

ANÁLISE ESTATÍSTICA DA AVALIACIÓN DO CAMBIO DA COR TRALA LIMPEZA DE GRAFITE

Pozo, S.^{1*}, Rivas, T.¹, Iglesias, C.^{1*}, López, A.J.²

1 Dpto. Enxeñaría dos Recursos Naturais e Medio Ambiente. E.T.S. de Minas. Universidade de Vigo,
36310, Vigo, España.

2 Dpto. Enxeñaría Industrial II. Centro de Investigacións Tecnolóxicas (C.I.T.). Universidade de A
Coruña, 15403, Ferrol, España.

*ipozo@uvigo.es, carlaiglesias@uvigo.es

RESUMO

Neste documento fálase da utilidade do emprego da estatística para atopar as diferenzas máis importantes, presentes entre os diferentes estados resultantes da limpeza de grafites con diferentes métodos. Axuda a identificar cal é o método máis axeitado en función do soporte pétreo e da utilidade que se lle dá ao mesmo. A nosa experiencia céntrase en monumentos de interese histórico, polo que a súa conservación e a inalterabilidade da súa cor, lideran calquera campaña de restauración.

Estúdanse tres métodos de limpeza, intentando abranguer os diferentes procedementos que se empregan na actualidade, como son a proxección de microabrasivos, o LASER e a aplicación de produtos químicos. Para a medición da variación da cor da superficie faise uso do método CIELab, rexistrando os valores de L*, a*, b*, C* e h*, de maneira que se representan os cambios que sofren estes parámetros trala aplicación dos distintos métodos e realízase o cálculo da variación global da cor, para cada combinación de tinguimento e técnica.

Posteriormente, realízase a análise estatística empregando o software STATISTICA 7, de xeito que se obtén a existencia de diferenzas significativas entre os estados resultantes e con respecto á superficie orixinal da rocha. Esta técnica axuda a estudar a efectividade da limpeza e indica cal é o método máis eficaz no caso de limpeza en granito Rosa Porriño. Esta elección débese a que o software non atopa diferenzas significativas entre a cor da superficie granítica resultante da extracción do tinguimento, e a da superficie orixinal. Isto denota que a variación da cor é mínima e que apenas quedan restos de grafito sobre a superficie, polo menos que sexan visibles ao ollo humano.

Agradecementos: Este traballo é financiado polo proxecto de investigación CTM2010-19584

Palabras e frases clave: LASER, Hydrogommage, químico, restauración, monumentos, grafito.

1. INTRODUCCIÓN

A limpeza dos soportes monumentais graníticos é unha tarefa que nos últimos anos está collendo grande protagonismo entre enxeñeiros, restauradores e medioambientalistas motivados pola necesidade de non crear ningún tipo de variación cromática con respecto á superficie orixinal, trala limpeza da mesma (Lee et al. 2000; Strlic et al., 2005). Para conseguir a limpeza existen diferentes métodos, de maneira que a súa elección obriga a considerar varios factores propios da rocha como a dureza, a rugosidade, a composición mineralóxica, etc. (Blanco, M., 2010).

Hoxe en día, a presenza de comunidades gráficas na meirande parte do mundo ocasiona a aparición de pintadas en monumentos de grande interese histórico, provocando a necesidade de atopar métodos de borrado, que non só sexan rápidos e efectivos, senón que tamén non influan negativamente nas propiedades da rocha, como a fragilidade, e que os seus efectos sexan perdurables no tempo.

O granito é a pedra por antonomasia no Patrimonio Monumental Construído de Galicia: os vellos dólmenes, as xoias máis insignes do Románico e do Barroco e ata os edificios máis significativos da arquitectura actual

galega, están construídos con diferentes tipos de rochas graníticas. Polo tanto, débese prestar especial atención en atopar a técnica que máis eficaz resulte en función do soporte granítico empregado na obra.

O estudo da cor convértese nunha técnica moi efectiva para descubrir a eficacia dos métodos empregados, de maneira que é necesario descubrir qué factores provocan que a limpeza teña mellores ou peores resultados. O emprego de programas estatísticos facilita a obtención desta información, xa que indican as diferenzas significativas que existen entre as superficies resultantes trala limpeza, coa superficie que existía inicialmente antes de pintala. Desta maneira, coñécese a influencia que se produce na superficie do soporte trala aplicación de cada método de limpeza, o que permite a elección da técnica máis axeitada en función das características pétreas e das propiedades da cor.

Con respecto ás técnicas de limpeza que se estudan neste caso, trátase do Hydrogommage, baseado na proxección de microabrasivos con baixo caudal de auga, Wendrox, que se trata dun produto químico rexistrado pola empresa Kimu 2000 S.L., e o LASER Nd:YVO4, aplicado na Universidade de A Coruña (Ramil et al., 2008b), que ten a peculiaridade de traballar cunha lonxitude de onda de 355 nm.

