

ADVERTIMENT. La consulta d'aquesta tesi queda condicionada a l'acceptació de les següents condicions d'ús: La difusió d'aquesta tesi per mitjà del servei TDX (www.tesisenxarxa.net) ha estat autoritzada pels titulars dels drets de propietat intel·lectual únicament per a usos privats emmarcats en activitats d'investigació i docència. No s'autoritza la seva reproducció amb finalitats de lucre ni la seva difusió i posada a disposició des d'un lloc aliè al servei TDX. No s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a TDX (framing). Aquesta reserva de drets afecta tant al resum de presentació de la tesi com als seus continguts. En la utilització o cita de parts de la tesi és obligat indicar el nom de la persona autora.

ADVERTENCIA. La consulta de esta tesis queda condicionada a la aceptación de las siguientes condiciones de uso: La difusión de esta tesis por medio del servicio TDR (www.tesisenred.net) ha sido autorizada por los titulares de los derechos de propiedad intelectual únicamente para usos privados enmarcados en actividades de investigación y docencia. No se autoriza su reproducción con finalidades de lucro ni su difusión y puesta a disposición desde un sitio ajeno al servicio TDR. No se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR (framing). Esta reserva de derechos afecta tanto al resumen de presentación de la tesis como a sus contenidos. En la utilización o cita de partes de la tesis es obligado indicar el nombre de la persona autora.

WARNING. On having consulted this thesis you're accepting the following use conditions: Spreading this thesis by the TDX (www.tesisenxarxa.net) service has been authorized by the titular of the intellectual property rights only for private uses placed in investigation and teaching activities. Reproduction with lucrative aims is not authorized neither its spreading and availability from a site foreign to the TDX service. Introducing its content in a window or frame foreign to the TDX service is not authorized (framing). This rights affect to the presentation summary of the thesis as well as to its contents. In the using or citation of parts of the thesis it's obliged to indicate the name of the author

Tesi Doctoral

ESTUDI, ANÀLISI, DISSENY I IMPLEMENTACIÓ DE TÈCNIQUES DE RECONeixEMENT D'ESPECTRES RAMAN. APLICACIÓ A LA IDENTIFICACIÓ DE MATERIALS PICTÒRICS.

Autora: Mireia Castanys Tutzó

Directora: Dra. Maria José Soneira Ferrando

Departament de Teoria del Senyal i Comunicacions (TSC)
Escola Tècnica Superior d'Enginyeria de Telecomunicacions de Barcelona (ETSETB)
Universitat Politècnica de Catalunya (UPC)

Febrer 2009

De totes maneres, en aquest cas un analista amb els graus d'identificació obtinguts juntament amb la figura VI.20_b es decantaria molt probablement per reconèixer l'espectre desconegut com la barreja dels dos candidats.

VI.3 RECONeixEMENT DE LA PIGMENTACIÓ D'UNA OBRA CONCRETA

En aquest apartat es presenten els resultats de l'estudi de dues obres analitzades en el laboratori Raman de la UPC. Una de les obres és atribuïda a una a Joaquim Mir i l'altre a Arcadi Mas i Fontdevila, dos pintors catalans modernistes,

Cal destacar que els espectres que s'analitzen s'han obtingut directament sobre les obres corresponents sense extraure cap mostra. Ha sigut necessari filtrar la majoria d'aquests espectres mitjançant el software Labspec, disponible en el laboratori Raman de la UPC, per aconseguir una millor qualitat en les mesures i una major visibilitat de les seves bandes Raman.

VI.3.1 Selecció de la llibreria espectral de referència

VI.3.1.1 Espectres Patrons definits en l'espai de senyal dels números d'ona normalitzats

A l'hora d'escollir els patrons que es faran servir per analitzar la pigmentació d'aquesta obra, es seleccionen pigments de la paleta bàsica més habituals i contemporanis a l'època assignada a les obres (finals del segle XIX i principis del XX). També, tenint en compte que s'haurà de descartar el fet que les obres siguin una falsificació o comprovar si al llarg dels anys se'ls hi ha aplicat algun treball de restauració, es seleccionen pigments més moderns. Així, els espectres Raman patrons que s'han escollit són els corresponents als següents pigments:

Tonalitat blanca

- Anatasa (veure apartat anterior)
- Blanc de Plom (veure apartat anterior)
- Blanc de Zinc: ZnO, Òxid de Zinc

El Blanc de Zinc⁷¹ va ser introduït com a color d'aquarel·la al 1834 però, degut a certes dificultats, no es va començar a fer servir en pintura al oli fins el 1844 per LeClaire (París). Al 1845 es va començar a produir a gran escala i cinc anys més tard es començar a manufacturar per tota Europa. Actualment encara es fa servir, encara

que no en la seva fórmula pura i que s'ha anat substituint per la gamma de blans de Titani. Els seus beneficis respecte el blanc de Plom són que no és tòxic, no s'enfosqueix amb el sulfur de l'aire i és més econòmic.

Tonalitat Vermella

- Vermelló (veure descripció del apartat anterior)
- Vermell de Mart sintètic (veure descripció del apartat anterior)

Tonalitat Blava

- Ultramar sintètic (veure la descripció del apartat anterior)
- Blau Ceruli : CoSnO_3 , Òxid de Cobalt i Estany CoSnO_3

Aquest pigment de la família dels òxids de Cobalt forma part de la gamma de colors blaus creats com a temptatives de representar el color blau del cel. Des de que es va descobrir a finals del segle XIX s'han trobat documentades diferents maneres per preparar-lo⁷². Per exemple Church l'any 1901 va descriure dos mètodes per la seva generació, un a partir de la combinació d'òxid d'Estany i Nitrat de Cobalt, el segon amb la precipitació de Estannat de Potassi amb Clorur de Cobalt i tot barrejat amb Silici. Aquest pigment era útil per qualsevol tècnica tot i no ser massa estable i fàcilment substituïble. El primer en identificar aquest pigment va ser Roy l'any 1985 quan analitzava la paleta de tres obres impressionistes en la *National Gallery* de Londres.

- Blau de Cobalt : $\text{Al}_2\text{O}_3\text{CoO}$, Òxid de Cobalt u òxid d'Alumini

Aquest pigment es va començar a utilitzar a principis del segle XIX i va ser descrit per Riffault *et al.* l'any 1874. El Blau de Cobalt és un pigment fabricat a partir d'esmalt, que s'obté del vidre en pols que conté òxid de Cobalt. Cal destacar la seva solidesa enfront a la llum i la seva estabilitat, també el fet que és fàcil de barrejar amb altres pigments. Encara avui en dia s'utilitza.

Tonalitat groga

- Groc de Crom (veure descripció del apartat anterior)
- Groc de Cadmi: CdS , Sulfur de Cadmi,

El Sulfur de Cadmi sintètic apareix per primer cop l'any 1819 de la ma de Stromeyer i va ser proposat com a pigment 12 anys més tard per Melandri. Ara bé, degut a la dificultat de trobar els metalls necessaris per la seva sinterització no va ser fins la dècada del 1840 quan es va començar a comercialitzar a gran escala.

- Groc de Mart: $\text{Fe}(\text{OH})_3$, Hidròxid de Ferro

El pigment conegut com Groc de Mart és un ocre groc artificial que s'elabora des del segle XIX. Es tracta d'un pigment de la família dels pigment de Mart, a partir de sals de ferro i àlcalis. Se'n coneixen dues patents, una l'any 1780 i l'altre al 1794.

- Groc de Zinc: ZnCrO_4 , Cromat de Zinc

Henri Vauquelin⁷¹, el descobridor del Crom, va descobrir per primer cop al 1809 el cromat de Zinc i des de 1850 es fabrica com a pigment. El seu ús artístic es centre principalment en la pintura al oli, al temple i l'aquarel·la. El Cromat de Zinc ja no es fabrica des de que es va demostrar que era nociu per la salut.

Tonalitat verda

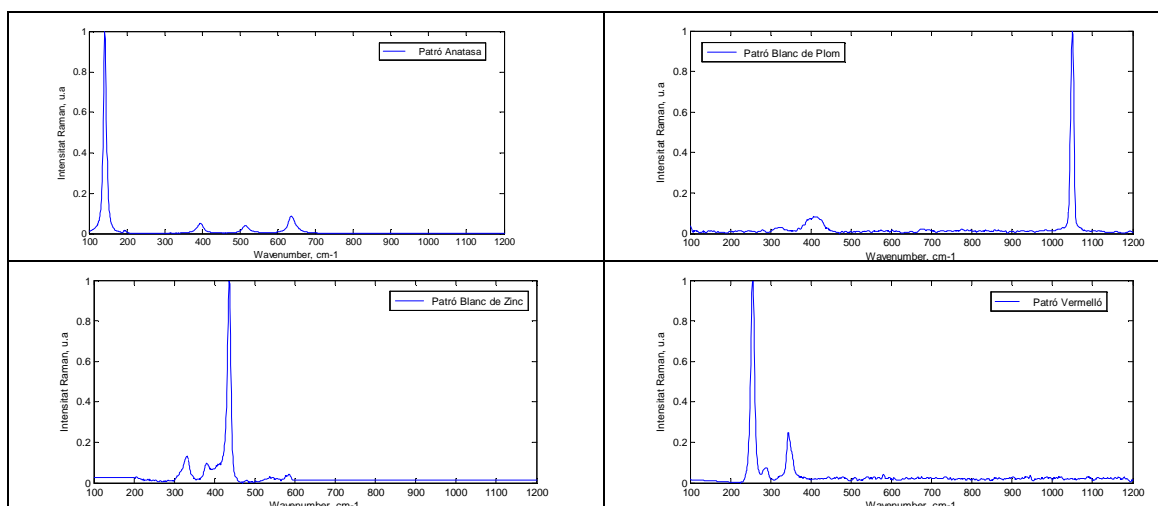
- Verd de Crom Hidratat: $\text{CrO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Aquest pigment va ser escrit l'any 1850 tot i que es tenen indicis de que ja es fabricava a França l'any 1840 per Pannetier. La patent de Guignet que empara la preparació industrial d'aquest pigment data solament de l'any 1856. Tot i així no va ser fins l'any 1860 quan es comença a fabricar industrialment. Encara avui es fabrica.

- Verd de Scheele: CuHAsO_3

Es tracta d'un pigment inorgànic que va ser descobert per Carl Wilhelm Scheele l'any 1775. Ha estat un pigment molt emprat durant tot el segle passat.

En la figura VI.24 es mostren els espectres Raman patrons en el seu format original.



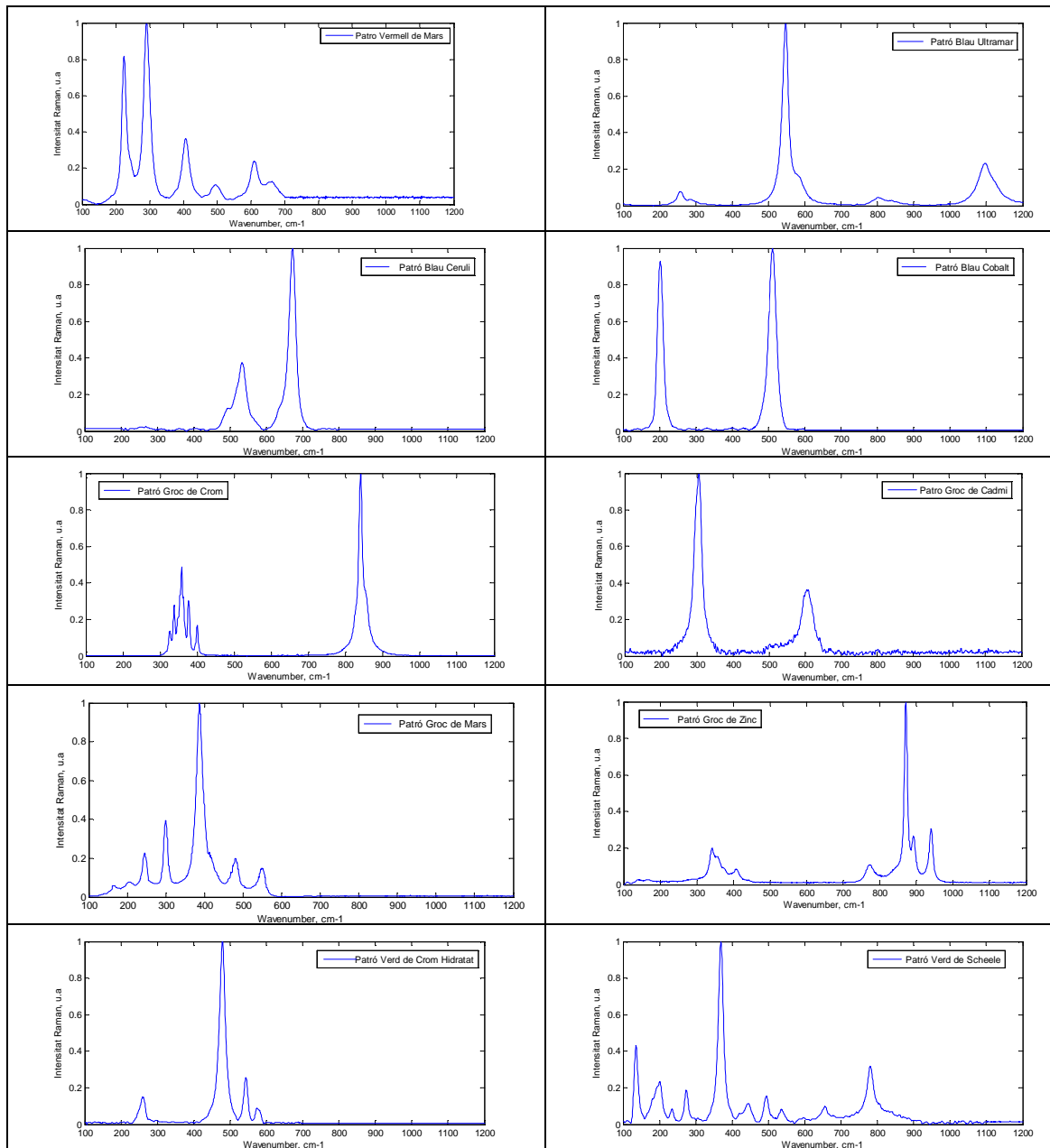


Figura VI. 24: Espectres patrons de la llibreria de referencia per l'anàlisi de les obres

