.

En la figuras 40, 41 y 42 se muestran las medidas realizadas sobre pintura negra depositada sobre un sustrato esmerilado. Cada figura corresponde a un espesor diferente (40, 100 y 120 μm respectivamente). La ablación se realizó utilizando un valor de fluencia $F_3=4.74 \text{ J/cm}^2$, para el cual se obtiene la máxima transmisión alcanzable o sea la máxima limpieza posible.

Las imágenes señaladas con (a) muestran gráficos de la transmisión de la luz en función del número de pulsos que inciden en un mismo punto de la muestra, medida después de producida la ablación. En las figuras señaladas con (b) se ha graficado la intensidad de la señal acústica normalizada generada por la ablación

láser en función del número de pulsos. Finalmente, en las figuras indicadas con (c) se ha graficado la intensidad de la señal acústica normalizada al valor máximo, en función de la transmisión de la luz. En todos los gráficos se ha representado la respuesta obtenida cuando se hace incidir el haz láser sobre la cara donde se encuentra la capa de pintura (directo), y cuando se lo hace incidir a través del vidrio (opuesto)

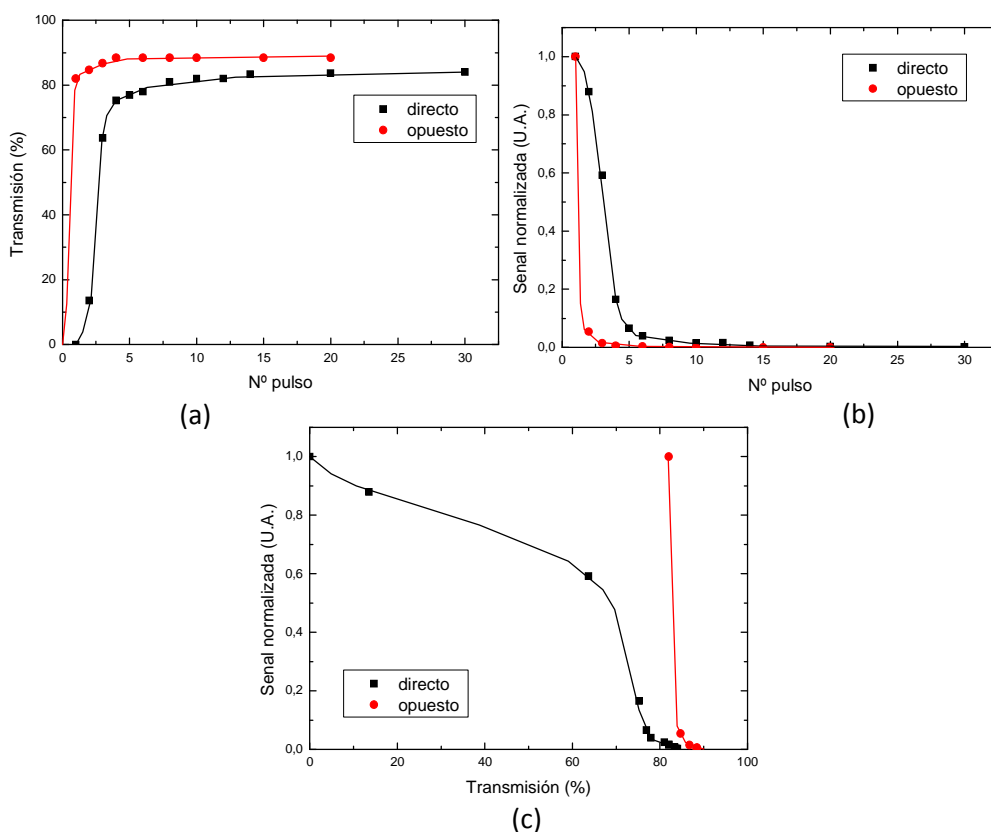


Fig. 40. Curvas de limpieza de una capa de 40 µm de espesor de pintura negra depositada sobre vidrio esmerilado. (a) Transmisión medida después de la limpieza vs. n° de pulsos; (b) Señal acústica producida durante la ablación vs. n° de pulsos y (c) Señal acústica producida durante la ablación normalizada al valor máximo vs. Trasmisión medida después de la limpieza. Fluencia de irradiación: 4.74 J/cm².

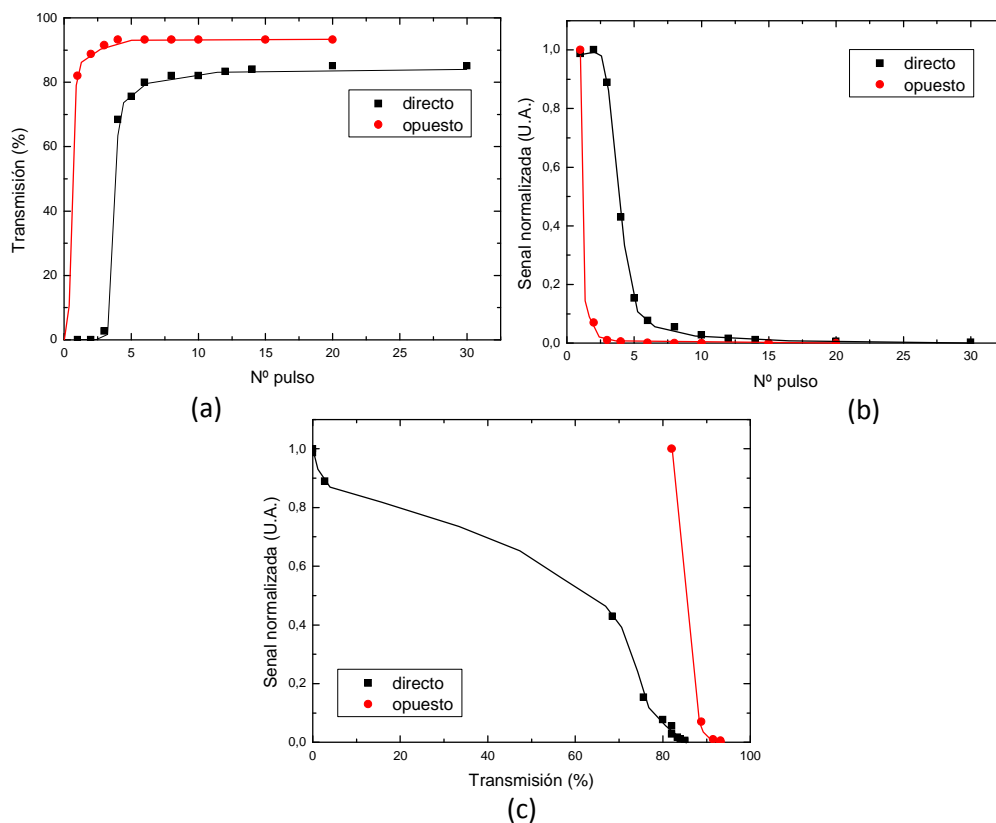
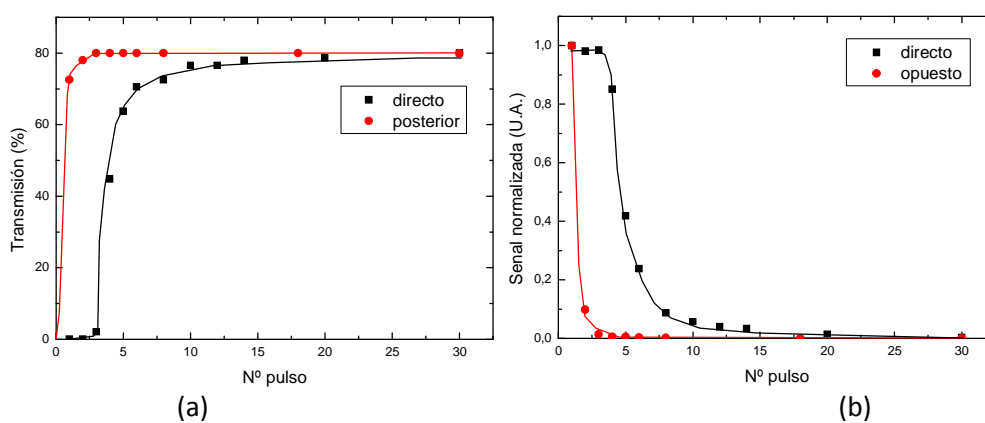


Fig. 41. Curvas de limpieza de una capa de 100 μm de espesor de pintura negra depositada sobre vidrio esmerilado. (a) Transmisión medida después de la limpieza vs. nº de pulsos; (b) Señal acústica producida durante la ablación vs. nº de pulsos y (c) Señal acústica producida durante la ablación normalizada al valor máximo vs. Trasmisión medida después de la limpieza. Fluencia de irradiación: 4.74 J/cm².



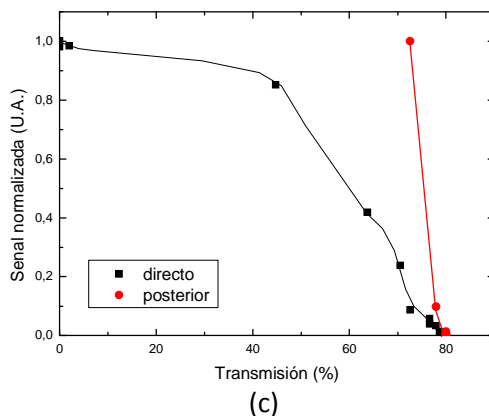


Fig. 42. Curvas de limpieza de una capa de 120 μm de espesor de pintura negra depositada sobre vidrio esmerilado. (a) Transmisión medida después de la limpieza vs. n° de pulsos; (b) Señal acústica producida durante la ablación vs. n° de pulsos y (c) Señal acústica producida durante la ablación normalizada al valor máximo vs. Trasmisión medida después de la limpieza. Fluencia de irradiación: 4.74 J/cm^2 .

De las figuras anteriores se pueden obtener los valores de transmisión máxima alcanzada (T_m) y el número de pulsos (N) requeridos para obtener el mismo valor de transmisión, con incidencia directa y por la cara opuesta, para los 3 espesores empleados. Los valores obtenidos se muestran en la Tabla 10.