2. EXPERIMENTACIÓN

2.1. MATERIAL E MÉTODOS

Limpáronse tres losetas de granito Rosa Porriño pintadas cada unha de catro cores de grafito distintas, empregando 3 técnicas: Hydrogommage, LASER e o produto químico Wendrox. Trala súa limpeza, as losetas deixáronse reposar durante 24 h como mínimo, para permitir o secado total do granito. Procedeuse á toma das medidas de cor, baixo as directrices do método CIELab. Unha vez adquiridas as medidas de L^* , a^* , b^* , C^* e h^* co espectrofotómetro Konica Minolta CM700d/600d, procedeuse ao estudo matemático dos mesmos e ao análise estatístico co software STATISTICA 7.

Con respecto á toma das medidas de cor, fixéronse antes de pintar a superficie das probetas, e despois de aplicar o método de limpeza, de modo que se pode establecer unha comparación entre o estado PRE e o POST. A marca de pintura empregada é Montana Colors e as cores son Azul Ultramar, Vermello Diablo, Negro e Prata Cromada.

2.2. METODOLOXÍA

Para cada probeta, represéntanse os valores da medida acumulada de L^* , a^* , b^* , C^* e h^* , determinándose a variación global de cor para cada combinación de método e tinguimento (Prieto et al., 2008). Obsérvase que a coordenada acromática de luminosidade L^* é a responsable do maior número de cambios de cor. Cos datos obtidos destes parámetros, faise unha análise de varianza Univariable utilizando os valores de L^* , a^* , b^* , C^* e h^* como variables dependentes, e os estados (orixinal sen tratar (0), trala eliminación do vermello (1), do azul (2), do negro (3), do prata (4) e sen pintar pero tratado (5)) como variables independentes. Despois realízase un análise Pos-Hoc, para atopar as combinacións nas cales existen diferenzas significativas, de modo que se atopan as relacións entre os estados correspondentes á eliminación dos diferentes pigmentos co estado orixinal e tamén entre eles.

No caso do Hydrogommage, o cambio global de cor que se xera é moi baixo, o cal resulta practicamente imperceptible para o ollo humano. Débese ter en conta, que segundo certos autores o cambio é visible cando este se cuantifica en máis de 4, e no noso caso, únicamente se excede este valor onde se atopaba o grafito prata (Prieto, B. et al., 2008). Centrándose nun dos factores que rixe o cambio da cor, a variación de luminosidade, obténse que, nos catro casos, esta diminúe, sendo maior na zona do prateado. Ao contrario do que ocorre coas zonas coloreadas, na zona onde non había grafito, pero que si recibiu a acción do método, provócase un aumento da luminosidade. Atendendo a cada cor, no caso da zona que estaba pintada de vermello, obsérvase que as variacións nas coordenadas a^* e b^* son as responsables do cambio global, mentres que nas outras zonas a causante é a diminución de luminosidade. Con respecto ao croma, que nos indica a intensidade da cor, as zonas nas cales se atopaban os grafites vermello, negro e azul tornan claro, mentras que no prata atópase un escurecemento.

Realizouse unha análise de varianza empregando o Software STATISTICA 7. Da táboa resultante (Táboa 1), extraemos que existen diferenzas significativas nas coordenadas L^* , b^* e C^* . Polo tanto, o factor tratamento exerce un efecto estatisticamente significativo nas mesmas. Trala análise Pos Hoc obsérvase que as diferenzas na coordenada L^* son significativas entre o soporte que tiña grafito prata e a rocha granítica antes da aplicación do mesmo, ou coa zona reservada ao método pero sen ser cuberta por ningún pigmento con anterioridade, que tamén presenta diferenzas significativas coas outras tres superficies resultantes da eliminación das 3 cores restantes. As diferenzas na coordenada b^* son significativas entre o estado inicial da rocha e a probeta de Rosa

Porriño, trala limpeza do tinguimento prateado. As diferenzas na coordenada C* son significativas entre o estado inicial da rocha, antes da aplicación de cualquier tipo de cor, e a zona que tiña grafite prateado trala limpeza.

Táboa 1: Análise Univariable correspondente aos estados presentes na superficie, na cal se aplicou o Hydrogommage

	Degree of Freedom	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)	C*(D65)	h(D65)
Intercept	1	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
ESTADO	5	0.000001	0.075797	0.034564	0.044828	0.175258
Error	222					
Total	227					

Centrándose no Wendrox, as variacións globais da cor son similares, sendo maior no caso da prateada, debido á diminución da luminosidade que presentaba inicialmente a rocha. Con respecto ao croma débese prestar atención ao clarexamento que sofre a superficie ao extraerse o pigmento vermello, mentres que no resto apenas atopamos variacións.