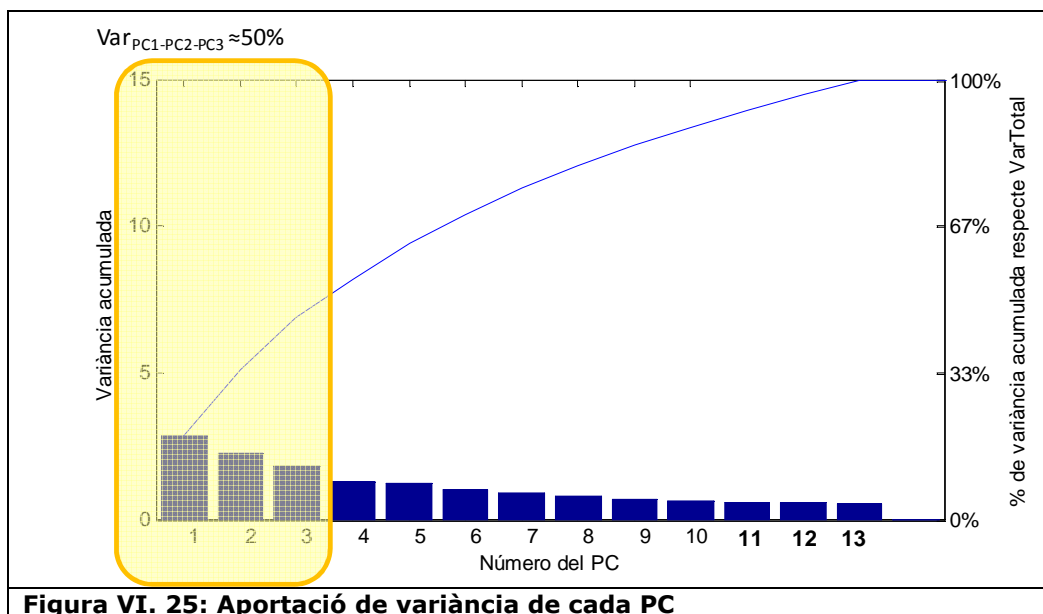
Tal i com es pot veure en la figura VI. 24 tots els patrons Raman estan definits en el marge de $[100\text{cm}^{-1}, 1200\text{cm}^{-1}]$ ja que és on estan centrades les seves bandes Raman principals. De la mateixa manera que s'ha fet en els exemples anteriors, a cada un dels patrons se li assigna un número, i es presenta un llistat de la posició de les seves bandes Raman principals (taula VI.2).

Espectre Raman Patró	Banda Raman fonamental	Bandes Raman secundàries
Anatasa (Patró 1)	141 cm ⁻¹	396 cm ⁻¹ 517 cm ⁻¹ 639 cm ⁻¹
Blanc de Plom (Patró 2)	1050 cm ⁻¹	409 cm ⁻¹
Blanc de Zinc (Patró 3)	437 cm ⁻¹	331 cm ⁻¹ 381 cm ⁻¹
Vermelló (Patró 4)	255 cm ⁻¹	290 cm ⁻¹ 344 cm ⁻¹
Vermell de Mart sintètic (Patró 5)	291 cm ⁻¹	224 cm ⁻¹ 407 cm ⁻¹ 610 cm ⁻¹
Blau Ultramar (Patró 6)	548 cm ⁻¹	581 cm ⁻¹ 801 cm ⁻¹ 1096 cm ⁻¹
Blau Ceruli (Patró 7)	672 cm ⁻¹	496 cm ⁻¹ 532 cm ⁻¹
Blau de Cobalt (Patró 8)	511 cm ⁻¹	202 cm ⁻¹
Groc de Crom (Patró 9)	841 cm ⁻¹	338 cm ⁻¹ 377 cm ⁻¹
Groc de Cadmi (Patró 10)	305 cm ⁻¹	609 cm ⁻¹
Groc de Mart (Patró 11)	387 cm ⁻¹	245 cm ⁻¹ 299 cm ⁻¹ 480 cm ⁻¹ 549 cm ⁻¹
Groc de Zinc (Patró 12)	871 cm ⁻¹	343 cm ⁻¹ 892 cm ⁻¹ 940 cm ⁻¹
Verd de Crom Hidratat (Patró 13)	480 cm ⁻¹	261 cm ⁻¹ 544 cm ⁻¹ 575 cm ⁻¹
Verd de Scheele (Patró 14)	369 cm ⁻¹	135 cm ⁻¹ 274 cm ⁻¹ 494 cm ⁻¹ 779 cm ⁻¹

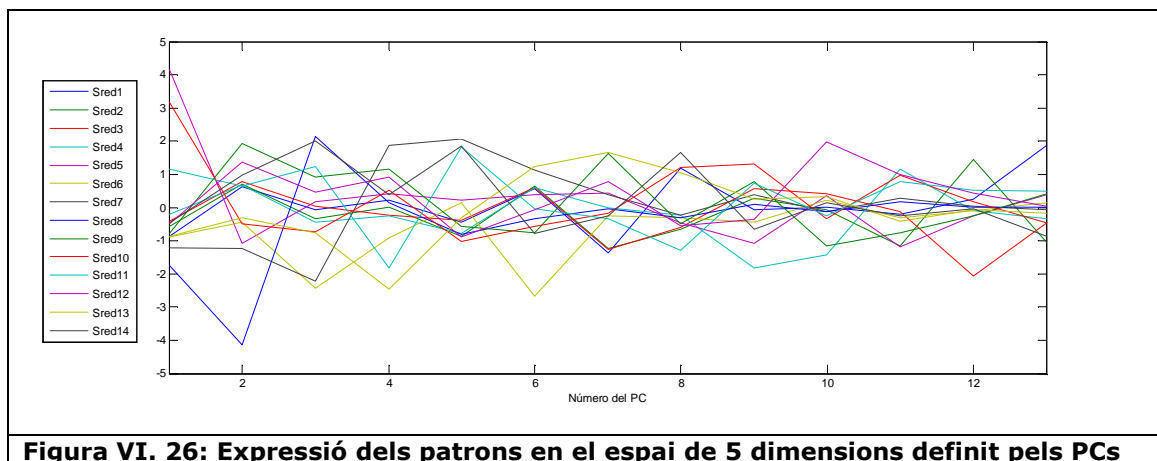
Taula VI. 2: Bandes Raman més intenses dels espectres Raman patrons

VI.3.1.2 Aplicació de l'algorisme de l'ACP sobre la llibreria espectral de referència

Un cop es disposa de la llibreria espectral de referència formada pels 14 patrons normalitzats i definits en el mateix marge freqüencial [100cm⁻¹, 1200cm⁻¹] s'aplica l'Anàlisi per Components Principals, de tal manera que s'obtenen unes noves variables on les tres primeres, PC₁-PC₂-PC₃ representen el 50% de la variància inicial i els 10 primers PCs aporten el 90 % de la variància total de les dades (figura VI.25).



L'Anàlisi per Components Principals permet expressar cada un dels espectres patrons a partir de 13 coordenades que corresponen als seus *scores* pels 13 primers PCs. Un espai de 13 dimensions recull tota la informació que inicialment es presentava en N=1000 punts, és a dir contempla el 100% de Var_{TOTAL}. Les expressions dels patrons en aquest nou espai de 13 dimensions es presenten en la figura VI.26.



A partir dels espectres patrons S_{red_i} es calculen els valors líndars $D_{minbase}$ i $C_{maxbase}$ que permeten al sistema seleccionar candidats. Els valors obtinguts són :

- $D_{minbase} = ED(S_{red_2}, S_{red_3})=3.81$
- $C_{maxbase} = C(S_{red_5}, S_{red_{10}})=0.49$

Segons la distància els patrons més semblants serien el P_2 (Blanc de Plom) i el P_3 (Blanc de Zinc), mentre que pels coeficients de correlació ho serien el P_5 (Vermell de Mart) i el P_{10} (Groc de Cadmi). Aquesta diferència es deu al que s'ha remarcat sobre

el fet que la distància valora la similitud entre espectres prioritzant la coincidència en les coordenades dels espectres mentre que la correlació té en compte la seva forma. A partir de la figura VI.27_a i figura VI.27_b , es pot apreciar com efectivament els *scores* dels espectres S_{red2} i S_{red3} són valors propers numèricament, mentre que en els espectres S_{red10} i S_{red5} coincideixen més en el seu contorn.

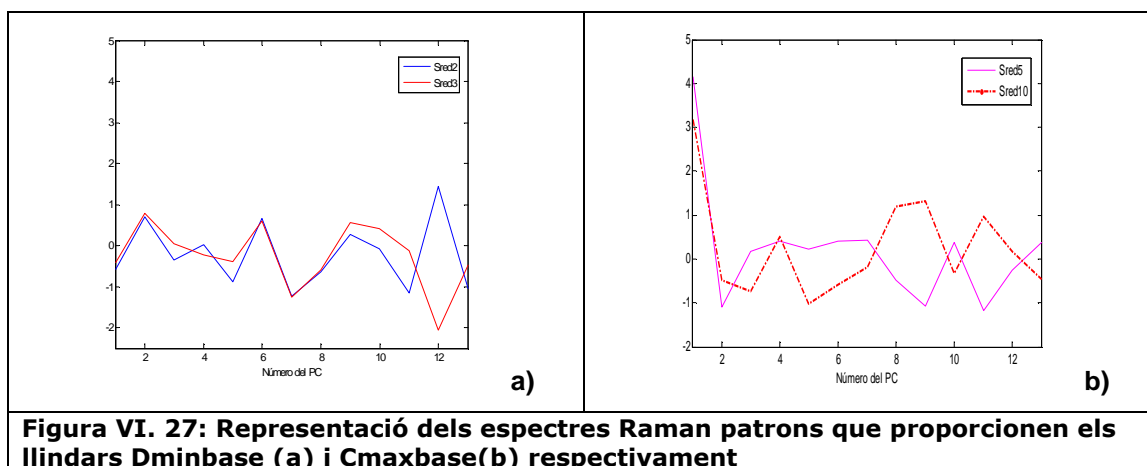


Figura VI. 27: Representació dels espectres Raman patrons que proporcionen els llindars Dminbase (a) i Cmaxbase(b) respectivament

VI.3.2 Exemples experimentals

VI.3.2.1 Vista de Barcelona: Oli sobre taula firmat per J.Mir

L'estudi d'aquesta obra es va dur a terme per tal de verificar la seva autoria, ja que tot i ser una obra signada, el seu propietari volia certificar-ne l'autenticitat. L'obra en concret és una pintura a l'oli, de dimensions 27,3cm x 31,2cm que representa una vista de Barcelona (figura VI.28).