Tabla 10. Efectividad de la limpieza en función del espesor de la muestra para pintura negra depositada sobre vidrio esmerilado. Fluencia de irradiación $F=4.74 \text{ J/cm}^2$. Esta tabla muestra la comparación entre los valores máximos de transmisión alcanzados (T_m) y el número de pulsos (N) necesarios para alcanzar el mismo valor de transmisión para ambas geometrías.

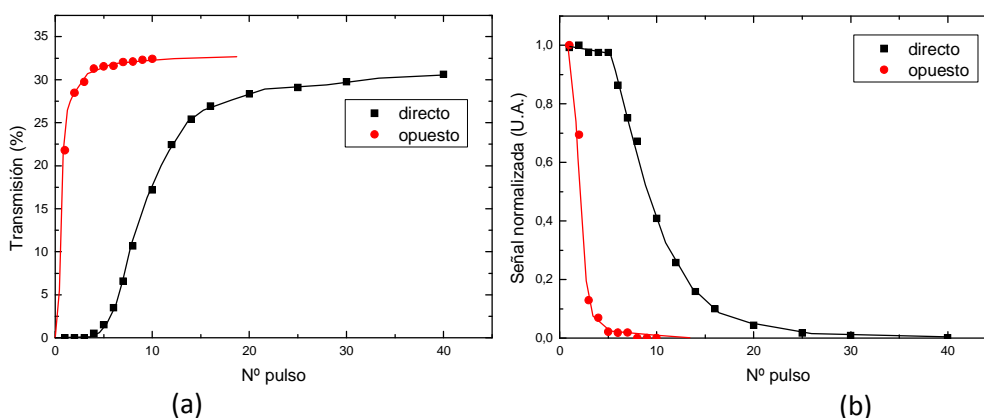
Fluencia= 4.74 J/cm^2	Transmisión máxima ($T_m\%$)		N (N° de pulsos)	
	Directo	Opuesto	Directo	Opuesto
Espesor= $40 \mu\text{m}$	84	88	10	1
Espesor= $100 \mu\text{m}$	84	93	10	1
Espesor= $120 \mu\text{m}$	79	80	8	1

Similarmente al caso de pintura negra depositada sobre vidrio liso, se observa que utilizando la fluencia que produce la máxima limpieza, a medida que aumenta el espesor de la pintura el proceso de limpieza es menos efectivo. Por ejemplo, para espesores de $120 \mu\text{m}$ las transmisiones máximas alcanzadas son menores

que las obtenidas cuando se limpian espesores por debajo de $100\ \mu\text{m}$. Asimismo, la ventaja que se obtiene cuando se limpia por la cara opuesta, es menor a medida que aumenta el espesor, como se ve en la Tabla 10. El valor de N , el número de pulsos con que se obtiene la misma transmisión, incidiendo en forma directa e inversa, disminuye a medida que aumenta el espesor.

6.2.3.2. Efectividad de la limpieza en función de la fluencia.

En las figuras 43, 44 y en la ya citada figura 41, se muestran gráficos, para un espesor de pintura negra de $100\ \mu\text{m}$, se presentan (a) la transmisión de la luz medida después de producida la ablación en función del número de pulsos; (b) la señal acústica normalizada generada por la ablación láser en función del número de pulsos; y (c) la intensidad de la señal acústica generada por cada pulso, normalizada al valor máximo, en función de la transmisión de la luz. Las medidas se hicieron utilizando 3 valores distintos de fluencia $F_1=0.67\ \text{J}/\text{cm}^2$ (Fig. 43), $F_2=1.00\ \text{J}/\text{cm}^2$ (Fig. 44) y $F_3=4.74\ \text{J}/\text{cm}^2$ (Fig. 41). Para esta última se obtiene la máxima transmisión alcanzable, o sea la máxima limpieza posible. En todos los gráficos se ha representado la respuesta obtenida cuando se hace incidir el haz láser sobre la cara donde se encuentra la capa de pintura (directo) y cuando se lo hace incidir a través del vidrio (opuesto).



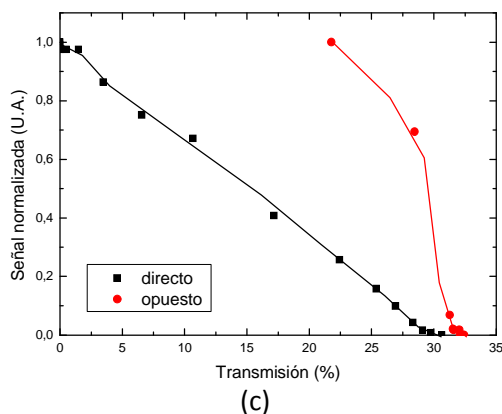


Fig. 43. Curvas de limpieza de una capa de 100 μm de espesor de pintura negra depositada sobre vidrio esmerilado utilizando una fluencia de 0.67 J/cm^2 , (a) Transmisión medida después de la limpieza vs. n° de pulsos; (b) Señal acústica producida durante la ablación vs. n° de pulsos y (c) Señal acústica producida durante la ablación normalizada al valor máximo vs. Trasmisión medida después de la limpieza.

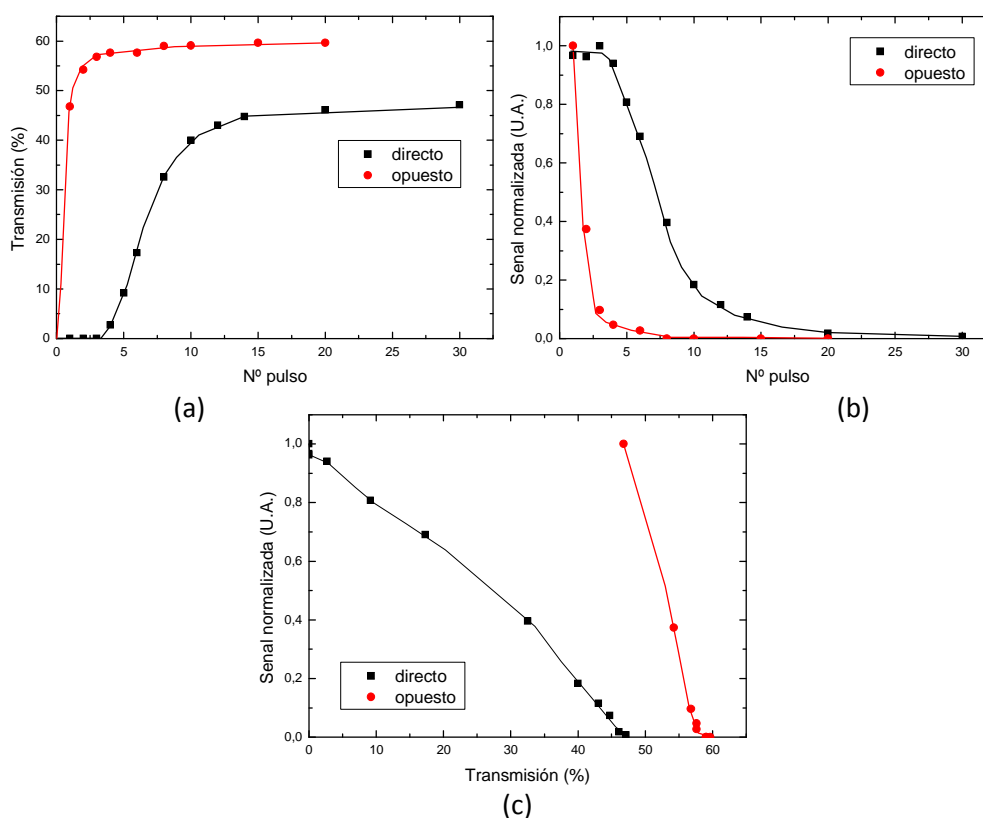


Fig. 44. Curvas de limpieza de una capa de 100 μm de espesor de pintura negra depositada sobre vidrio esmerilado utilizando una fluencia de 1.00 J/cm^2 , (a) Transmisión medida después de la limpieza vs. n° de pulsos; (b) Señal acústica producida durante la ablación vs. n° de pulsos y (c) Señal acústica producida durante la ablación normalizada al valor máximo vs. Trasmisión medida después de la limpieza.

Puede observarse que cuando aumenta la fluencia la transmisión lograda crece, siendo siempre mayor cuando se irradia por la cara opuesta. Los resultados se detallan en la Tabla 11.

Tabla 11. Efectividad de la limpieza en función de la fluencia para un espesor de 100 μm de pintura negra depositada sobre vidrio esmerilado. Esta tabla muestra el valor máximo de transmisión alcanzado para un número grande de pulsos, cuando se obtienen los valores de saturación en la transmisión.

Fluencia	Transmisión máxima (T_m %)	
	Directo	Opuesto
$F=0.67 \text{ J/cm}^2$	30	32
$F=1.00 \text{ J/cm}^2$	47	60
$F=4.75 \text{ J/cm}^2$	84	93

6.2.4. ELIMINACIÓN DE PINTURA BLANCA DEPOSITADA SOBRE VIDRIO LISO.

En el caso de pintura blanca depositada sobre vidrio liso se observó que cuando se grafica la señal acústica en función del número de pulsos, contrariamente a lo que sucede sobre pintura negra, es con el segundo pulso con el que se obtiene la máxima intensidad de señal. Para pintura blanca el efecto del primero pulso es producir un ennegrecimiento de la capa de pintura, cambiando así la absorción de la muestra. Consecuentemente, la onda producida en la ablación será mayor en el segundo pulso (Fig. 45).

Este ennegrecimiento se lo atribuye a efectos térmicos en la capa de pintura blanca, es decir, el primer pulso quema el pigmento presente en la pintura blanca, facilitando el proceso de ablación en para pulsos posteriores (mayor señal acústica). Este efecto no se pudo evidenciar en las capas de pintura negra, donde es el primer pulso donde se obtiene la señal acústica máxima.