Realízase unha análise de varianza empregando o Software STATISTICA 7. Da táboa resultante (Táboa 2) extraemos que existen diferenzas significativas en todas as coordenadas L*, a*, b*, C* e h*. Polo tanto, o factor tratamento exerce un efecto estatisticamente significativo en todas elas. Trala análise pos hoc obsérvase que as diferenzas na coordenada L* son significativas entre o estado inicial da rocha e o resto. As diferenzas na coordenada a* son significativas entre a superficie que se limpou de grafite vermello, o estado inicial e a zona que foi limpada de cor azul. As diferenzas na coordenada b* son significativas entre o estado trala limpeza do grafite vermello e os correspondentes á rocha inicial (sen aplicación de ningún colorante) e trala limpeza da cor azul. Tamén son significativas as diferenzas entre a rocha orixinal e as superficies do granito trala limpeza da cor negra e da prateada. As diferenzas na coordenada C* son significativas entre o estado correspondente á limpeza do grafite vermello e os correspondentes á rocha inicial (sen aplicación de ningunha cor) e trala limpeza da cor azul. A superficie que se obtén trala limpeza da cor negra tamén presenta diferenzas significativas na coordenada C*, coa cor da loseta orixinal. As diferenzas na coordenada h* son significativas entre a superficie que tiña grafite azul e a que tiña vermello.

Táboa 2: Análise Univariable correspondente aos estados presentes na superficie, na cal se aplicou o Wendrox

	Degree of Freedom	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)	C*(D65)	h(D65)
Intercept	1	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
ESTADO	4	0.000000	0.002028	0.000016	0.000062	0.013297
Error	177					
Total	181					

O LASER provoca unha variación de cor moito maior no soporte que tiña grafite vermello, seguido do prateado, negro e por último azul, que presenta unha variación moi similar á obtida no caso do Hydrogommage. No caso da zona con grafite vermello, a variación global débese á diminución de luminosidade ao igual que nas zonas de negro e prateado. Nembargantes, na rexión azul o causante do cambio é a variación na coordenada a*. Refiríndose ao croma, a zona onde había cor vermella non sofre modificacións, pero nas demais, pódese observar unha tendencia a tonos ocre, sendo visible ademais, no caso da azul e a prata, un escurecemento e na negra, un maior aclarexamento. A superficie pintada inicialmente de azul, presenta trala limpeza, unha tendencia ao tono verdoso.

Realízase unha análise de varianza empregando o Software STATISTICA 7. Da táboa resultante (Táboa 3) extráese que existen diferenzas significativas en todas as coordenadas L*, a*, b*, C* e h*. Trala análise pos hoc obsérvase que as diferenzas na coordenada L* son significativas entre o estado da superficie trala limpeza do grafite vermello e os demais, a excepción do correspondente á eliminación da cor prateada. Tamén incluímos a superficie inicial. Asemade, tamén se atopan diferenzas significativas na coordenada L* entre o estado correspondente á superficie limpa de cor azul coas outras dúas (negra e prateada), e a superficie inicial tamén presenta diferenzas significativas coas superficies limpas de grafite negro e do prateado. As diferenzas na coordenada a* son significativas entre a rocha que tiña grafite vermello e os estados correspondentes á superficie trala limpeza dos grafites azul e prata. Ademais tamén se observan diferenzas entre o estado inicial sen pintura e os resultantes trala eliminación dos grafites azul, negro e prateado. As diferenzas na coordenada b* son significativas entre a zona onde existía grafite negro e os estados correspondentes ao inicial e os resultantes trala eliminación das outras tres tinturas. As diferenzas en C* son significativas entre o estado inicial da pedra e o granito trala eliminación das cores azul, negra e prateada, presentando a negra diferenzas coas zonas que

presentaban as cores prateada e azul. Con respecto á coordenada h^* , presenta diferenzas significativas entre a superficie inicial e as superficies resultantes trala limpeza dos grafites azul, negro e prateado. Ademais a zona que inicialmente tiña grafite vermello tamén presenta diferenzas significativas coa da cor prateada, azul e negra. Tamén atopamos diferenzas significativas nesta coordenada h^* , entre a zona inicialmente pintada de azul e a de prateada.

Táboa 3: Análise Univariable correspondente aos estados presentes na superficie, na cal se aplicou o LASER

	Degree of Freedom	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)	C*(D65)	h(D65)
Intercept	1	0.00	0.000000	0.000000	0.000000	0.00
ESTADO	4	0.00	0.000000	0.000000	0.000007	0.00
Error	187					
Total	191					

2.3. RESULTADOS

A continuación preséntase unha táboa onde se detalla a posición que ocupan os métodos empregados en función da variación global da cor do soporte granítico e a cor da capa eliminada. O 1 indica que esa zona sufriu unha maior variación global da cor.