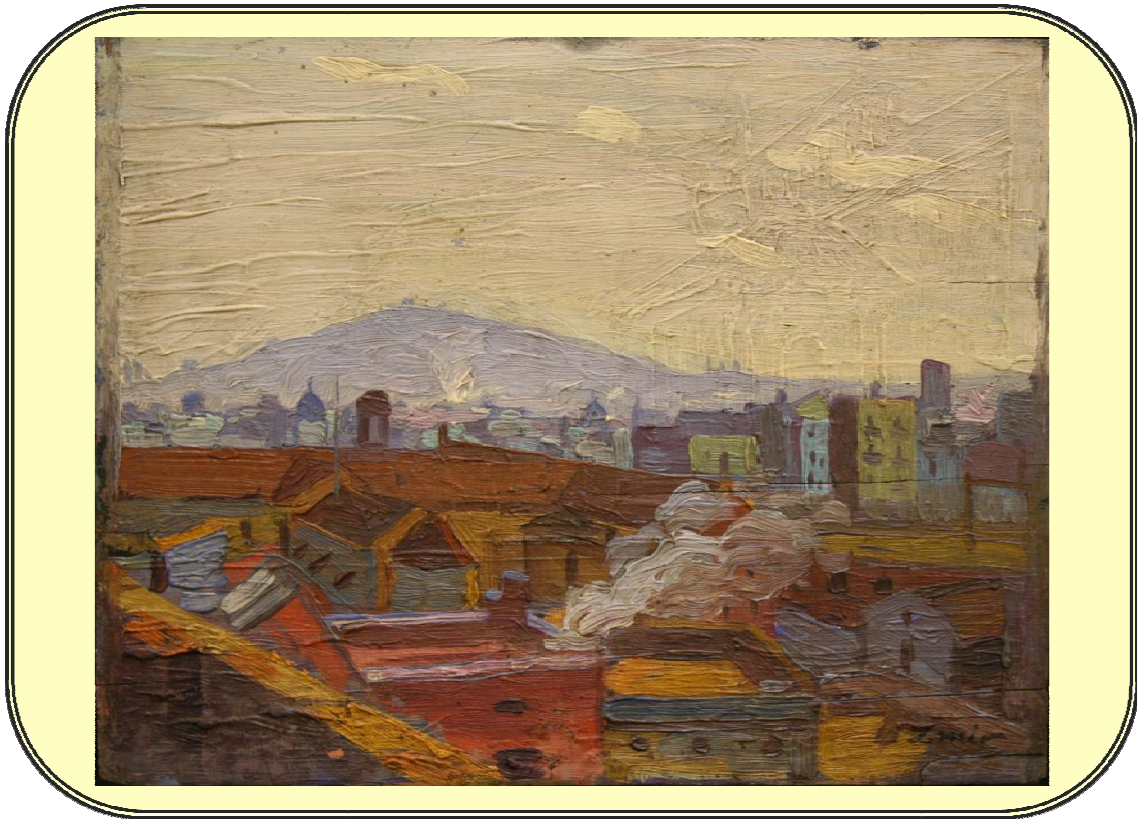


Figura VI. 28: Obra de J.Mir analitzada

L'obra està firmada per J.Mir (Barcelona, 1873-1940), i per tant s'atribueix inicialment a aquest autor català paisatgista .



Figura VI. 29:Detall de l'obra on es veu la signatura "J Mir"

Per tal de ratificar l'autoria del quadre, l'equip d'investigació Raman de la UPC ha realitzat un estudi complet i global de l'obra que inclou fotografies, microfotografies visibles, fotografia ultraviolada i mesures Raman dels pigments. Pel que fa a aquesta tesi, el que interessa és l'anàlisi de la paleta emprada. Amb aquesta part de l'estudi es pretén veure si es detecta algun pigment situat cronològicament en èpoques posteriors a l'època on el pintor va estar en actiu o fins i tot a la seva mort. Si es donés aquest cas, es disposaria de proves que posarien en dubte l'autenticitat de l'obra. Amb aquest propòsit, s'analitzen una sèrie de mesures Raman realitzades en les zones de l'obra que resulten més apropiades, tan sigui pel color com per la qualitat de la pinzellada.

Els espectres Raman obtinguts s'identifiquen amb el sistema desenvolupat en aquesta tesi. Els resultats es presenten a continuació.

Exemple 1 : anàlisi d'una zona groguenca

En aquest primer exemple es presenta l'anàlisi de l'espectre Raman obtingut en una zona de l'obra de color groguenc. L'espectre mesurat és el que es presenta en la figura VI.30.

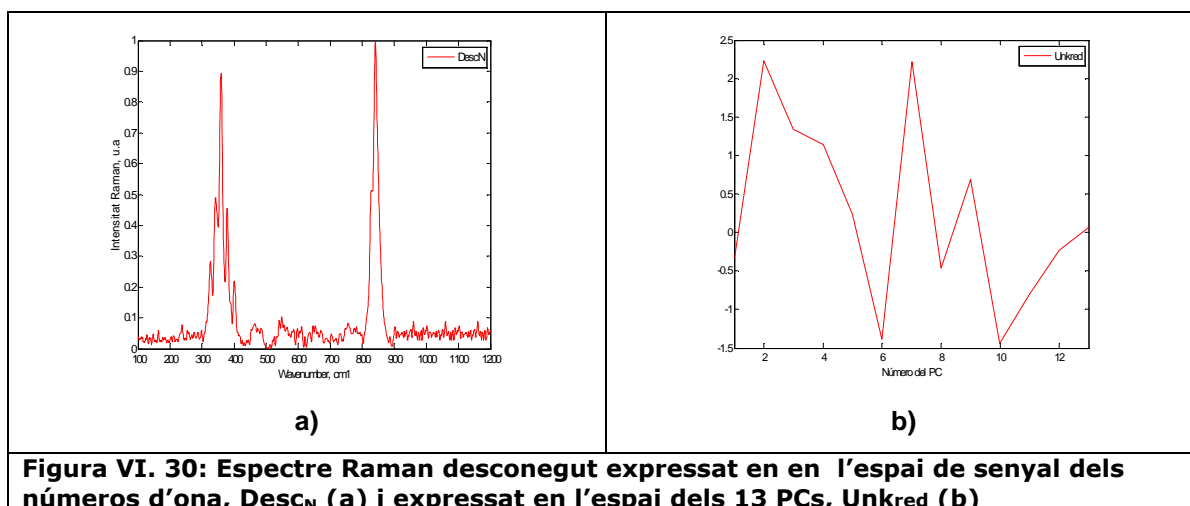


Figura VI. 30: Espectre Raman desconegut expressat en en l'espai de senyal dels números d'ona, Desc_N (a) i expressat en l'espai dels 13 PCs, Unkred (b)

El sistema determina que només el patró 9, el corresponent al pigment Groc de Crom, pot ser considerat candidat a identificar el pigment desconegut. El resultat que s'obté és un grau de fiabilitat en la identificació del 53.0%. Tenint en compte el color de la zona, la identificació que determina el sistema sembla raonable. Per tal de comprovar el resultat es representen els espectres Desc_N i P₉ conjuntament, així com les seves respectives expressions en el espai dels 13 PCs (figura VI.31)

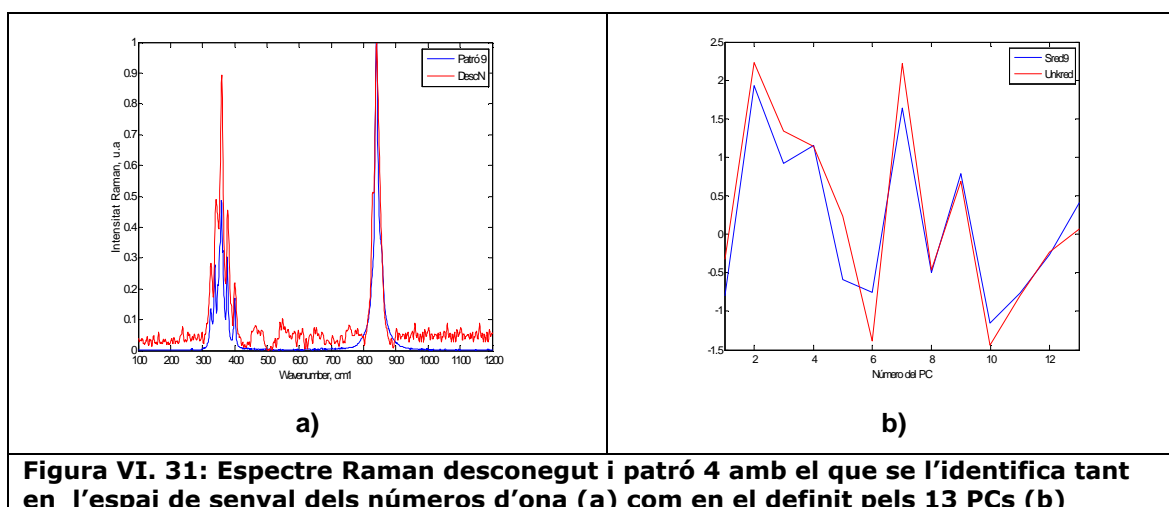
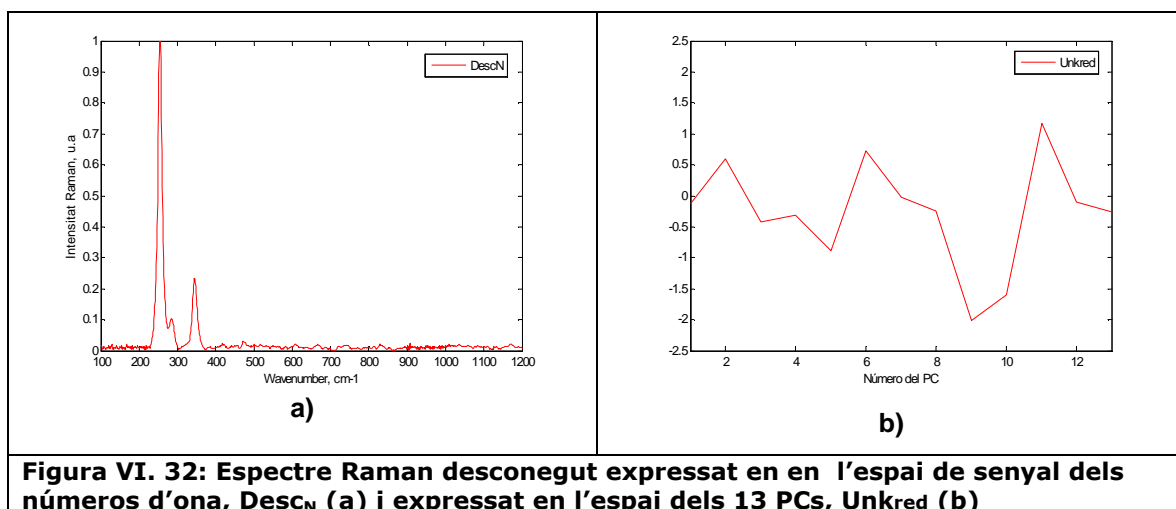


Figura VI. 31: Espectre Raman desconegut i patró 4 amb el que se l'identifica tant en l'espai de senyal dels números d'ona (a) com en el definit pels 13 PCs (b)

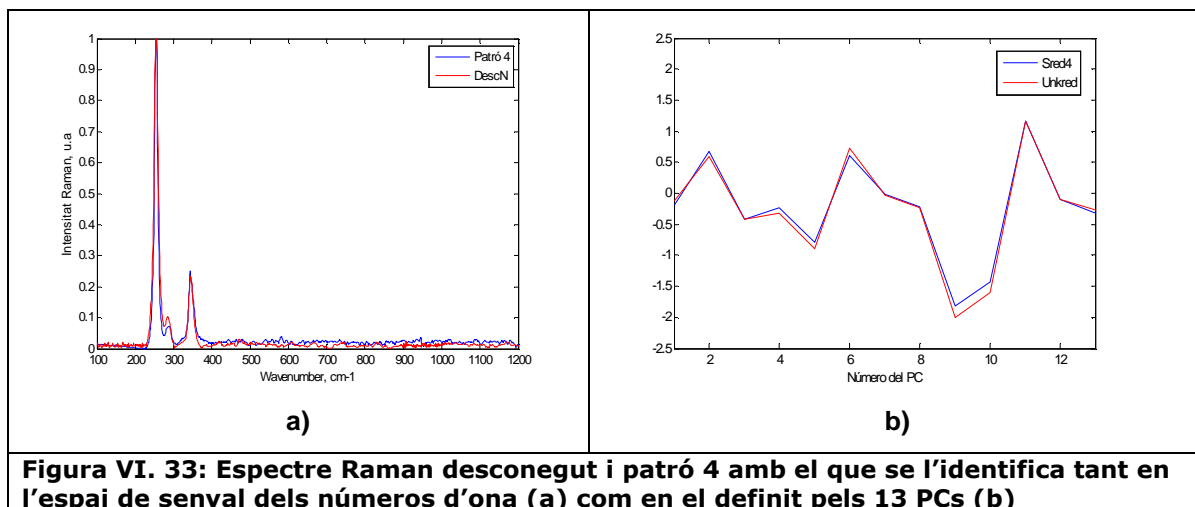
Tal i com es pot veure l'espectre presenta un cert nivell d'arissat per culpa del soroll *shot i/o* de fluorescència que pot ser deguda a l'aglutinant i/o vernís presents amb el pigment. Aquesta diferència en la qualitat de la mesura respecte el patró fa que el GI no sigui alt, tot i que la coincidència dels dos espectres és visualment inqüestionable.

Exemple 2: identificació d'un pigment de la gamma del vermell

Com a segon exemple es presenta el resultat obtingut en el anàlisi d'una zona de l'obra de color vermell. L'espectre Raman obtingut en aquesta zona és el que es mostra en la figura VI.32.



En aquest cas el sistema selecciona un sol candidat, el patró 4, i determina que el pigment analitzat es pot identificat amb el Vermelló amb un GI del 94.1%. Per tal de comprovar la identificació es representen els dos espectres en la mateixa figura (figura VI.33).