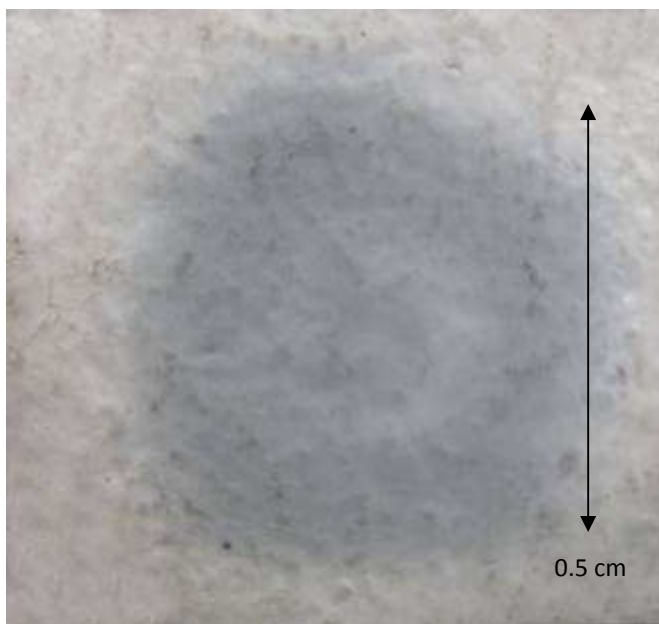


Fig. 45. Efecto de ennegrecimiento producido por el primer pulso que incide sobre pintura blanca depositada sobre vidrio liso. Este pulso cambia la absorción de la muestra.

6.2.4.1. Efectividad de la limpieza en función del espesor de la pintura.

En la figuras 46, 47 y 48 se muestran las medidas realizadas sobre pintura blanca depositada sobre un sustrato liso. Cada figura corresponde a un espesor diferente (45, 105 y 130 μm respectivamente). La ablación se realizó utilizando un valor de fluencia $F_3=4.72 \text{ J/cm}^2$, para el cual se obtiene la máxima transmisión alcanzable o sea la máxima limpieza posible.

En la figuras 46 (a), 47 (a) y 48 (a) se muestran gráficos de la transmisión de la luz en función del número de pulsos que inciden en un mismo punto de la muestra, medida después de producida la ablación. En las figuras señaladas con (b) se ha graficado la intensidad de la señal acústica normalizada generada por la ablación láser en función del número de pulsos. Finalmente en las imágenes indicadas con (c), se ha graficado la intensidad de la señal acústica normalizada al valor máximo, en función de la transmisión de la luz. En todos los gráficos se ha representado la respuesta obtenida cuando se hace incidir el haz láser sobre la

cara donde se encuentra la capa de pintura (directo) y cuando se lo hace incidir a través del vidrio (opuesto).

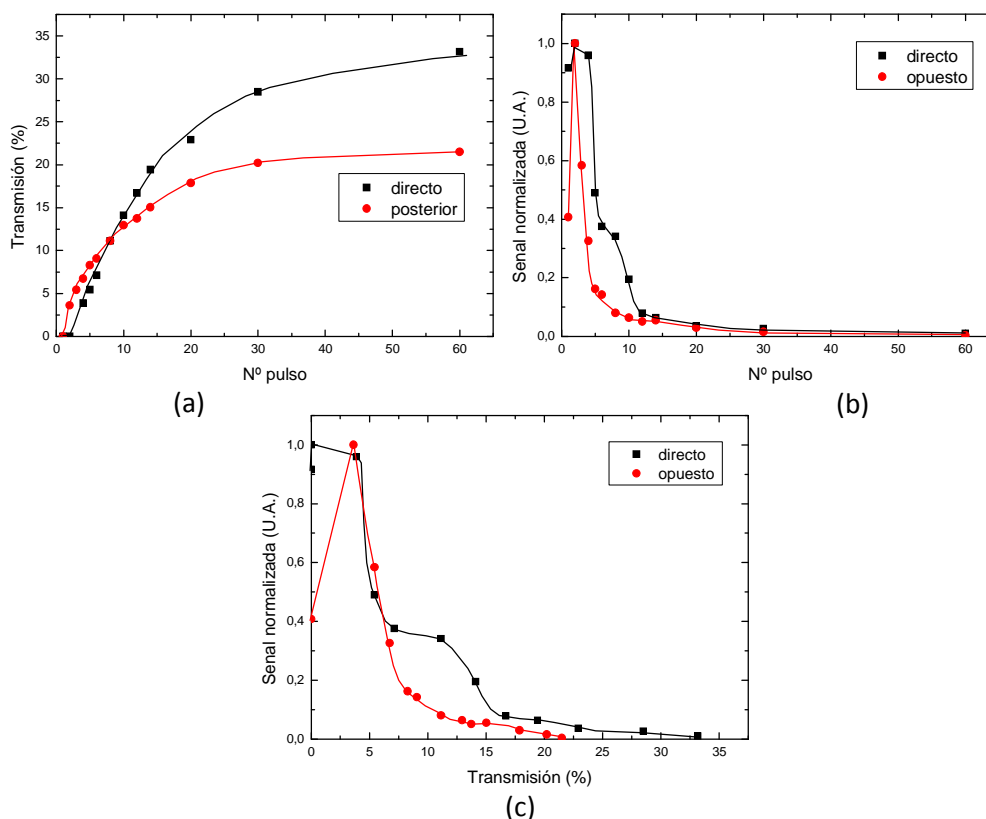
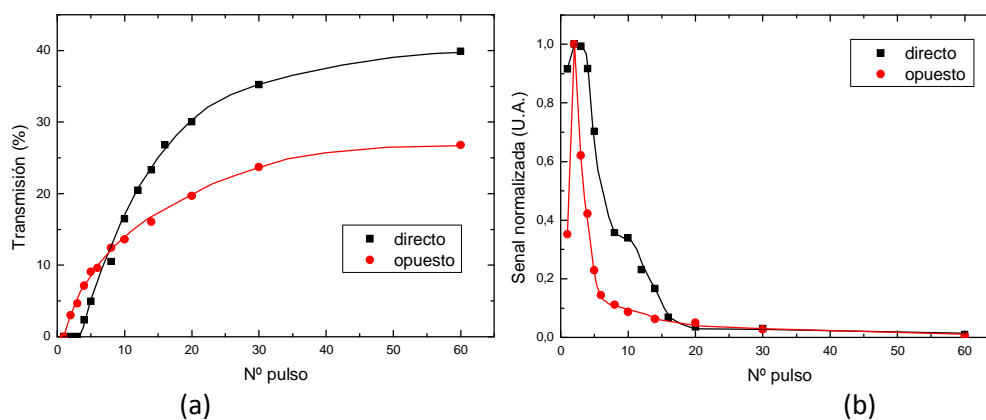


Fig. 46. Curvas de limpieza de una capa de 45 μm de espesor de pintura blanca depositada sobre vidrio liso utilizando una fluencia de 4.72 J/cm^2 , (a) Transmisión medida después de la limpieza vs. nº de pulsos; (b) Señal acústica producida durante la ablación vs. nº de pulsos y (c) Señal acústica producida durante la ablación normalizada al valor máximo vs. Trasmisión medida después de la limpieza.



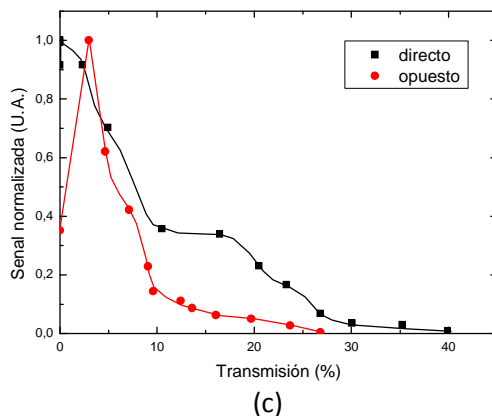


Fig. 47. Curvas de limpieza de una capa de 105 μm de espesor de pintura blanca depositada sobre vidrio liso utilizando una fluencia de 4.72 J/cm², (a) Transmisión medida después de la limpieza vs. n° de pulsos; (b) Señal acústica producida durante la ablación vs. n° de pulsos y (c) Señal acústica producida durante la ablación normalizada al valor máximo vs. Trasmisión medida después de la limpieza.

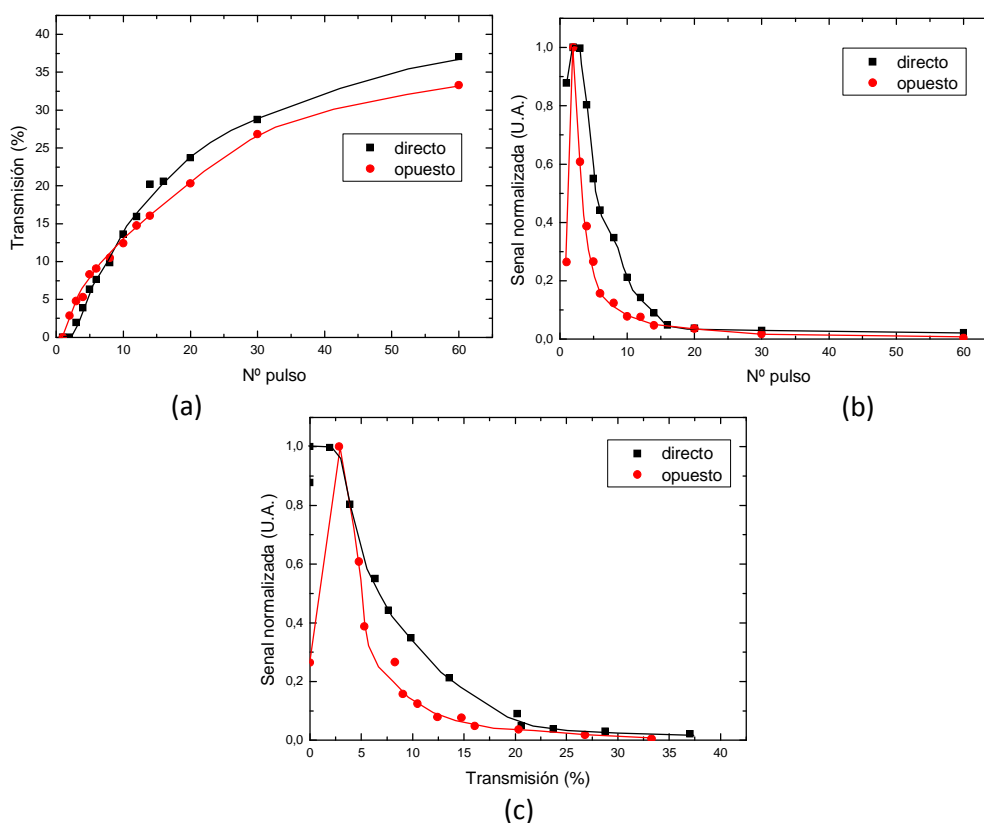


Fig. 48. Curvas de limpieza de una capa de 130 μm de espesor de pintura blanca depositada sobre vidrio liso utilizando una fluencia de 4.72 J/cm², (a) Transmisión medida después de la limpieza vs. n° de pulsos; (b) Señal acústica producida durante la ablación vs. n° de pulsos y (c) Señal acústica producida durante la ablación normalizada al valor máximo vs. Trasmisión medida después de la limpieza.