Táboa 4: Relación entre o cambio global da cor do soporte granítico coa técnica empregada e a cor do pigmento eliminado.

COR	WENDROX	HYDROGOMMAGE	LASER
VERMELLA	2	3	1
AZUL	1	2	3
NEGRA	2	3	1
PRATEADA	2	3	1

Polo tanto, comparando os distintos métodos pódese constatar que o LASER provoca unha maior modificación da cor inicial da rocha, levándoa a tonos amarelados no caso das zonas onde se aplicara grafite negro, azul e prata, mentras que os outros métodos non provocan cambios destacables no croma. No caso do vermello, a intensidade da cor manténse constante con lixeira tendencia ao aclarexamento no Wendrox e ao escurecemento no laser.

Atendendo a todo o anterior realízase a seguinte táboa, indicativa das diferenzas significativas entre as distintas coordenadas e tratamentos.

Táboa 5: Relación das diferenzas significativas entre os tratamentos e as técnicas empregadas.

Tratamento	L*(D65)	a*(D65)	b* (D65)	C(D65)	h(D65)
Hydrogommage	Orixinal-Prata		Orixinal-Prata	Orixinal-Prata	
	SSPTL-Azul				
	SSPTL-Negro				
	SSPTL-Prata				
	SSPTL-Vermello				
Wendrox	Orixinal-Azul	Orixinal-	Orixinal-Negro	Vermello-Azul	Azul- Vermello
	Orixinal-Negro	Vermello	Orixinal-Prata	Orixinal-Negro	
	Orixinal-Prata	Azul- Vermello	Orixinal-	Orixinal-	
	Orixinal-Vermello		Vermello	Vermello	
			Vermello-Azul		
LASER	Azul-Negro	Orixinal-Azul	Orixinal-Negro	Orixinal-Azul	Azul-Prata
	Azul-Prata	Orixinal-Negro	Negro-	Orixinal-Negro	Orixinal-Azul
	Azul- Vermello	Orixinal-Prata	Vermello	Orixinal-Prata	Orixinal-Negro
	Orixinal-Negro	Vermello-Azul	Negro-Azul	Negro-Azul	Orixinal-Prata
	Orixinal-Plata	Vermello-Prata	Negro-Prata	Negro-Plata	Vermello-Azul
	Orixinal-				Vermello-Negro
	Vermello				Vermello-Prata

SSPTL: Superficie sen pintura previamente, aínda que recibiu a acción da técnica empregada.

3. CONCLUSIONES

Á vista dos resultados considérase que existen diferenzas significativas entre as diferentes cores en todos os métodos estudados, o que informa de que a cor final obtida trala limpeza é diferente á que presentaba a superficie orixinal, antes da aplicación do grafito. Parece ser que o Hydrogommage é o que menos diferenzas significativas presenta co estado orixinal, xa que estas só son importantes no caso da zona limpada de grafito prateado. No caso do Wendrox, preséntanse diferenzas en todos os casos con respecto ao orixinal, e no caso do LASER, a superficie orixinal presenta diferenzas con respecto ás resultantes trala limpeza da cor negra, prateada e vermella. Tamén se obteñen diferenzas importantes entre as superficies trala eliminación das capas de pigmento, o que indica que os métodos actúan de diferente maneira en función da cor e deixan a superficie cun aspecto que depende da tonalidade do tinguimento, que lle precede, como ocorre no emprego do LASER. Nembargantes, o Wendrox provoca superficies moi similares, xa que só provoca diferenzas entre o estado orixinal sen pintar nin tratar e os resultados finais.

REFERENCIAS

- Blanco Domínguez, M. (2010) Caracterización de tratamientos de limpieza en materiales pétreos. En: La Tecnología Láser y otros métodos de Limpieza y Restauración de Materiales. Cuadernos A rbotante. Número 1. 15-27.
- Lee, J.M., Watkins, K.G. (2000) In-process monitoring techniques for laser cleaning Optics and Lasers in Engineering 34(4-6) 429-442.
- Prieto B., Sanmartín, P., Silva B., Martínez F.M. (2008) An effective methodology to color characterization for contact color measurement in granitic rocks. Óptica Pura y Aplicada.389-396. www.sedoptica.es.
- Ramil A., López, A.J., Mateo, C., Álvarez, A., Yáñez (2008b). Colour changes in Galician granitic stones induced by UV Nd:YAG laser irradiation. En: M- Castillejo et al. (eds.), LACONA VII Proceedings:199-202. Nueva York: CRC Press-Taylor & Francis Group.
- Strlic, M, Selih, v.s., Kolar J., Kocar D., Pilar B., Ostrowski R., Marczak, J., Strzelec, M., Marincek, M., Vuorinen T., Johansson L.S. (2005) Optimatization and on-line acoustic monitoring of laser cleaning of soiled paper Applied Physics A 81(5) 943-951.