La representació conjunta dels dos espectres, tant de Desc_N i P₄, com de Unkred i Sred₄, justifica el fet que el GI proposat pel sistema en aquesta identificació sigui tan alt, doncs l'espectre Raman obtingut del pigment analitzat és de molt bona qualitat (molt poc soroll) i coincideix pràcticament amb l'espectre patró del Vermelló. A partir d'aquest resultat es pot dir que l'obra conté el pigment Vermelló, l'ús del qual va ser contemporani a la suposada data de l'obra. La identificació d'aquest pigment no entra per tant en contradicció amb la hipòtesis inicial.

Exemple 3: identificació d'una zona de color clar

L'últim exemple que es presenta és el de l'anàlisi d'una zona de color clar a la que li correspon l'espectre de la figura VI.34.

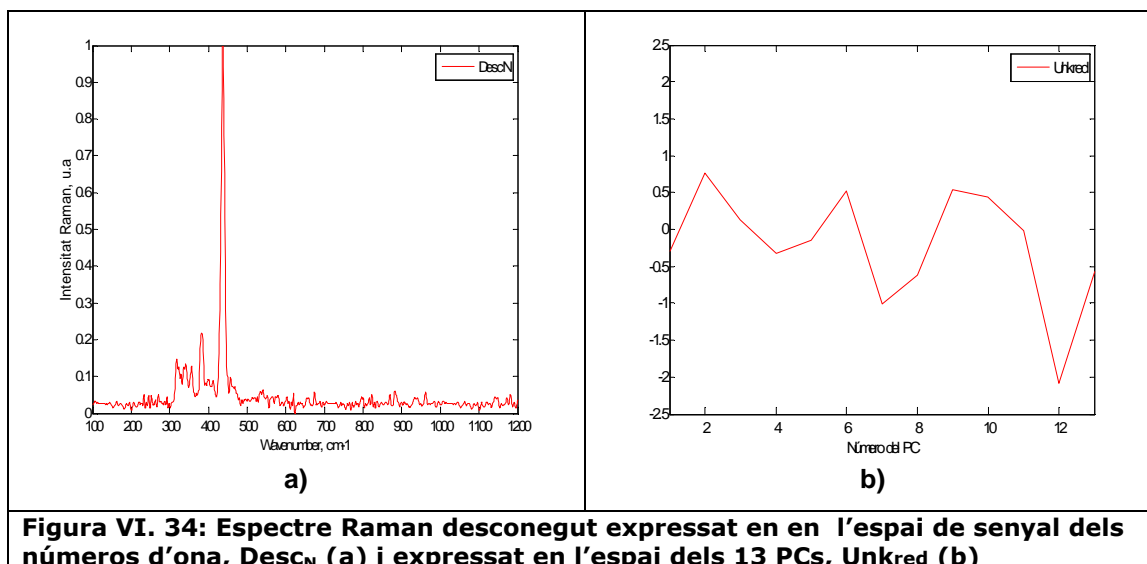


Figura VI. 34: Espectre Raman desconegut expressat en en l'espai de senyal dels números d'ona, Desc_N (a) i expressat en l'espai dels 13 PCs, Unkred (b)

El sistema reconeix en l'espectre desconegut l'empremta del pigment Blanc de Zinc amb una fiabilitat del 80.7%. La representació conjunta de l'espectre analitzat i del patró reconegut es pot veure a la figura VI.35.

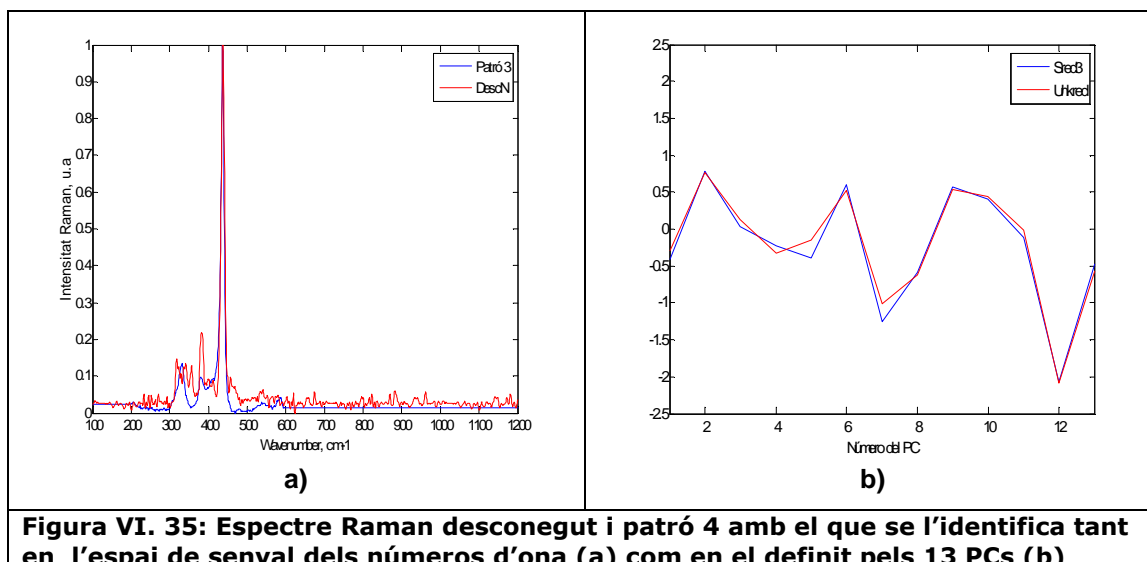


Figura VI. 35: Espectre Raman desconegut i patró 4 amb el que se l'identifica tant en l'espai de senyal dels números d'ona (a) com en el definit pels 13 PCs (b)

En la figura anterior es pot veure com els dos espectres Raman tenen en comú la posició de la banda Raman fonamental centrada a 437cm^{-1} . També es pot veure com els espectres Desc_N i P_4 comparteixen les bandes secundàries centrades a 381cm^{-1} i 331cm^{-1} .

El sistema ha reconegut entre els espectres Raman analitzats els pigments Blanc de Zinc, Groc de crom i Vermelló. En funció de la informació que es disposa d'aquests pigments és raonable estimar que la obra va ser executada entre el 1844-1920.

VI.3.2.2 Escena costumista: Oli sobre tela adjudicat a A.Mas i

Fontdevila

A continuació es presenten els resultats obtinguts en la identificació de la paleta emprada en el oli sobre tela de la figura VI.36 assignat a Arcadi Mas i Fontdevila (1852-1934), pintor i dibuixant català modernista fundador de l'*Escola Luminista* de Sitges. Les dimensions del quadre són de $55\text{cm} \times 78\text{cm}$ i representa una escena costumista.



Figura VI. 36: Quadre de Mas i Fontdevila analitzat

Exemple 1 : anàlisi d'un pigment vermellós

El primer cas que es presenta és l'anàlisi d'una zona del quadre de color vermellós. El pigment analitzat presenta l'espectre Raman de la figura VI.37_a i un cop projectat en l'espai dels 13 PCs pren la forma de la figura VI.37_b.

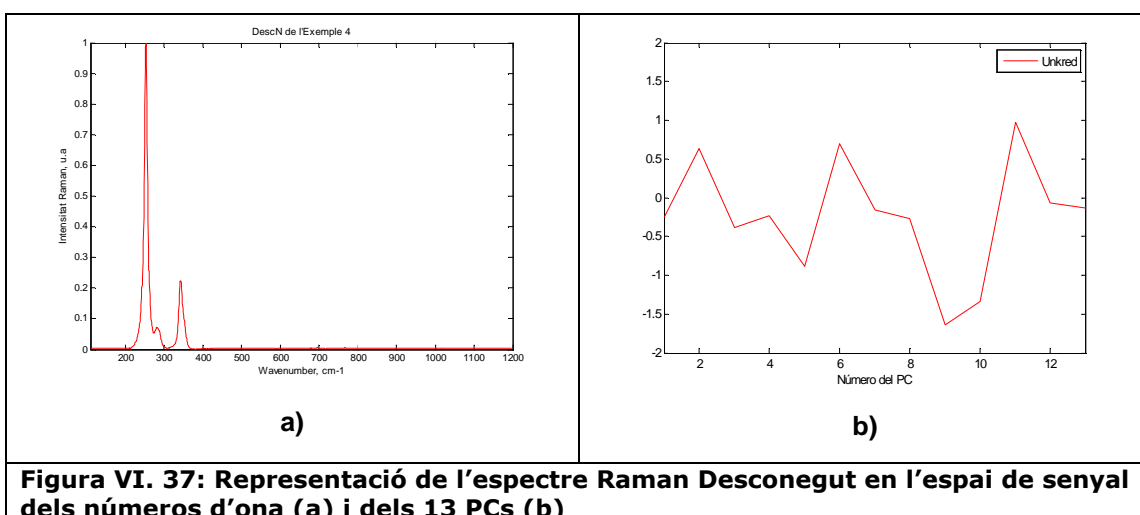
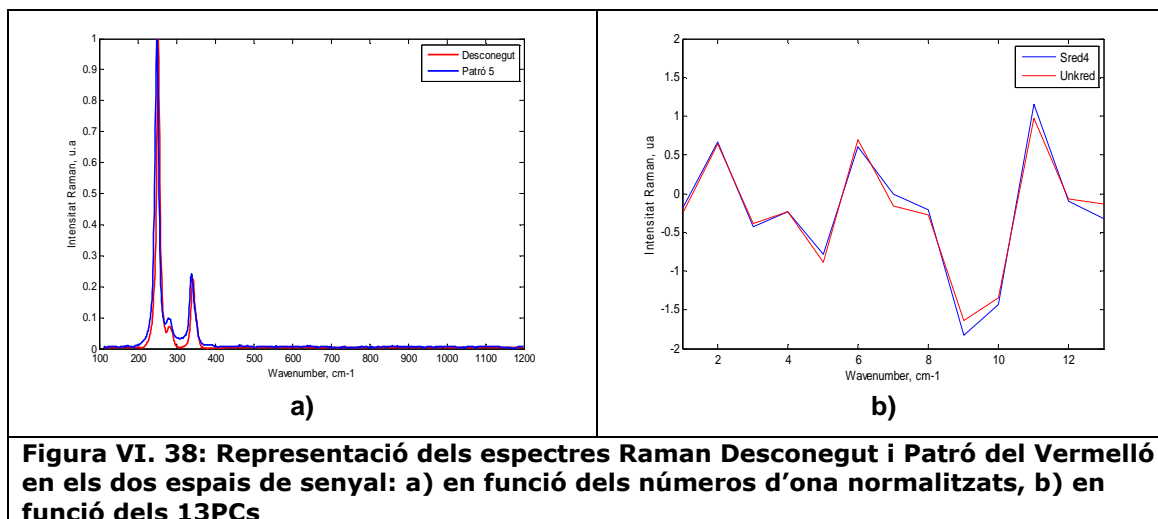


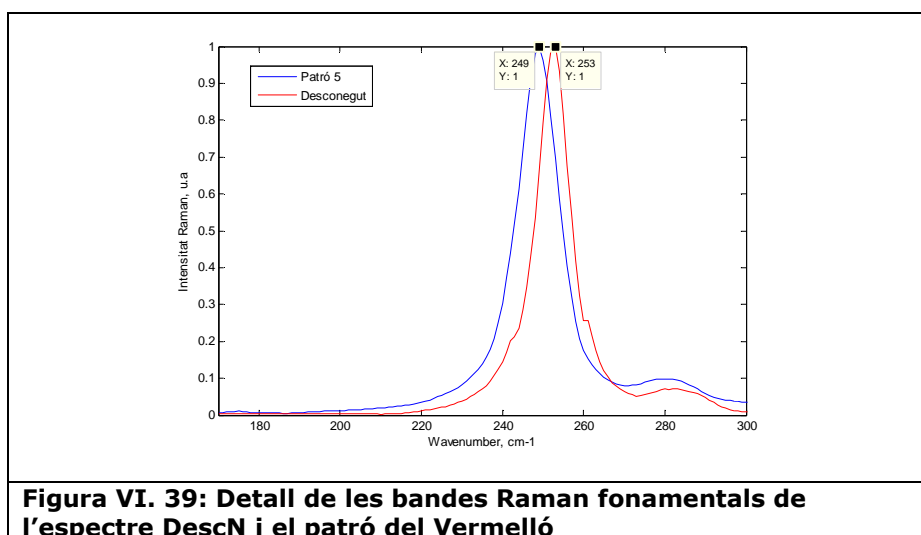
Figura VI. 37: Representació de l'espectre Raman Desconegut en l'espai de senyal dels números d'ona (a) i dels 13 PCs (b)

Per la identificació d'aquest pigment desconegut el sistema determina que es tracta del Vermelló amb un GI del 72.7%.

A mode de comprovació es representen en la figura VI.38 a la vegada els dos espectres, desconegut i patró, tant el seu format original, Desc_N i P₄ en funció dels números d'ona, com en funció dels PCs, Unkred i Sred₄. A partir d'aquestes representacions es pot veure com la diferència entre els espectres és molt petita.