Contrariamente a lo sucedido con pintura negra depositada sobre los sustratos liso y esmerilado, resultó más eficiente limpiar en forma directa que de manera posterior sobre el sustrato. Los resultados se detallan en la Tabla 12.

Tabla 12. Efectividad de la limpieza en función del espesor de la pintura para vidrio liso con pintura blanca. Fluencia de irradiación $F = 4.72 \text{ J/cm}^2$. Esta tabla muestra la comparación entre los valores máximos de transmisión alcanzados (T_m) y el número de pulsos (N) necesarios para alcanzar el mismo valor de transmisión para ambas geometrías.

Fluencia=4.72	Transmisión máxima (T_m %)	
	Directo	Opuesto
Espesor=45 μm	33	21
Espesor=105 μm	40	27
Espesor=130 μm	37	33

El proceso de limpieza láser se caracteriza por la remoción de material, el que es expulsado del sustrato. En el caso de pinturas sintéticas, como se vio en la figura 34, se forma una pátina sobre el vidrio, que puede ser eliminada fácilmente con un tratamiento químico con etanol. Sin embargo, las características de las patinas, formadas por ablación, usando una longitud de onda de 1064 nm, son distintas en su valor de transmisión máxima, para cada uno de los colores de pintura. En el caso específico de pintura blanca, la transmisión medida para 632.8 nm es de 32.7%, mientras que para 1064 nm la transmisión es del 29.5%. Es decir que la pátina absorbe más efectivamente la irradiación de ablación que la irradiación del láser continuo de monitorización. Como esta pátina se forma sobre el vidrio, en el caso de irradiación por la cara opuesta después del primer pulso, queda cierta cantidad de pátina depositada que puede actuar atenuando el láser, disminuyendo así la energía efectiva del pulso en irradiaciones subsiguientes. Esto puede hacer que en el caso de limpieza de pintura blanca sobre vidrios, el tratamiento con incidencia por la cara opuesta sea más ineficiente que con incidencia directa.

6.2.4.2. Efectividad de la limpieza en función de la fluencia.

En las figuras 49, 50 y en la ya citada 46, se muestran resultados de remoción, para un espesor de pintura blanca de 45 μm de (a) la transmisión de la luz medida después de producida la ablación en función del número de pulsos; (b) de la señal acústica normalizada generada por la ablación láser en función del número de pulsos; y (c) de la intensidad de la señal acústica generada por cada pulso, normalizada al valor máximo, en función de la transmisión de la luz (c), Las medidas se hicieron utilizando 3 valores distintos de fluencia $F_1=1.75 \text{ J/cm}^2$ (fig 49), $F_2=2.52 \text{ J/cm}^2$ (fig 50) y $F_3=4.72 \text{ J/cm}^2$ (fig 46). En todos los gráficos se ha representado la respuesta obtenida cuando se hace incidir el haz láser sobre la cara donde se encuentra la capa de pintura (directo) y cuando se lo hace incidir a través del vidrio (opuesto).

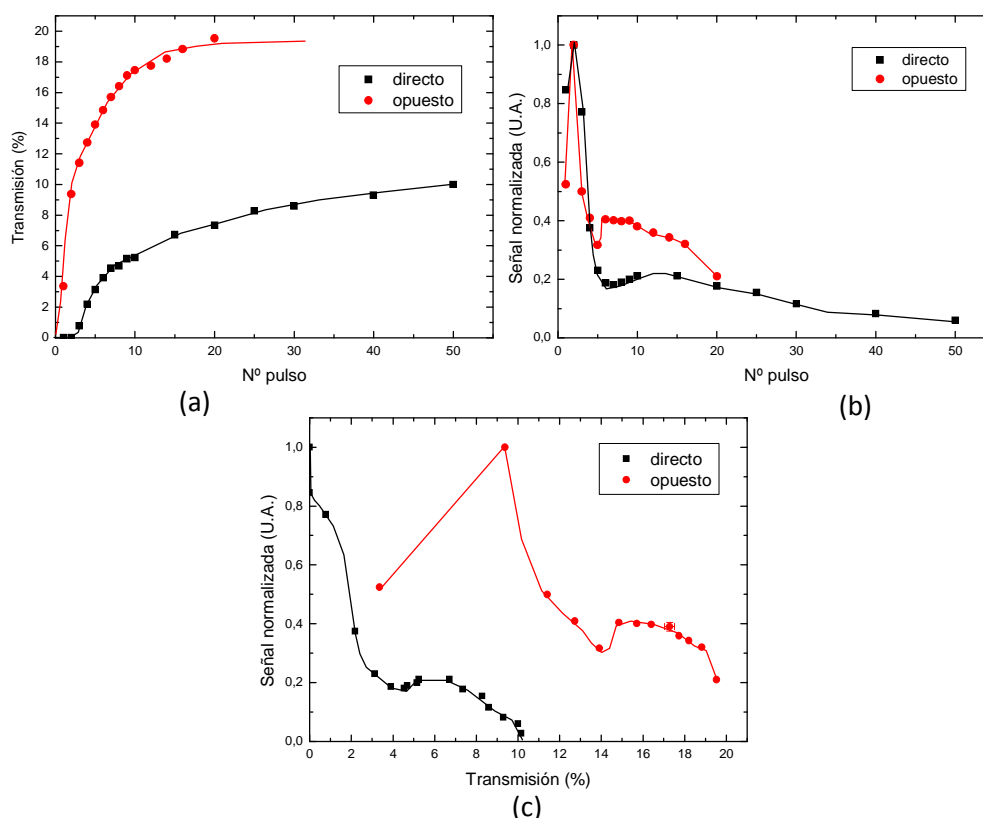


Fig. 49. Curvas de limpieza de una capa de 130 μm de espesor de pintura blanca depositada sobre vidrio esmerilado utilizando una fluencia de 1.75 J/cm^2 (a) Transmisión medida después de la limpieza vs. n° de pulsos; (b) Señal acústica producida durante la ablación vs. n° de pulsos y (c) Señal acústica producida durante la ablación normalizada al valor máximo vs. Transmisión medida después de la limpieza.

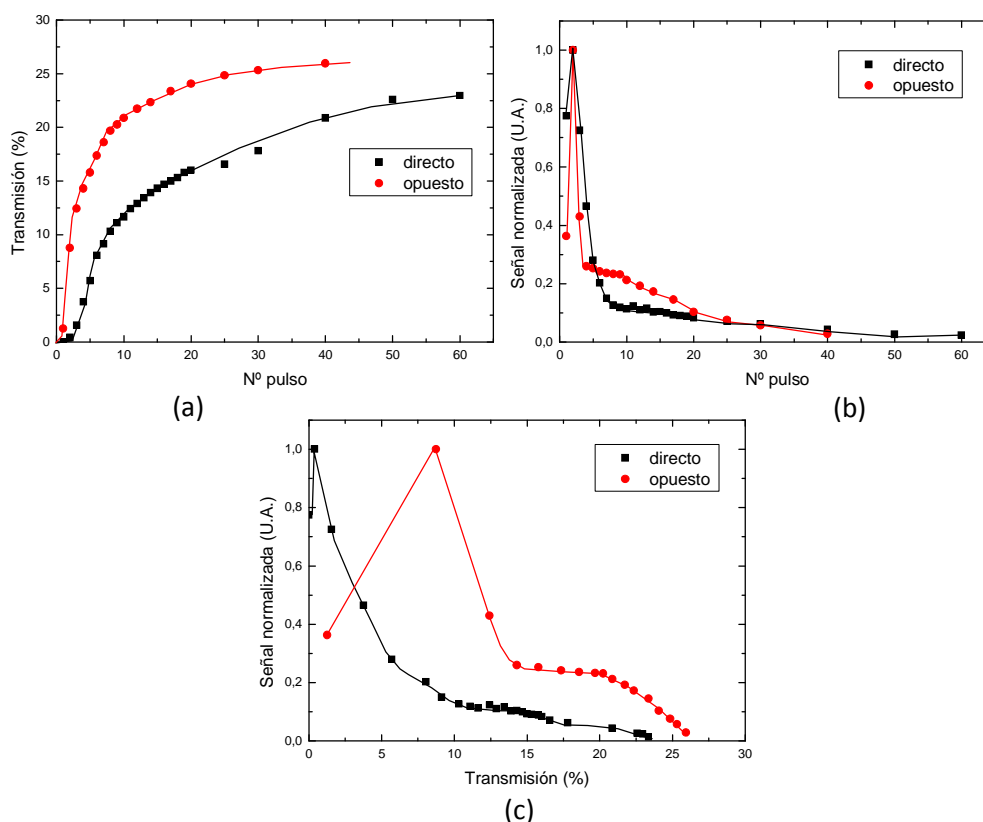


Fig. 50. Curvas de limpieza de una capa de 130 μm de espesor de pintura blanca depositada sobre vidrio esmerilado utilizando una fluencia de 2.52 J/cm^2 (a) Transmisión medida después de la limpieza vs. nº de pulsos; (b) Señal acústica producida durante la ablación vs. nº de pulsos y (c) Señal acústica producida durante la ablación normalizada al valor máximo vs. Transmisión medida después de la limpieza.