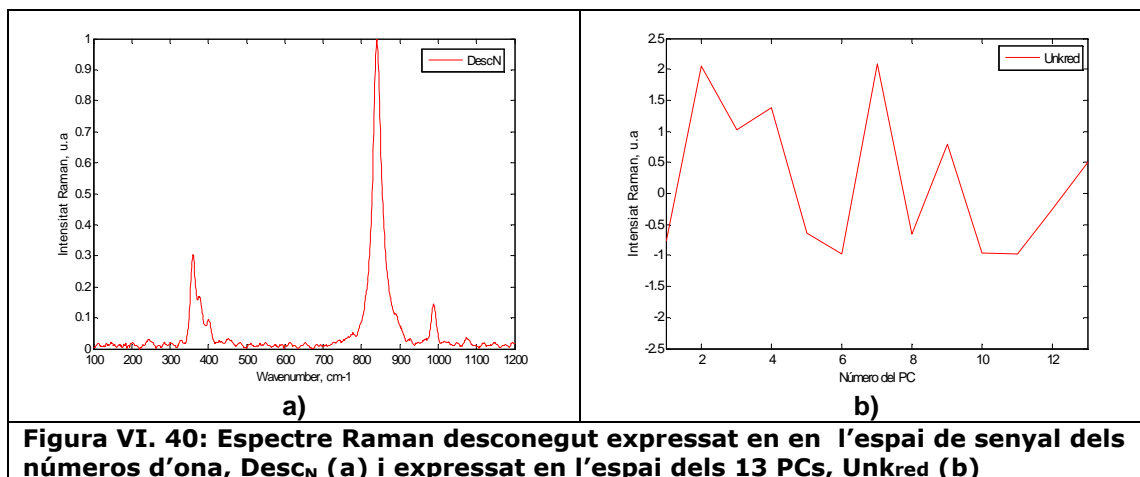
De fet, les expressions Unkred i Sred₄ es diferencien principalment en les coordenades o *scores* corresponents als PC₁, PC₅ i PC₆. Si ens basem en les expressions originals dels espectres es veu com existeix un cert desplaçament entre les seves BRF. Aquest desplaçament, tal i com s'aprecia en la figura VI.39, és de 4 cm⁻¹ (l'espectre Desc_N la té centrada a 253cm⁻¹ i el patró a 249cm⁻¹).



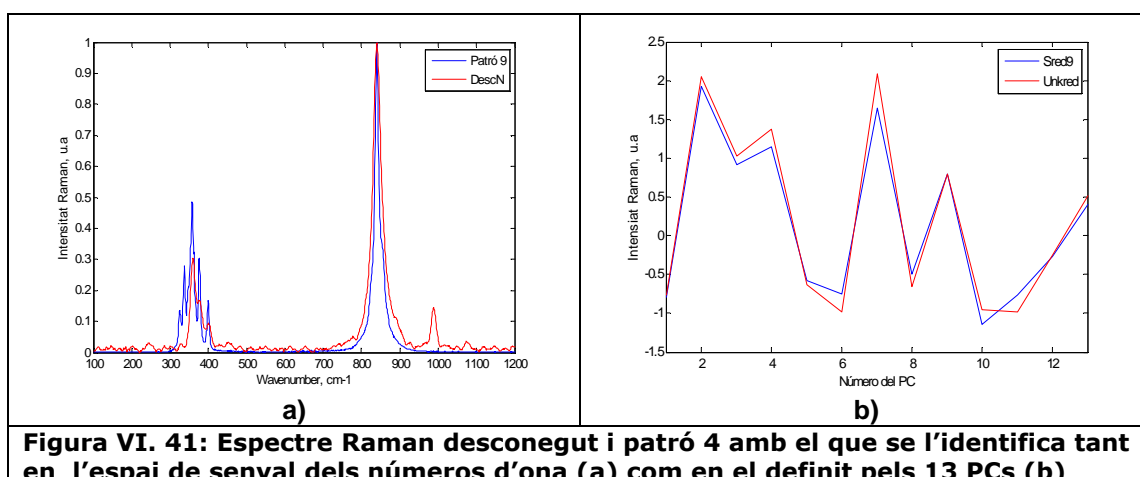
Aquesta diferència entre les posicions centrals de les BRF dels dos espectres provoca que les expressions dels espectres en l'espai reduït dels 13-PCs no siguin exactament iguals.

Exemple 2 : anàlisi d'una zona groga clara

El pigment analitzat en aquest exemple és un pigment de tonalitat groga. L'espectre Raman mesurat és el de la figura VI.40_a i la seva representació en el espai dels 13 PCs es mostra en la figura VI.40_b.



El sistema d'identificació determina que aquest pigment pot correspondre al pigment del Groc de Crom, i valora la similitud entre els dos espectres amb un GI del 57.2%. Si es representen els dos espectres Raman en el seu format original en una mateixa figura (figura VI.41_a) es pot veure com efectivament els dos espectres Desc_N i P₉ presenten la mateixa forma i que tenen en comú la BRF centrada a 841cm⁻¹. També en el espai dels 13 PCs es fa evident la semblança entre Unkred i Sred₉, en concret es pot veure com són molt similars els seus *scores* pels primers PCs (els que aporten més informació).



En la següent figura s'amplien les zones on els espectres tenen les bandes Raman per tal de veure en detall la seva posició.

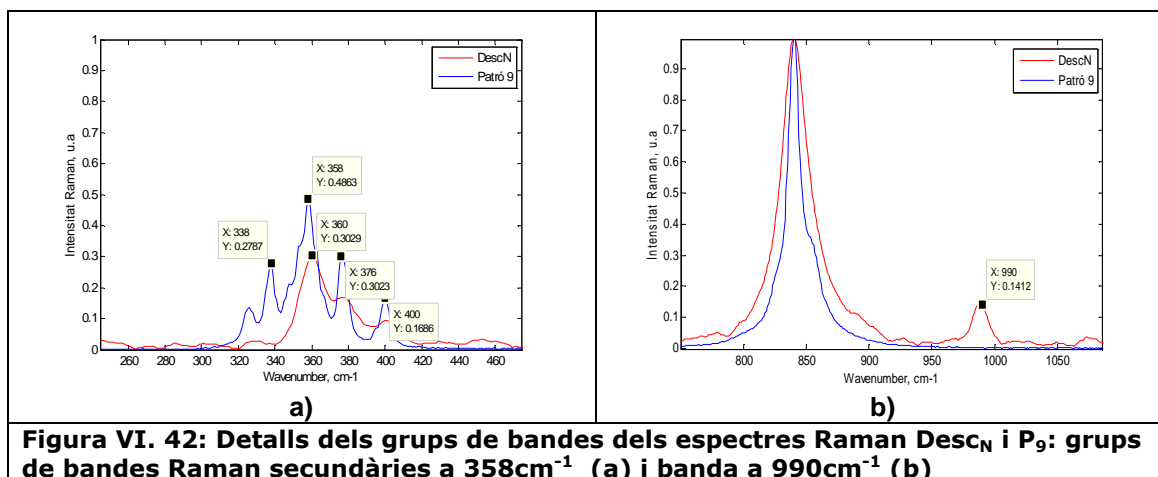


Figura VI. 42: Detalls dels grups de bandes dels espectres Raman Desc_N i P₉; grups de bandes Raman secundàries a 358cm⁻¹ (a) i banda a 990cm⁻¹ (b)

Per una altra banda, s'aprecia com l'espectre Desc_N presenta una banda molt dèbil a 990cm⁻¹ que no té el patró del Groc de Crom. Per aquest motiu, no s'hauria de descartar la possibilitat de que en la mostra de la que s'ha obtingut l'espectre Raman hi hagi algun altre pigment, un pigment que no està representat en la llibreria de referència seleccionada o que la seva empremta Raman no és lo suficientment visible com perquè el sistema el detecti.

Exemple 3: anàlisi d'una zona de color verd

En aquest exemple l'espectre que s'analiza prové d'una zona verdosa de l'obra i la seva forma tant en el espai de senyal dels números d'ona com en el espai definit pels 13 PCs es presenta en la figura VI.43.

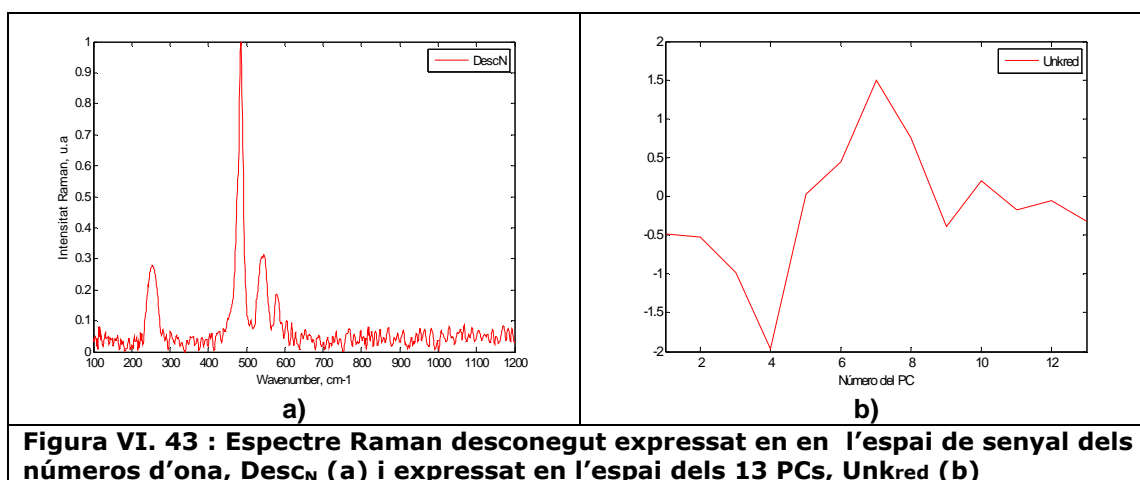
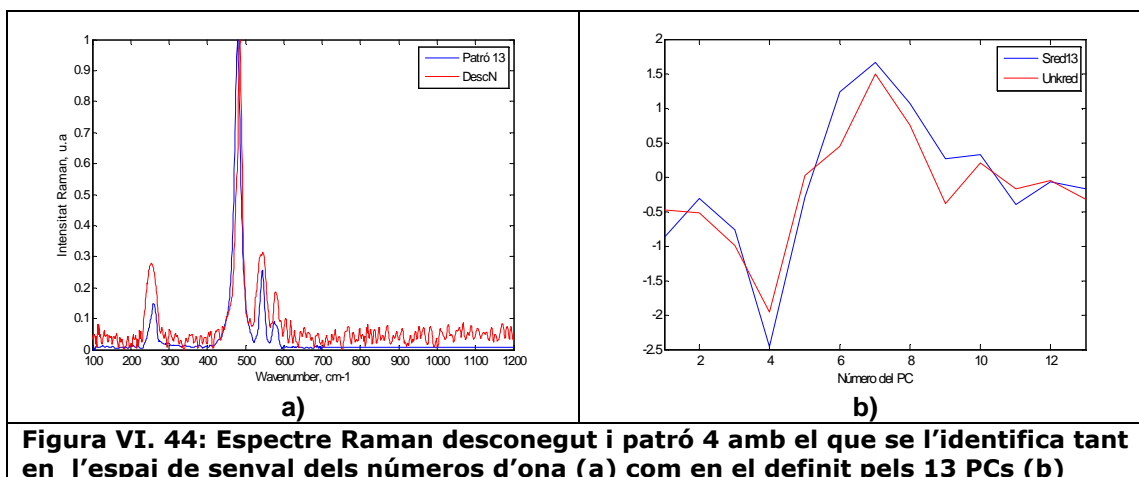
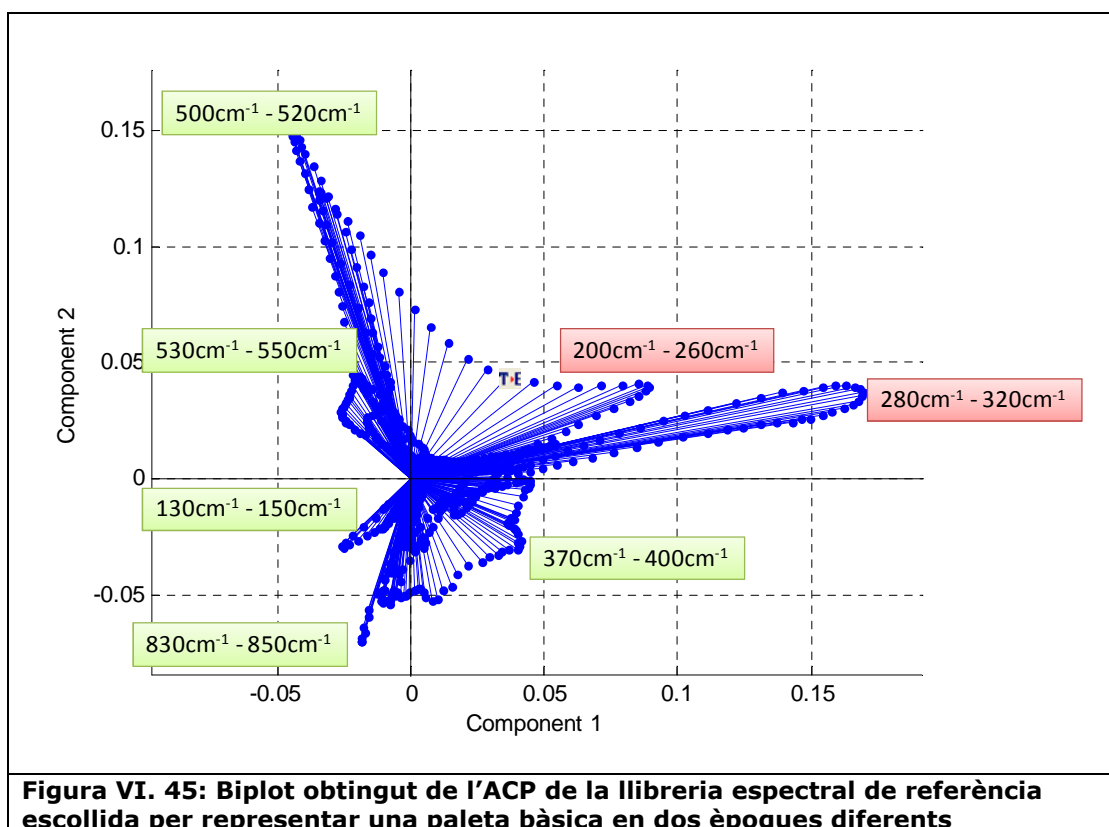


Figura VI. 43 : Espectre Raman desconegut expressat en en l'espai de senyal dels números d'ona, Desc_N (a) i expressat en l'espai dels 13 PCs, Unkred (b)

El sistema determina que el pigment analitzat pot ser identificat amb el pigment Verd de Crom Hidratat amb una fiabilitat del 53.3%. Al representar els dos espectres conjuntament, tant Desc_N i P₁₃ com Unkred i Sred₁₃ es valida la identificació realitzada pel sistema.



El grau de fiabilitat no és excessivament alt doncs les bandes Raman de l'espectre Desc_N estan lleugerament desplaçades respecte a les del patró que li correspon. Les diferències són sobretot en les bandes centrades en la zona dels 500cm⁻¹, una regió de l'espectre que tal i com es pot veure en la figura VI.45 (*biplot*) influeix considerablement en la generació del PC₁ i PC₂.



Per tant, com les intensitats de l'espectre Desc_N corresponents a aquest marge espectral aporten un pes rellevant en l'expressió de Unkred, la diferència entre l'espectre Raman analitzat i el patró corresponent és visible en el espai dels PCs. Les

coordenades o scores dels dos espectres pels primers PCs no coincideixen exactament tal i com es veu en la figura VI.45_b.

Els desplaçaments, es veuen amb detall en la figura VI.46, poden ser deguts a les condicions de la mesura, condicions que també suposen l'aparició de soroll que efecte les intensitats Raman en forma d'arissat.

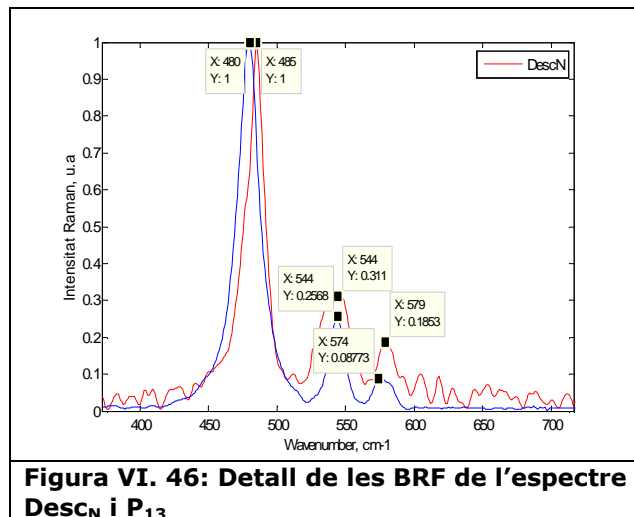


Figura VI. 46: Detall de les BRF de l'espectre Desc_N i P₁₃

Tot i el desplaçament entre les bandes dels dos espectres, el sistema funciona correctament, de manera que reconeix l'ús del Verd de Crom en l'obra, fet que aporta informació molt útil pel seu anàlisi.

Exemple 4: Anàlisi d'una zona de tonalitat blava

En aquest exemple es planteja la identificació de l'espectre Raman de la figura VI.47, obtingut en una zona de tonalitat blava.

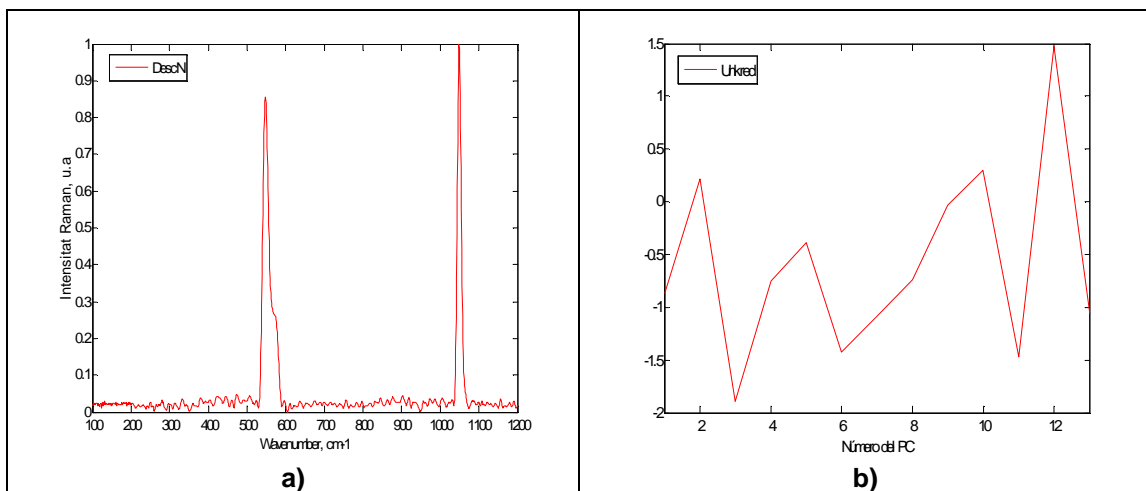


Figura VI. 47: Espectre Raman desconegut expressat en l'espai de senyal dels números d'ona, Desc_N (a) i expressat en l'espai dels 13 PCs, Unkred (b)

En aquest cas el sistema detecta dos possibles candidats entre tots els patrons que són el patró S_{red_2} i el S_{red_6} . Com que el sistema ha detectat dos candidats es dur a terme l'ampliació per considera barreges, és a dir, es comprova si l'espectre analitzat correspon a una barreja d'aquests dos pigments candidats. Els GI que el sistema troba amb cada un dels espectres són:

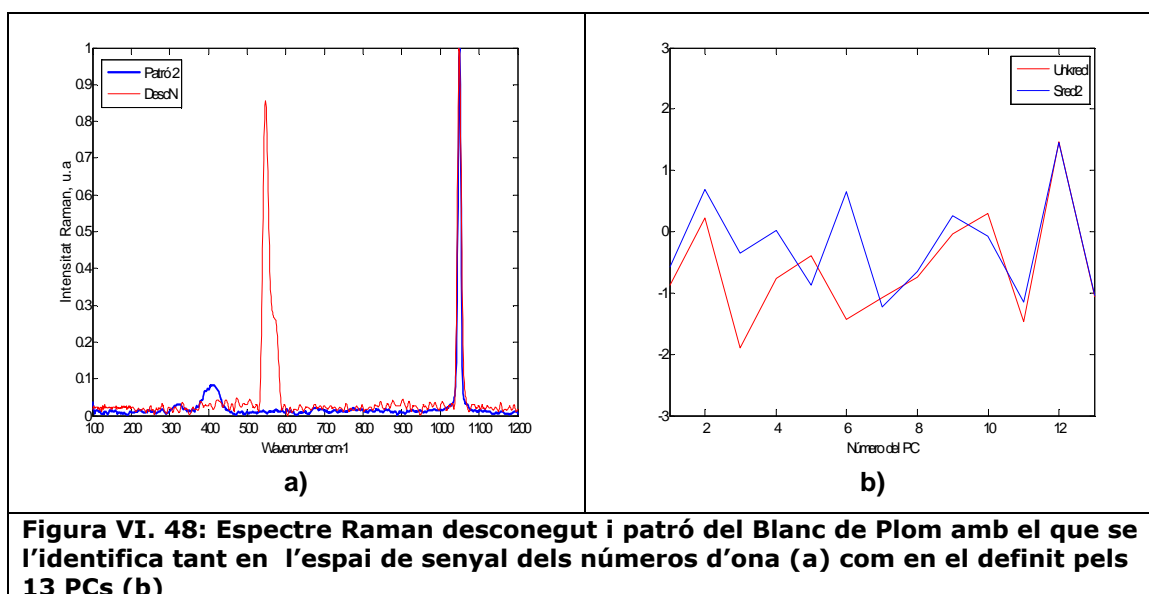
$$GI_{S_{red_2}}=38.1\%$$

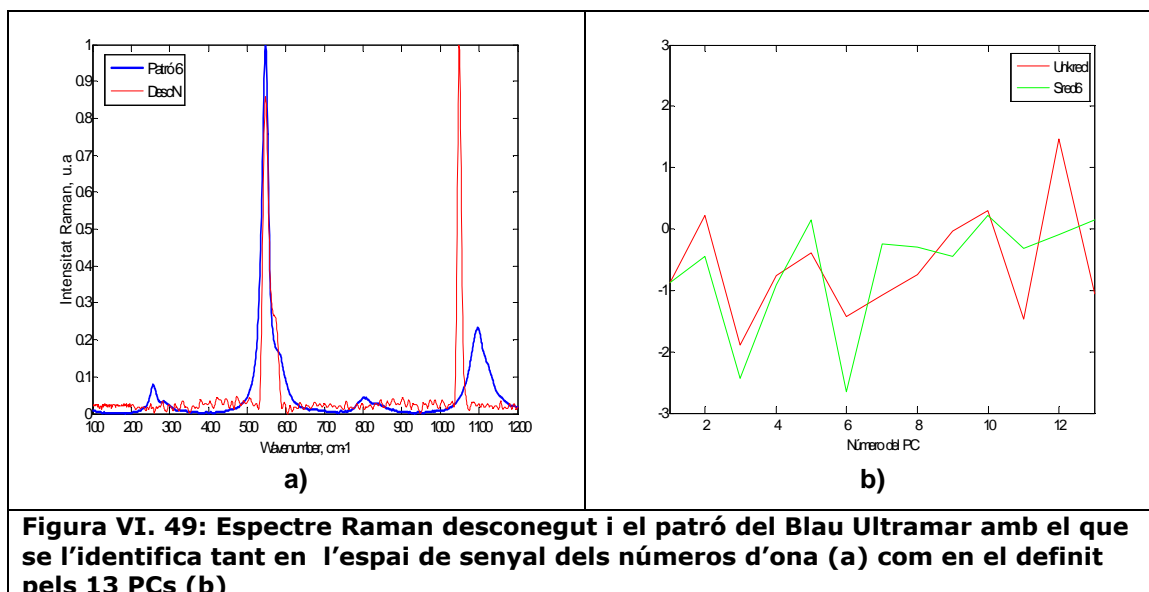
$$GI_{S_{red_6}}=5.7\%$$

$$GI_{S^+_{red}}=77.4\%$$

És a dir, en funció d'aquests valors l'espectre Raman analitzat seria identificat com una barreja entre el Blau Ultramar i el Blanc de Plom.

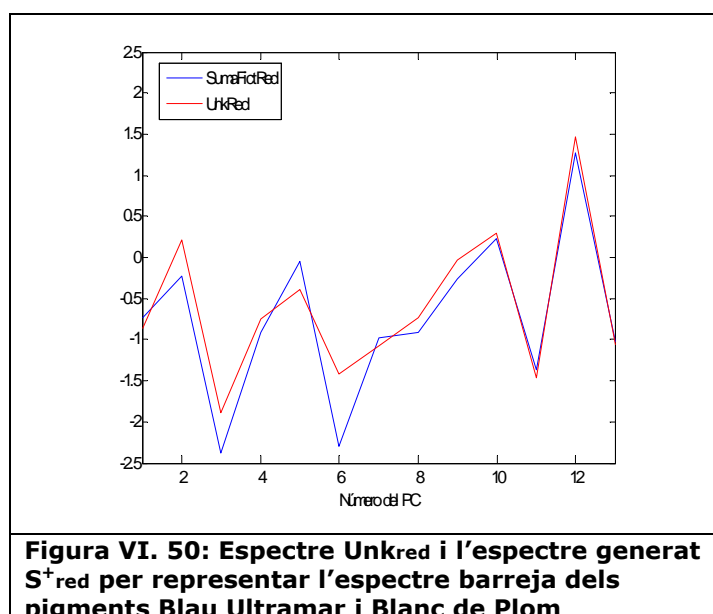
En les figures VI.48 i VI.49 es representa l'espectre analitzat conjuntament amb els patrons que s'han seleccionat com a candidats. En ambdós casos, en el espai de senyal dels números d'ona es pot veure com l'espectre $Desc_N$ comparteix amb cada un d'ells la BRF, amb el patró del Blanc de Plom la banda centrada a 1050cm^{-1} i amb el Blau Ultramar la centrada a 548cm^{-1} . També en el espai de senyal dels Components Principals s'aprecia una certa similitud entre els espectres, sobretot en la forma.