Un aspecto complejo del comportamiento de la pintura blanca en vidrio liso es que a fluencias donde todavía no se ha logrado la transmisión máxima, la efectividad de la limpieza es mayor cuando se realiza por la cara opuesta. Pero a las fluencias donde se logra la mayor limpieza, el efecto se invierte como se muestra en la Tabla 13, elaborada con los valores obtenidos de las figuras anteriores.

Tabla 13. Efectividad de la limpieza en función de la fluencia para pintura blanca (espesor 45 μm) depositada sobre vidrio liso. Esta tabla muestra el valor máximo de transmisión alcanzado para un número grande de pulsos, donde se obtiene la saturación en la transmisión.

Fluencia	Transmisión máxima (T_m %)	
	Directo	Opuesto
$F=1.75 \text{ J/cm}^2$	10	19
$F=2.52 \text{ J/cm}^2$	22	25
$F=4.72 \text{ J/cm}^2$	33	21

6.2.5. ELIMINACIÓN DE PINTURA BLANCA DEPOSITADA SOBRE VIDRIO ESMERILADO.

6.2.5.1. Efectividad de la limpieza en función del espesor de la pintura.

En la figuras 51, 52 y 53 se muestran las medidas realizadas sobre pintura blanca depositada sobre un sustrato esmerilado. Cada figura corresponde a un espesor diferente (50, 125 y 150 μm respectivamente). La ablación se realizó utilizando un valor de fluencia $F_3=4.61 \text{ J/cm}^2$, para el cual se obtiene la máxima transmisión alcanzable o sea la máxima limpieza posible.

Las figuras señaladas con (a) muestran gráficos de la transmisión de la luz en función del número de pulsos que inciden en un mismo punto de la muestra, medida después de producida la ablación. En las figuras señaladas con (b) se ha graficado la intensidad de la señal acústica normalizada generada por la ablación láser en función del número de pulsos. Finalmente en las imágenes indicadas con (c), se ha graficado la intensidad de la señal acústica normalizada al valor máximo, en función de la transmisión de la luz. En todos los gráficos se ha representado la respuesta obtenida cuando se hace incidir el haz láser sobre la cara donde se encuentra la capa de pintura (directo) y cuando se lo hace incidir a través del vidrio (opuesto).

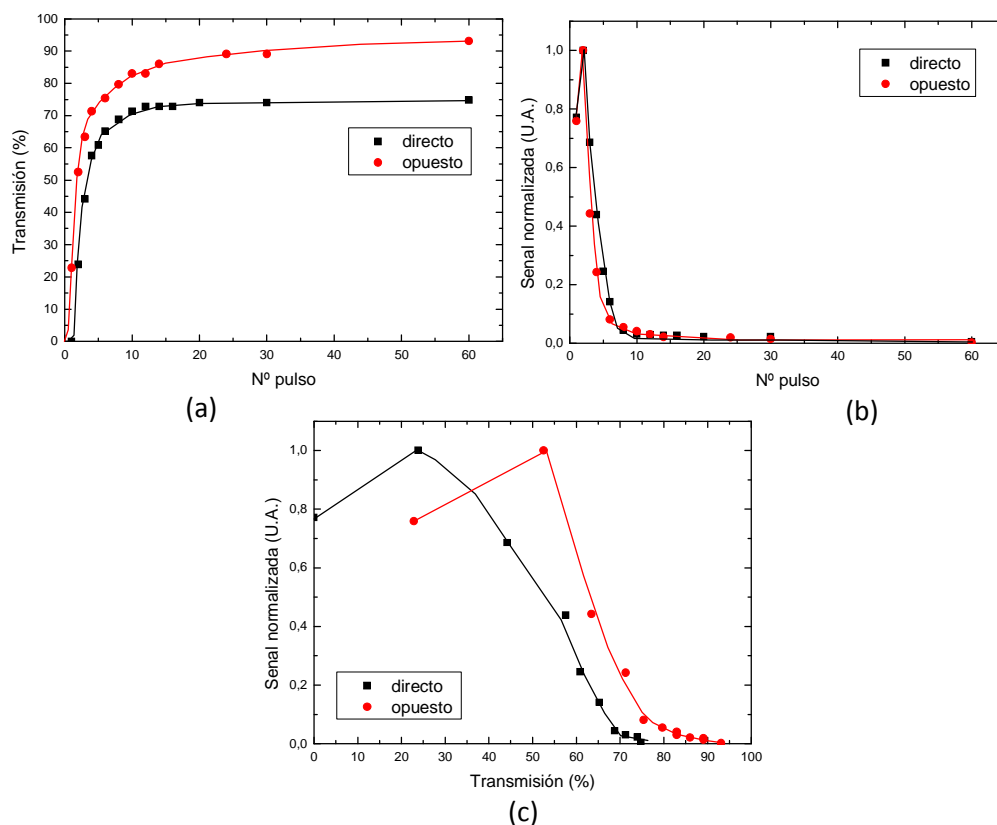
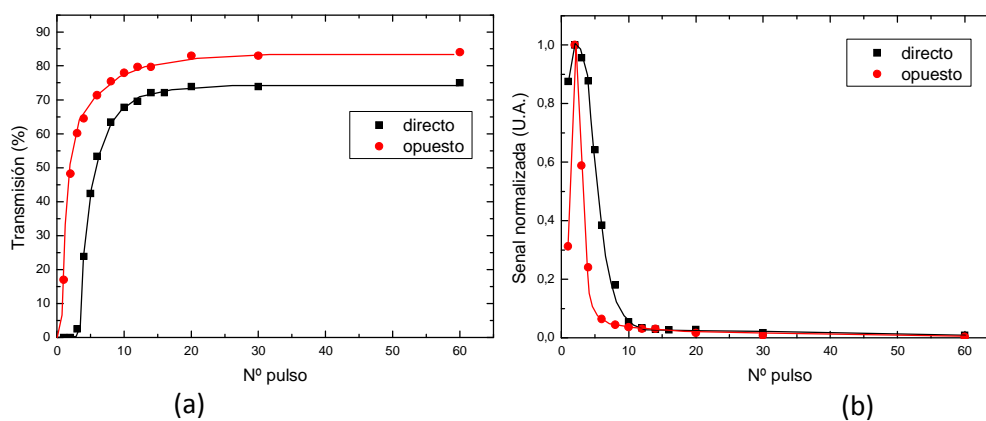


Fig. 51. Curvas de limpieza de una capa de 50 µm de espesor de pintura blanca depositada sobre vidrio esmerilado utilizando una fluencia de 4.61 J/cm² (a) Transmisión medida después de la limpieza vs. n° de pulsos; (b) Señal acústica producida durante la ablación vs. n° de pulsos y (c) Señal acústica producida durante la ablación normalizada al valor máximo vs. Transmisión medida después de la limpieza.



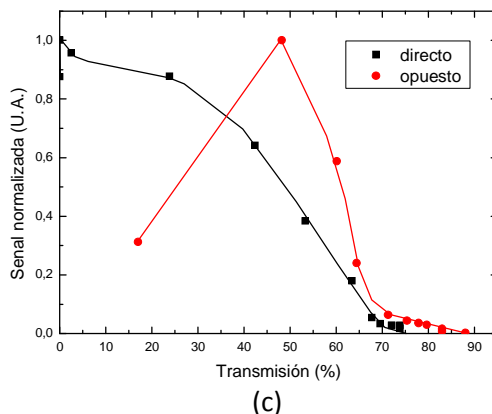


Fig. 52. Curvas de limpieza de una capa de 125 μm de espesor de pintura blanca depositada sobre vidrio esmerilado utilizando una fluencia de 4.61 J/cm^2 (a) Transmisión medida después de la limpieza vs. n° de pulsos; (b) Señal acústica producida durante la ablación vs. n° de pulsos y (c) Señal acústica producida durante la ablación normalizada al valor máximo vs. Trasmisión medida después de la limpieza.

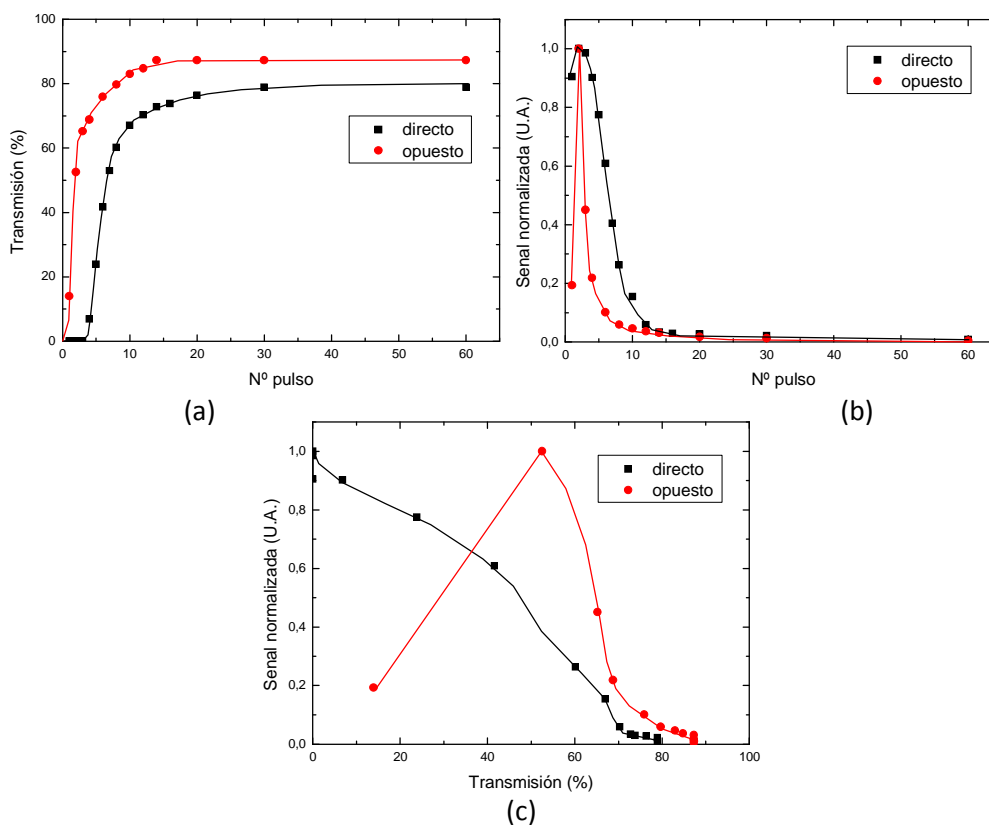


Fig. 53. Curvas de limpieza de una capa de 150 μm de espesor de pintura blanca depositada sobre vidrio esmerilado utilizando una fluencia de 4.61 J/cm^2 (a) Transmisión medida después de la limpieza vs. n° de pulsos; (b) Señal acústica producida durante la ablación vs. n° de pulsos y (c) Señal acústica producida durante la ablación normalizada al valor máximo vs. Trasmisión medida después de la limpieza.

De las figuras 51, 52 y 53 se pueden obtener los valores de transmisión máxima alcanzada (T_m) y el número de pulsos (N) requeridos para obtener el mismo valor de transmisión, para incidencia directa y por la cara opuesta, para los 3 espesores empleados. Los valores obtenidos se muestran en la Tabla 14.

Tabla 14. Efectividad de la limpieza en función del espesor de la muestra para pintura blanca depositada sobre vidrio esmerilado. Fluencia de irradiación $F=4.61 \text{ J/cm}^2$. Esta tabla muestra la comparación entre los valores máximos de transmisión alcanzados (T_m) y el número de pulsos (N) necesarios para alcanzar el mismo valor de transmisión para ambas geometrías.

Fluencia= 4.61 J/cm^2	Transmisión máxima ($T_m \%$)		N	
	Directo	Opuesto	Directo	Opuesto
Espesor= $50 \mu\text{m}$	75	93	4	2
Espesor= $125 \mu\text{m}$	74	84	6	2
Espesor= $150 \mu\text{m}$	77	88	7	2

Para el caso de limpieza de vidrio esmerilado con pintura blanca se puede ver que la limpieza por la cara opuesta sigue siendo más efectiva que si se irradia de manera directa; si bien, la razón entre el número de pulsos en directo e inverso es menor que para el caso de limpieza de pintura negra. Se observa así mismo que el número de pulsos en irradiación directa aumenta con el espesor, mientras que en irradiación inversa se mantiene constante. La transmisión, es decir, el nivel de limpieza alcanzado con la fluencia máxima de trabajo, tiene un valor mayor para irradiación inversa que para irradiación directa, en todos los espesores analizados.

6.2.5.2. Efectividad de la limpieza en función de la fluencia.

En las figuras 54, 55 y en la ya citada 51, se muestran resultados de remoción, para un espesor de pintura blanca de $50 \mu\text{m}$ de (a) la transmisión de la luz medida después de producida la ablación en función del número de pulsos; (b) de la señal

acústica normalizada generada por la ablación láser en función del número de pulsos; y (c) de la intensidad de la señal acústica generada por cada pulso, normalizada al valor máximo, en función de la transmisión de la luz. Las medidas se hicieron utilizando 3 valores distintos de fluencia $F_1=1.86 \text{ J/cm}^2$ (Fig. 54), $F_2=2.52 \text{ J/cm}^2$ (Fig. 55) y $F_3=4.61 \text{ J/cm}^2$ (Fig. 51), siendo esta última con la cual se obtiene la máxima transmisión alcanzable o sea la máxima limpieza posible. En todos los gráficos se ha representado la respuesta obtenida cuando se hace incidir el haz láser sobre la cara donde se encuentra la capa de pintura (directo) y cuando se lo hace incidir a través del vidrio (opuesto).

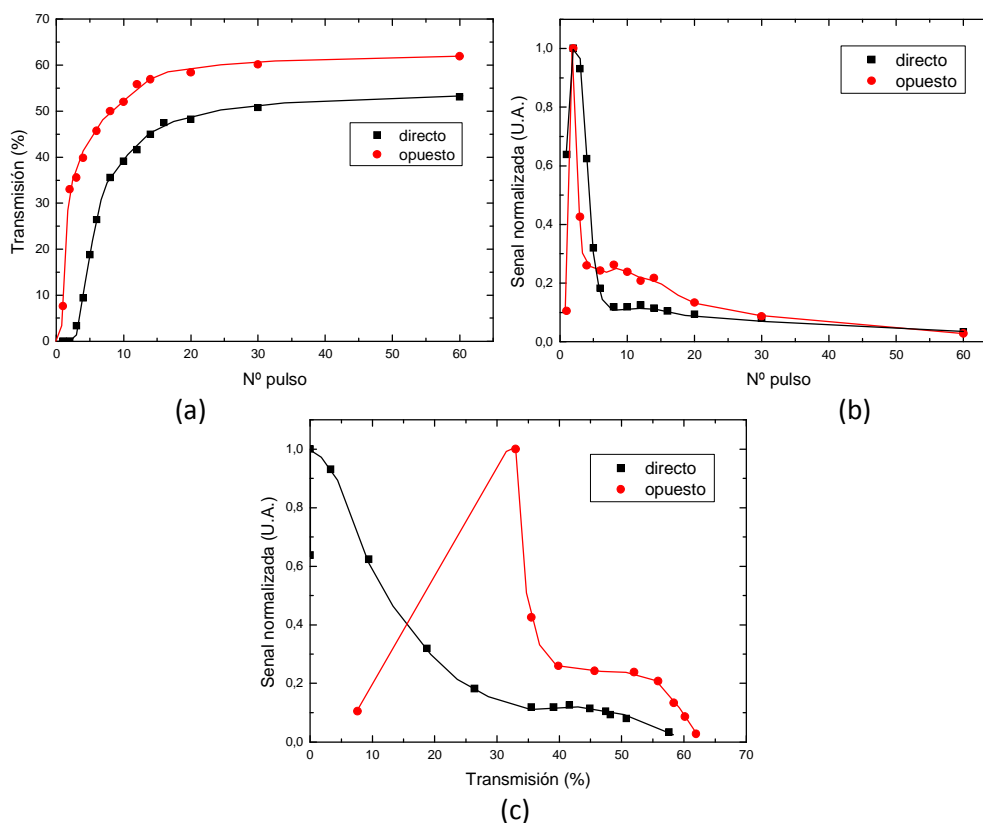


Fig. 54. Curvas de limpieza de una capa de $50 \mu\text{m}$ de espesor de pintura blanca depositada sobre vidrio esmerilado utilizando una fluencia de 1.86 J/cm^2 (a) Transmisión medida después de la limpieza vs. nº de pulsos; (b) Señal acústica producida durante la ablación vs. nº de pulsos y (c) Señal acústica producida durante la ablación normalizada al valor máximo vs. Transmisión medida después de la limpieza.

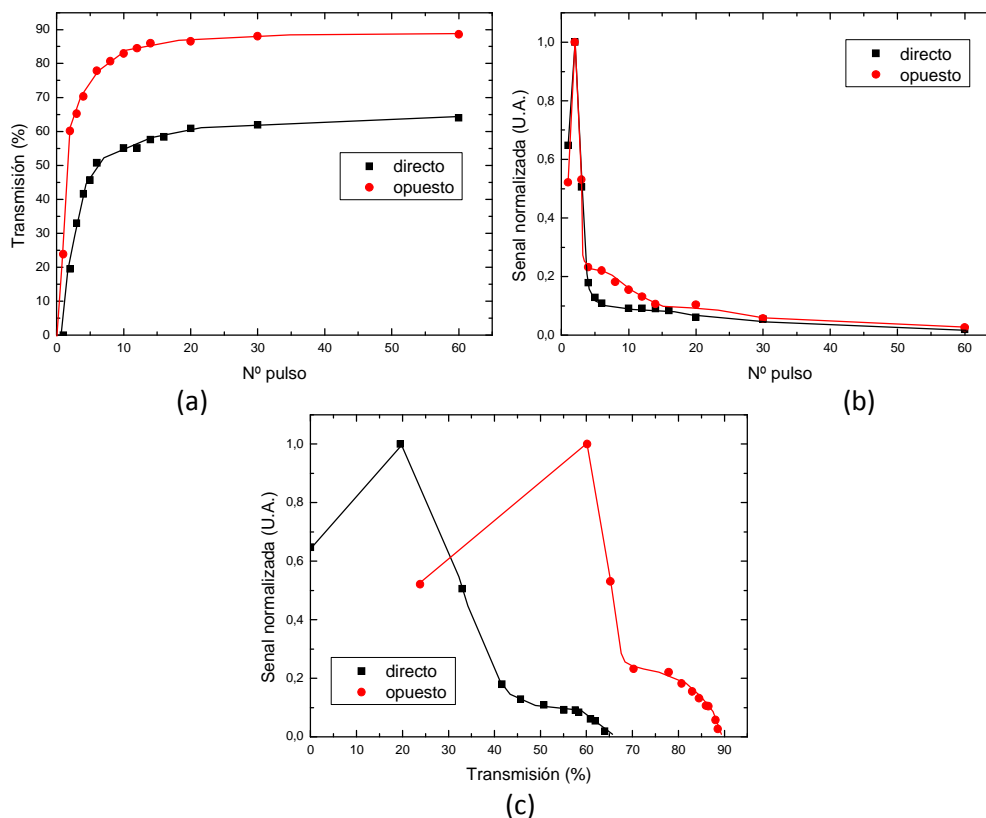


Fig. 55. Curvas de limpieza de una capa de 50 μm de espesor de pintura blanca depositada sobre vidrio esmerilado utilizando una fluencia de 2.52 J/cm^2 (a) Transmisión medida después de la limpieza vs. nº de pulsos; (b) Señal acústica producida durante la ablación vs. nº de pulsos y (c) Señal acústica producida durante la ablación normalizada al valor máximo vs. Transmisión medida después de la limpieza.

En el caso de limpieza de pintura blanca de $50 \mu\text{m}$ de espesor, depositada sobre vidrio esmerilado, se observa que por debajo de 2 J/cm^2 , si bien la limpieza por la cara opuesta es más eficiente, no se logran alcanzar las transmisiones máximas finales anteriormente obtenidas. Para mayores fluencias se observa que la transmisión aumenta hasta el valor máximo obtenido en condiciones de limpieza óptima (máxima fluencia de trabajo). Los resultados obtenidos en las figuras citadas se muestran en la Tabla 15.