Tal i com es dedueix dels GI obtinguts, el sistema reconeix amb més fiabilitat el Blanc de Plom que el Blau Ultramar. La justificació es pot trobar en l'anàlisi de les figures anteriors. Tal i com s'aprecia en la figura VI.49._a les bandes Raman secundàries del Blau Ultramar no apareixen en la mesura analitzada, mentre que la banda fonamental del Blanc de Plom apareix i coincideix exactament amb les de l'espectre Raman incògnita. Finalment el sistema determina que el pigment desconegut correspon a la barreja dels dos pigments: el blau Ultramar i blanc de Plom, amb un grau de fiabilitat alt igual al 77.4%.

Si es representa l'espectre "fictici" de la barreja dels dos candidats generat pel sistema en el espai dels PCs, amb el del desconegut Unkred, es pot veure com són molt semblants (figura VI.50).



Finalment, si es representen els tres espectres involucrats (figura VI.) en el seu format original, és raonable pensar que, tal i com ha predit el sistema, la mesura Raman analitzada correspon a una zona de l'obra on hi ha barrejat el pigment blanc de Plom i el Blau Ultramar (figura VI.51).

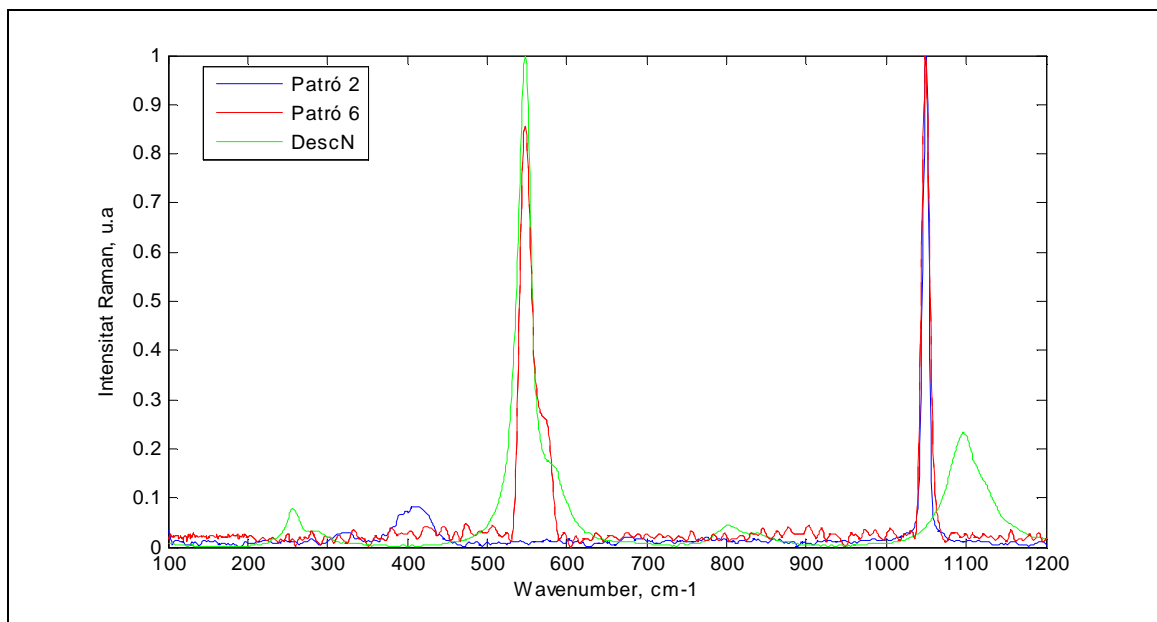


Figura VI. 51: Representació en el espai de senyal dels espectres Desc_N, patró del Blau Ultramar (Patró 6) i patró del Blanc de Plom (Patró 2).

Per tant, amb els pigments identificats i coneixent les seves èpoques d'ús, es pot concloure que la paleta que s'ha descrit a partir de l'anàlisi de diferents zones originals del quadre correspon a la època en la que va viure el barcelonès Arcadi Mas i Fontdevila (1852-1934).

VI.4 RECONeixEMENT D'ESPECTRES RAMAN AMB MOLTES BANDES: APLICACIÓ A LA IDENTIFICACIÓ DE PIGMENTS GROCS DEL GRUP "AZO"

Sovint es planteja l'estudi i restauració d'obres d'art com una disciplina pròpia i única de l'estudi del patrimoni cultural que hem heretat dels nostres avantpassats, i tot i que aquesta és sense dubte la principal ocupació dels historiadors en belles arts i conservadors, no es pot deixar de banda la necessitat d'estudiar també les obres contemporànies. Per això també en el estudi de pintures modernes resulta igual de beneficiós identificar els pigments utilitzats en la seva creació. És evident que per dur a terme qualsevol treball de restauració o de conservació d'una obra és essencial

disposar del màxim d'informació i detall dels materials utilitzats en la seva realització com per exemple els pigments , només així es pot assegurar la integritat de la obra, definir encertadament els mètodes que s'aplicaran, optimitzar els resultats de la restauració i també determinar les millors condicions pel seu transport i emmagatzematge. Cal recalcar que cada pigment pot aportar dades noves sobre l'obra, per tant és preferible una identificació exhaustiva, pigment a pigment.

Durant milers d'anys els pigments que s'utilitzaven per realitzar les obres d'art s'obtenien a partir de substàncies colorants naturals, de pigments minerals o bé d'elements de la naturalesa com ara plantes o animals. Els avenços de la indústria química sobretot en el camp de la química orgànica van permetre que a partir del segle XIX es comencessin a produir pigments sintètics. Les seves propietats pel que fa la qualitat del color, de lluminositat i la seva resistència així com els baixos costos de producció han impulsat la seva invasió en el mercat, de manera que han anat desplaçant progressivament als pigments naturals. Així, en els darrers anys els pigments orgànics sintètics han anat guanyant terreny en el món del color, i avui en dia formen un dels grups més importants de pigments. Es tracta de compostos complexos de carbó que es sintetitzen en laboratoris mitjançant diverses reaccions químiques, i entre les seves propietats les més atractives són que no són pigments cars de fabricar i que són molt resistents a la llum.

Donada la seva presència en el món artístic, en aquest apartat s'analitzen els espectres Raman de pigments grocs orgànics sintètics. Per una altra banda, aquest exemple es planteja també amb la finalitat de complir un dels objectius d'aquesta tesi, que és fer el sistema lo suficientment robust com poder afrontar un escenari on els espectres Raman són complexos, amb múltiples bandes i on fins i tot els patrons poden tenir bandes comunes.

VI.4.1 Descripció de la llibreria espectral de referència

VI.4.1.1 Espectres Patrons definits en l'espai de senyal dels números d'ona normalitzats

Dins del grup de pigments orgànics sintètics destaquen com a més recents les *quinacridones, isoindolinones, dioxacines*⁷³ i els compostos azo . Perquè els pigments azo ofereixen gran varietat de colors i matisos i són fàcils d'aplicar, formen avui en dia el grup més ampli de substàncies de coloració orgànica-sintètica.

La característica comú dels pigments tipus azo és que tots contenen, com a mínim, un grup “azo” en el que s’enllacen dos àtoms de Nitrogen (-N=N-) per unir dues entitats químiques separades: una amina aromàtica i un component de copulació⁷¹. Es diferencien les molècules de pigments monoazo, que són les que contenen un sol grup azo, de les diazoiques, que en contenen dos. Les principals propietats dels pigments azo es resumeixen en ser pigments molt estables, resistent a la llum i a la calor, són de coloració forta i molt consistents químicament .

Normalment els pigments azo presenten tonalitats de groc, vermell i taronja. El seu entorn d’aplicació és divers, i per tant, es poden trobar en aplicacions com ara analitzar materials plastificats i pintures d’impresió o en el context dels colorants d’aliments i productes cosmètics.

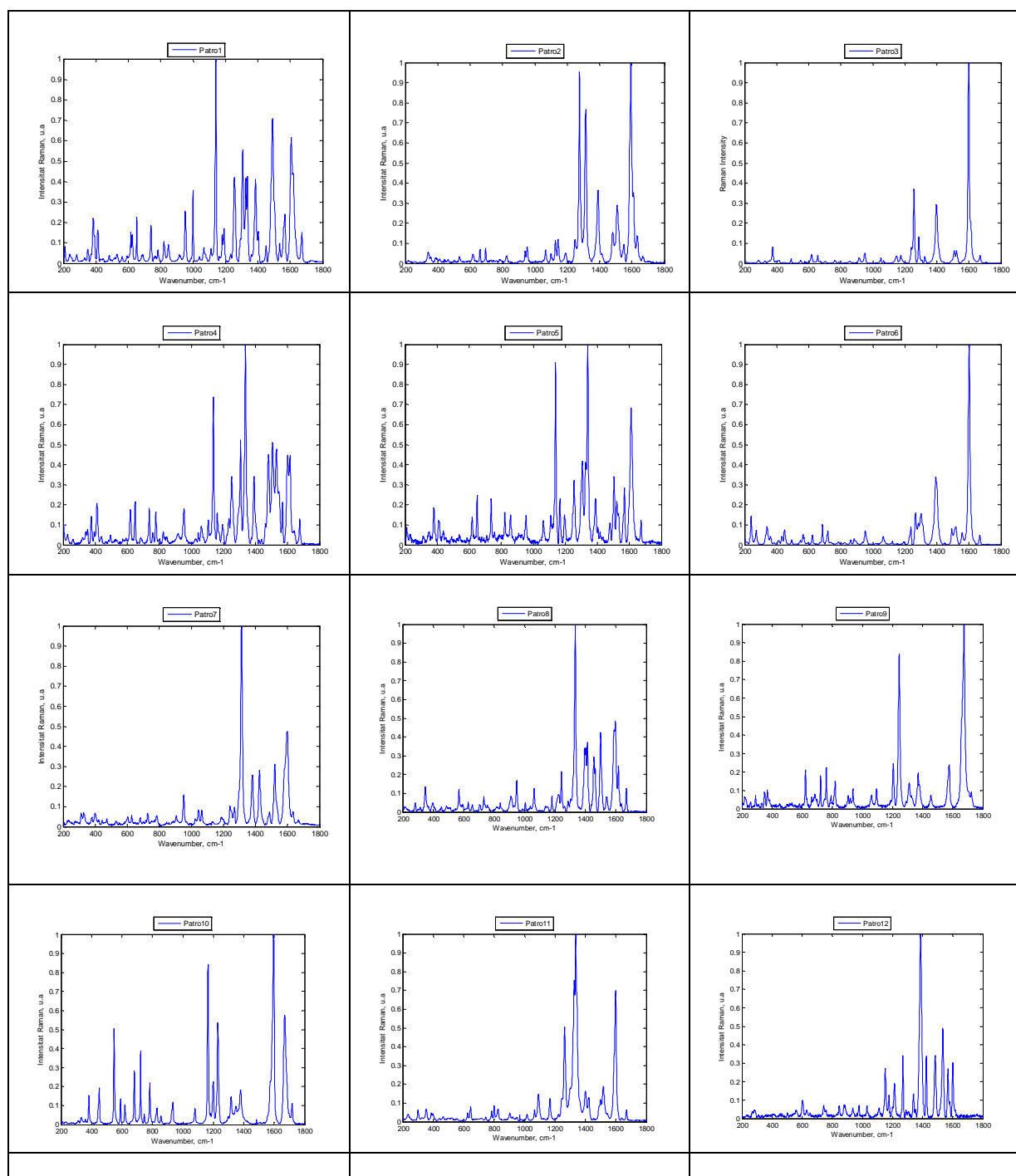
En aquest apartat es presenten els resultats obtinguts amb una llibreria espectral de referència formada per 23 espectres Raman de pigments sintètics inorgànics grocs. Aquests espectres van ser publicats per primer cop al 2008 com a treball d’un grup de recerca de la facultat de Química de la Universitat de Ljubljana, Eslovènia⁷³. Tots aquest pigments de referència formen part del grup de pigments azo, i en concret es poden diferenciar entre els següents subgrups: *monoazo*, *monoazo lake*, *diarylilide*, *disazo condensation*, *benzimidazolone*, *bisacetoacetarylide*, *isoindoline*, i *azomethine*. La taula VI.3 mostra el llistat de patrons agrupats segons el subgrup al que pertany el pigment corresponent. Per convenció s’etiqueten amb un nom genèric PY (*Pigment Yellow*) i un número que els identifica.