Tabla 15. Efectividad de la limpieza en función de la fluencia para pintura blanca (espesor 50 μm) depositada sobre vidrio esmerilado. Esta tabla muestra el valor máximo de transmisión alcanzado para un número grande de pulsos, donde se obtiene la saturación en la transmisión.

Fluencia	Transmisión máxima (Tm %)	
	Directo	Opuesto
F=1.86 J/cm ²	53	61
F=2.52 J/cm ²	64	87
F=4.61 J/cm ²	75	93

CAPÍTULO 7.

APLICACIONES DE LA LIMPIEZA POR ABLACIÓN LASER.

7.1. MARQUESINA DE VIDRIO ESMERILADA.

Usando el método desarrollado en este trabajo, se procedió a limpiar una marquesina (aviso publicitario) de vidrio, al que previamente se ensució. Esta marquesina consiste de un vidrio liso combinado con dibujos y letras esmerilados, y la suciedad es una cubierta de pintura mate satinada (Fig. 56).

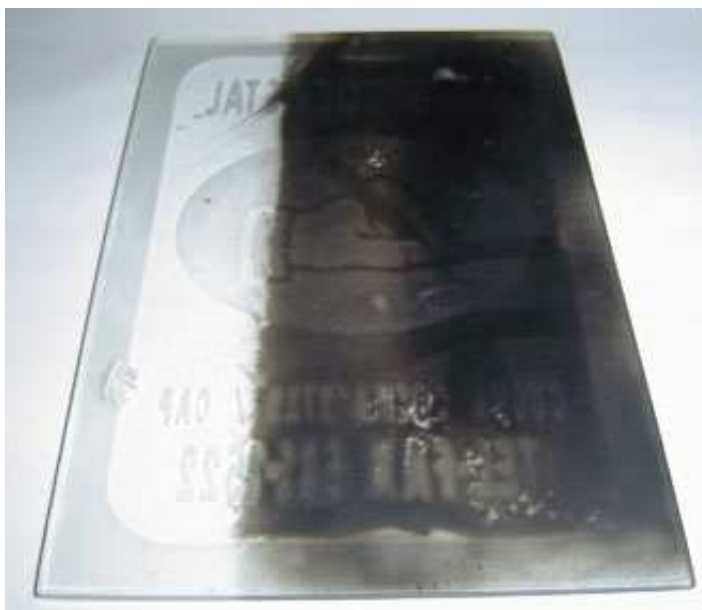


Fig. 56. Marquesina de vidrio parcialmente cubierta con pintura

Se procedió a limpiar el objeto de vidrio con irradiación por la cara opuesta, con una fluencia de 2.5 J/cm^2 , valor con el cual se obtuvo para pintura negra valores superiores al 50% de transmisión y una frecuencia de repetición de 10 Hz, que permitirá de manera automática, irradiar 10 pulsos por cada segundo. Se hizo un

barrido manual de la zona cubierta de pintura hasta obtener su eliminación (Fig. 57). Posteriormente a la limpieza con láser se realizó un tratamiento de limpieza con un paño y alcohol industrial (etílico) hasta lograr que el objeto quedara completamente limpio (Fig. 58). El efecto acústico generado por el proceso de ablación de la suciedad en este objeto fue muy evidente, y marcó con precisión la extensión del proceso de limpieza, pues una vez limpia la superficie, el sonido del impacto del pulso láser dejó prácticamente de ser perceptible. Esto confirma la hipótesis de que el efecto optoacústico puede ser usado para la monitorización automatizada, y sin asistencia, del proceso de limpieza en futuros desarrollos.



Fig. 57. Objeto de marquesina parcialmente limpio. Se puede observar en la zona de la izquierda (limpiada con láser) la presencia de la pátina formada después de la ablación en la región izquierda de la imagen.



Fig. 58. Objeto de marquesina totalmente limpio. Tratamiento realizado con láser y posteriormente con un paño con alcohol para la eliminación de la pátina formada.

7.2. BOTELLA DE VIDRIO LISO.

Se procedió a realizar la limpieza de una botella encontrada en excavaciones arqueológicas realizadas en una de las casas más antiguas de la Ciudad de Buenos Aires (Fig. 59). La botella presentaba manchas de pintura y otros tipos de depósitos en su interior. Por esta razón, se dificultaba la limpieza mecánica introduciendo algún objeto en el interior y el procesamiento con solventes orgánicos también resultaba ineficiente y complicado.



Fig. 59. Botella proveniente de excavaciones arqueológicas realizadas en unas de las casas más antiguas de la ciudad de Buenos Aires. Obsérvese que presenta distintos tipos de manchas en su interior.

En este caso, la eliminación de la pintura y de la suciedad interior utilizando limpieza láser con incidencia por la cara opuesta, es decir, desde el exterior de la botella, mostró ser muy efectiva. Se realizó la limpieza a una frecuencia de repetición de 5 Hz (para poder controlar de mejor manera el proceso de limpieza), con el mismo láser usado anteriormente, enfocando el haz por medio de una lente convergente de $f=50$ cm para poder alcanzar valores más altos de fluencia (4.5 J/cm^2). Diámetro del haz, 1mm.

Cabe mencionar que por las características del proceso de ablación, en este caso parte del material ablacionado era expulsado violentamente fuera del sustrato, reposicionándose sobre la cara interior opuesta de la botella (Fig. 60).

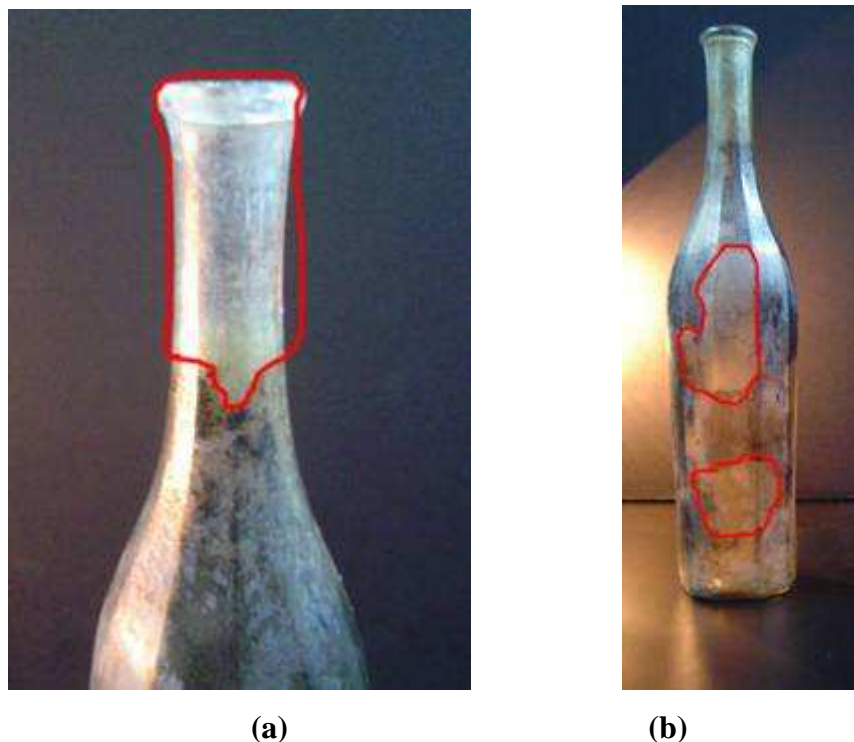


Fig. 60. (a y b) Interior de botella parcialmente limpiado con láser. Las zonas marcadas en rojo son las que han sido limpiadas utilizando incidencia del láser desde el exterior.

Para evitar dicho efecto durante la limpieza fue necesario introducir una toalla de papel en el interior de la botella. De esta manera, los productos de la ablación se depositaban sobre la superficie del papel, evitando que lleguen a la otra cara de la botella y logrando una limpieza más eficiente. Finalmente, después de la limpieza con láser, se realizó una limpieza final del interior de la botella en un baño de ultrasónico por un periodo de 30 minutos, colocando en el interior de la misma agua con jabón líquido. En la figura Fig. 61 se muestra la botella completamente limpia al final de ambos tratamientos.



Fig. 61. Botella limpia. El interior de la botella fue limpiado haciendo incidir el láser desde el exterior y luego sometido a un baño ultrasónico en agua y jabón para eliminar la pátina en su interior. El aspecto neblinoso que se observa no se debe a suciedad, sino al llamado iridizado (envejecimiento o corrosión) natural en la botella que se forma típicamente en vidrios antiguos.

CAPÍTULO 8.

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.

Conclusiones

A partir del trabajo presentado en este documento se pueden extraer las siguientes conclusiones. En primer lugar, se ha logrado diseñar e implantar un método eficiente y de fácil aplicación basado en ablación láser para limpiar objetos de vidrio. Con este método, el progreso del procedimiento de limpieza puede seguirse en tiempo real monitorizando la señal opto-acústica producida por el impacto del láser sobre la superficie. Esto permite optimizar el tiempo y el número de pulsos de limpieza en cada punto, y eventualmente permitirá automatizar la limpieza de objetos a futuro.

Se ha estudiado el efecto del impacto de láser sobre el objeto a limpiar en dos geometrías: incidencia directa e incidencia posterior. Además se consideró necesario diferenciar entre suciedad oscura (modelada con pintura negra mate) y suciedad clara (modelada pintura blanca mate), depositadas sobre dos clases de vidrios diferentes. Las superficies de vidrio escogidas fueron vidrio liso y vidrio esmerilado. Finalmente el método se aplicó a objetos reales para su evaluación.

En este estudio se pudo mostrar que la incidencia posterior, es en general, más eficiente para capas de suciedad oscuras (pintura negra) que la incidencia frontal para espesores de hasta 100 μ m. Para espesores superiores la eficiencia de ambas formas de limpieza se hace comparable. Estos resultados se aplican tanto a vidrio liso como esmerilado. Como una excepción, vale notar que la limpieza de pintura blanca sobre vidrios lisos es más efectiva cuando se hace incidir el haz directamente sobre la cara en que se encuentra depositada la suciedad.

Se pudo comprobar que, en general, bajo las condiciones indicadas, la limpieza final sobre vidrio esmerilado fue mejor que para vidrio liso. Para establecer estos hechos, se monitorizó la señal de luz de un láser continuo He-Ne transmitida a través del vidrio (como signo de limpieza), en relación con el número de pulsos láser requeridos para alcanzar un determinado nivel de limpieza.

Se han determinado los valores de fluencia umbral para la ablación de las capas de suciedad en dos tipos de sustratos y con dos formas de incidencia. Se observó que las fluencias umbrales de ablación son independientes del sustrato base y del espesor de la suciedad, y que sólo dependen del material y del color de la suciedad. En todos los casos, la fluencia umbral de ablación de pintura negra es aproximadamente un 30% menor que la requerida para ablacionar pintura blanca.

Una observación interesante con respecto a la limpieza láser con distintas longitudes de onda, de las pinturas utilizadas, es que produce una pátina (una capa) grasosa sobre el vidrio, independiente de la fluencia utilizada. Esta pátina tiene muy poca adherencia y se puede eliminar fácilmente usando agua y jabón o un paño con alcohol, pero podría ser responsable de disminuir la eficiencia del proceso de limpieza láser, al reducir la fluencia efectiva que incide sobre la capa de pintura o suciedad.

Como se indicó, el método de limpieza láser implementado en este trabajo fue aplicado a objetos reales para su evaluación. En primer lugar, se limpió un vidrio de marquesina (anuncio publicitario al que se manchó previamente con pintura negra). El método funcionó satisfactoriamente sobre los detalles lisos y esmerilados (letras grabadas) de la marquesina. En segundo lugar, se aplicó a un objeto de valor patrimonial: una botella encontrada en excavaciones arqueológicas de la antigua ciudad de Buenos Aires.

La botella tuvo que ser limpiada tanto exterior como interiormente, donde se pudo aplicar con gran ventaja los métodos de limpieza por incidencia posterior y frontal desarrollados. En ambos casos el paso final de limpieza consistió en la remoción

mecánica de la pátina. El resultado de la limpieza fue en ambos casos excelente y sirve como demostración de la validez del método.

Recomendaciones

Como recomendaciones para trabajo futuro se ve la necesidad de trabajar en un modelo físico que pueda explicar de mejor manera la eficiencia de la limpieza láser cuando se lo hace incidir por la parte posterior. Con un mejor entendimiento de los procesos involucrados, se podría determinar de mejor manera las condiciones óptimas de limpieza. La caracterización química de la pátina y de sus propiedades físicas es una tarea pendiente necesaria.

El estudio fue realizado utilizando únicamente pintura en aerosol mate de colores negro y blanco. En futuros trabajos se podría investigar el proceso de limpieza con otros tipos de pintura y distintos colores, así como con distintos depósitos sobre los sustratos de vidrio. Esto no solamente para mejorar el método producido, sino para estudiar las propiedades de adherencia de pintura de diferentes tipos a diferentes superficies.

En base al método de monitorización de limpieza láser este podría ser implementado como parte de un proceso industrial. Basados en la señal acústica sería factible automatizar los procesos industriales y optimizar de esta manera recursos. Como se mostró, el método resultó eficiente al tratar con objetos reales y más precisamente al tratar una botella de vidrio de valor patrimonial. Poder realizar limpieza sobre objetos únicos, sin daños sobre su superficie, es de gran importancia en campos como la restauración de obras de arte donde la limpieza láser puede ser óptimamente aplicado a gran escala y de manera rutinaria.

REFERENCIAS

1. Garavaglia, M., *El Láser*, ed. E. Chesneau. 1976, Washington, D.C.: Secretaría General de la Organización de los Estados Americanos, Departamento de Asuntos Científicos. 118.
2. Bilmes, G., *Laser*. 1993, Argentina: Ediciones Colihue.
3. Silvest, W.T., *Laser Fundamentals*. Second ed. 2004, New York: Cambridge University Press. 642.
4. Arronte García, M.A., *Procesos fotofísicos y térmicos en la microlimpieza asistida por láser*, in *Instituto de materiales y reactivos*. 2003, Universidad de la Habana: La Habana, Cuba. p. 107.
5. Dahotre, N.B., *Laser fabrication and machining of materials*. 2007, New York: Springer.
6. Cesle, M., *Fundamentals of light sources and lasers*. 2004, New Jersey: Wiley-Interscience. 344.
7. Hecht, J., *The laser guidebook*. Second ed. Optical and Electro-optical Engineering 1992: McGraw-Hill. 498.
8. Hecht, E., *Optics*. 4th ed. 2002, San Francisco: Addison Wesley. 698.
9. Ricca, F. and Consiglio nazionale delle ricerche (Italy), *Adsorption-desorption phenomena; proceedings of the II international conference held at Florence in April 1971*. 1972, London, New York,: Academic Press. xv, 463 p.
10. Cremers, D. and L. Radziemski, *Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*. 2006, John Wiley & Sons, Ltd: London.
11. Bilmes, G.M. *Procesamiento de Materiales Mediante Ablación con Láseres Pulsados*. in *LOCI 2009*. 2009. M.B. Gonnet, Buenos Aires, Argentina.
12. *Surface Contamination and Cleaning*, ed. K.L. Mittal. Vol. 1. 2003, Utrecht: VSP. 364.
13. *Laser Cleaning*. First ed, ed. B. Luk'yanchuk. 2002, New Jersey: World Scientific Publishing Co. 466.
14. Dickmann, K., C. Fotakis, and J.F. Asmus, *Lasers in the conservation of artworks : LACONA V proceedings, Osnabrück, Germany, Sept. 15-18, 2003*. Springer proceedings in physics,., 2005, Berlin ; New York: Springer. xxi, 528 p.
15. Fotakis, C., *Lasers in the preservation of cultural heritage : principles and applications*. Series in optics and optoelectronics v. 2. 2007, New York: Taylor & Francis. 336 p.
16. Anisimov, S. and V. Khokhlov, *Instabilities in Laser-matter interaction* 1995, Boca Raton: CRC Press. 147.
17. Miziolek, A.W., V. Palleschi, and I. Schechter, *Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) : fundamentals and applications*. 2006, Cambridge, UK ; New York: Cambridge University Press. xvii, 620 p.
18. Lu, Y.-F. and o. Aoyagi, *Laser-Induced Dry Cleaning in Air—A New Surface Cleaning Technology in Lieu of Carbon Fluorochloride (CFC) Solvents*. Jpn. J. Appl. Phys., 1994. **33**: p. L430-L433.
19. Tam, A.C., et al., *Laser-cleaning techniques for removal of surface particulates*. Journal of applied physics, 1992. **71**(7): p. 3515-3523.
20. *Laser Cleaning II*, ed. D. Kane. 2006, Singapur: World Scientific Publishing Co. 323.
21. Dingus, R.S. *Laser-ablation processes (Invited Paper)*. 1992.
22. Dingus, R.S. and R.I. Scammon. *Grueneisen-stress induced ablation of biological tissue*. 1991.

23. Lu, Y.-F., S. Komuro, and Y. Aoyagi, *Laser-induced removal of fingerprints from glass and quartz surfaces*. Japanese Journal of Applied Physics, 1994. **33**(8): p. 4691-4696.
24. Lu, Y.-F. and s. Aoyagi, *Acoustic Emission in Laser Surface Cleaning for Real-Time Monitoring*. Jpn. J. Appl. Phys., 1995. **34**: p. L1557-L1560.
25. Shukla, S., et al., *Pulsed laser cleaning of sub- And micron-size contaminant particles from optical surfaces: Cleaning vs. ablation and damage*. Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering, 2005. **5991**.
26. Fernandes, A. and D. Kane, *Dry laser cleaning threshold fluence - How can it be measured accurately?* Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering, 2002. **4426**: p. 290-295.
27. Joyce, A.M. and D.M. Kane. *Comparison of front and back laser irradiation in laser cleaning of silica particles from silica glass*. in *PICALO 2006 - 2nd Pacific International Conference on Applications of Laser and Optics - Conference Proceedings*. 2006: Laser Institute of America.
28. Mann, K., B. Wolff-Rottke, and F. Müller, *Cleaning of optical surfaces by excimer laser radiation*. Applied Surface Science, 1996. **96-98**: p. 463-468.
29. Römich, H.W., Arno, *Laser cleaning of stained glass windows. Overview on an interdisciplinary project*. Journal of Cultural Heritage, 2000. **1**: p. S151-S154.
30. Arronte, M., et al. *Laser cleaning of glassware by opposite incidence*. in *III International Conference in the Conservation of Artworks. LACONA III*. 26 abr 1999. Florencia.
31. Ponce Cabrela, L., T. Flores Reyes, and G.M. Bilmes, *Limpieza de láminas de vidrio empleando un láser que incide a travéz de la lámina*. 1999: Cuba.
32. Fekrsanati, F., et al., *UV-laser radiation: basic research of the potential for cleaning stained glass*. Journal of Cultural Heritage, 2000. **1**: p. S155-S160.
33. Dickmann, K., J. Hildenhagen, and P. Mottner, *UV laser safely cleans historical glass*. Photonics Spectra, 2001. **35**(5): p. 169-172.
34. Continuum. *Surelite II*. [cited 2009 Sep 24]; Available from: http://www.continuumlasers.com/products/pdfs/Surelite_II.pdf.
35. LaserProbe. *RjP-735 Pyroelectric Energy Probe*. [cited 2009 Sep 24]; Available from: <http://www.laserprobeinc.com/Rjp735.pdf>.
36. LaserProbe. *Rm-6600A Universal Radiometer*. [cited 2009 Sep 24]; Available from: <http://www.laserprobeinc.com/Rm6600a.pdf>.
37. Tektronix. *Tektronix TDS420A*. [cited 2009 Sep-24]; Available from: http://www.teknetelectronics.com/DataSheet/TEKTRONIX/TEKTR_TDS400Series110827.pdf.
38. Orzi, D. and G. Bilmes, *Identification and Measurement of Dirt Composition of Manufactured Steel Plates Using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*. Applied Spectroscopy, 2004. **58**(12): p. 6.