SubGrup del pigment	Etiqueta de cada pigment patró					
<i>Monoazo</i>	PY 6	PY 73	PY 75	PY 97	PY 111	PY 213
<i>Monoazo Lake</i>	PY 100					
<i>Diarylilide</i>	PY 55	PY 81				
<i>Disazo condensation</i>	PY 95	PY 128				
<i>Benzimidazolone</i>	PY 151	PY 154				
<i>Bisacetoacetarylide</i>	PY 16	PY 155				
<i>Isoindoline</i>	PY 109	PY 110	PY 173	PY 139		
<i>Azomethine.</i>	PY 129	PY 153				

Taula VI. 3: Classificació dels pigments patrons en funció del subgrup a que pertanyen

A banda d’aquests 21 pigments, en la llibreria s’han afegit dos espectres Raman mesurats en el nostre laboratori corresponents a dos pigments grocs també de la família dels pigments “azo” , concretament del subgrup dels Monoazo: el Hansa I i el Hansa II⁷¹. Aquests pigments coneguts també com pigments *Arylide* van ser descoberts al 1909 i es van començar a comercialitzar a partir del 1910.

Aleshores, la llibreria espectral de referència escollida per aquest exemple té 23 espectres Raman corresponents als 23 pigments que s'acaben de llistar. , disposem de l'espectre Raman de cada un d'aquests pigments de referència mesurats en les òptimes condicions de mesura. Aleshores per tal de complir amb les requisits d'homogeneïtat del sistema, es tracta cada un d'ells en l'etapa I, normalitzant-los i interpolant-los en el marge freqüencial de $[200\text{cm}^{-1}, 1800\text{cm}^{-1}]$, un total de 1599 punts ($N=1599$). La figura VI.52 recull la representació dels 23 espectres patrons un cop pretractats.



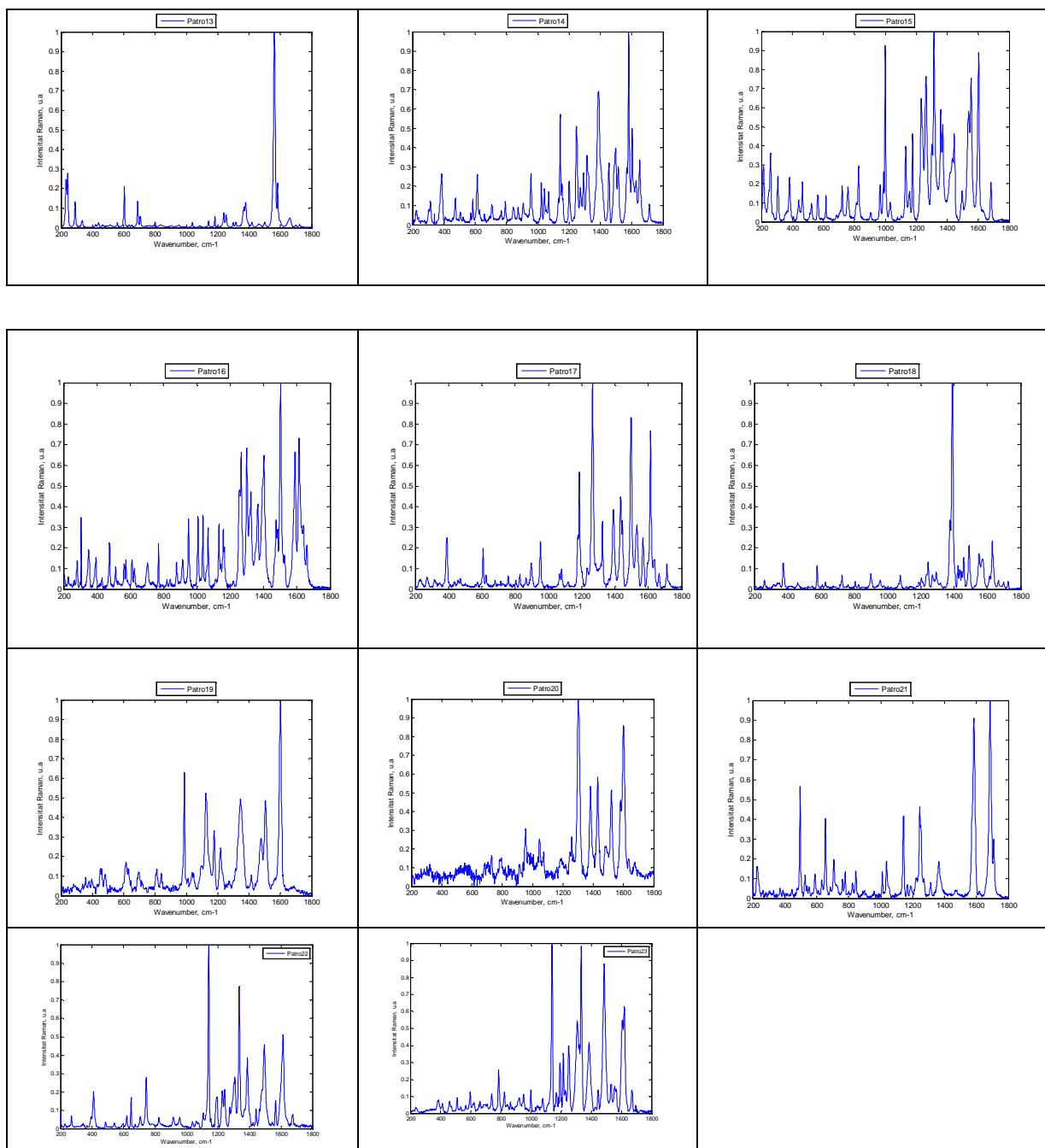


Figura VI.52: Espectres Raman patrons de la llibreria de referència de pigments sintètics grocs

Per comoditat en la manipulació dels espectres, se'ls hi ha canviat el nom assignant a cada un d'ells un únic número. La relació entre els dos noms es presenta en la taula VI.4.

Patró i	PY i	Patró i	PY i
Patró 1	PY 6	Patró 12	PY 129
Patró 2	PY 16	Patró 13	PY 139
Patró 3	PY 55	Patró 14	PY 151
Patró 4	PY 73	Patró 15	PY 153
Patró 5	PY 75	Patró 16	PY 154
Patró 6	PY 81	Patró 17	PY 155
Patró 7	PY 95	Patró 18	PY 213
Patró 8	PY 97	Patró 19	PY 1001
Patró 9	PY 109	Patró 20	PY 1182
Patró 10	PY 110	Patró 21	PY 1731
Patró 11	PY 111	Patró 22	Hansa I
Patró 23	Hansa II		

Taula VI. 4: Relació entre el número del patró i el nom del pigment al que correspon

Analizant la forma dels espectres Raman d'aquests pigments grocs sintètics es poden destacar dos característiques: en primer lloc sobresurt la seva complexitat ja que són espectres amb nombroses bandes i de formes similars, fet que fa difícil diferenciar-los entre ells a primer cop d'ull. En segon lloc, les bandes espectrals més intenses es concentren bàsicament en el mateix marge freqüencial, que és en la part alta de l'eix dels números d'ona. Es tracta doncs d'una base de dades formada per espectres molt similars, difícils de distingir i amb un número alt de bandes. La identificació automàtic en aquestes condicions resulta més complicada, doncs els espectres patrons tenen bandes comunes, i aquesta característica pot aportar més ambigüitat en el procés d'identificació. En situacions com aquestes, on l'anàlisi visual no és evident, és on el plantejament d'un sistema automàtic d'identificació pren encara més sentit.

VI.4.1.2 Aplicació del algorisme del ACP sobre la llibreria espectral de referència

L'ACP de la llibreria espectral de referència permet permet obtenir expressions reduïdes dels espectres Raman patrons que passen de ser vectors de 1599 punts ($N=1599$) a ser vectors de k punts, amb $k=22 \ll N=1599$. Això, tal i com ja s'ha comentat en capítols anteriors facilita la seva representació i interpretació. A la figura VI.53 es representa el percentatge de variància que aporta cada un dels k Components Principals, i tal i com es pot apreciar els 10 primers PCs aporten al voltant del 85% de la variància total.

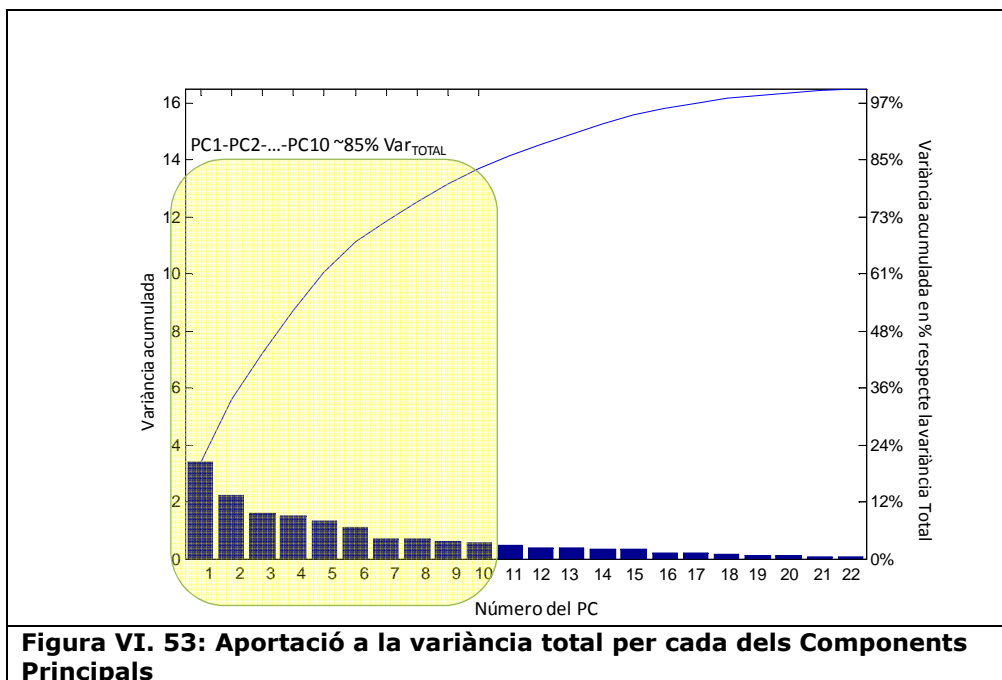


Figura VI. 53: Aportació a la variància total per cada dels Components Principals

A partir d'aquest punt la llibreria espectral de referència amb la que son comparats els espectres Raman desconeguts està formada per 23 espectres, S_{red_i} ($i=1$ fins a 23) expressats en l'espai de Components Principals obtingut mitjançant l'ACP sobre els espectres Raman en el seu format original (intensitat en funció dels números d'ona normalitzats). Aquest nou espai de senyal de menor dimensió que l'inicial, permet ressaltar les semblances i diferències entre els espectres Raman de referència.

Per tal de poder definir el sistema difús de l'etapa III s'han de calcular els valors lliars $D_{minbase}$ i $C_{maxbase}$ que són respectivament el valor mínim de distància euclidiana i el valor màxim de coeficient de correlació entre els patrons (definites en el Capítol V). Amb aquesta llibreria els valors són:

- $D_{minbase} = ED(S_{red_3}, S_{red_6}) = 1.86$
- $C_{maxbase} = C(S_{red_3}, S_{red_6}) = 0.81$

Cal remarcar que els dos lliars s'han obtingut entre els mateixos patrons, en concret entre el patró 3 i el patró 6. Així doncs, segons els dos índex de similitud aquests dos serien els patrons més semblants de tots els 23 considerats com a referents.

VI.4.2 Aplicació del sistema d'identificació. Exemples experimentals

Tenint en compte les condicions de la llibreria, resulta apropiat utilitzar el sistema per analitzar espectres Raman de pigments grocs, i més en concret pigments grocs

moderns. A continuació es presenten alguns exemples que posen de manifest el bon funcionament del sistema.

Exemple 1

El cas que es planteja en aquest exemple és el d'identificar un espectre Raman del qual se sap a priori que prové d'un dels pigments grocs patrons. Aquest espectre va ser mesurat pel mateix laboratori que ens va facilitar la llibreria de patrons, però degut a algun problema en el moment de la mesura, presenta una irregularitat en una de les seves bandes Raman. Finalment, una altra mesura del mateix pigment però amb millor qualitat va ser l'escollida per formar part de la llibreria espectral de referència.

És a dir, en aquest cas, i com a situació poc habitual (normalment no es coneix la procedència del pigment a priori), se sap que el pigment al que correspon l'espectre Raman analitzat és un dels patrons de la llibreria utilitzada, i per tant, s'utilitza aquesta informació per tal de veure com actua el sistema, és a dir, si és capaç o no de reconèixer l'espectre incògnita encara que aquest presenti una certa diferència respecte al patró que li pertoca.

L'espectre Raman que s'analitza és el que es presenta en la figura VI.54 on es pot apreciar l'anomalia a la que es feia referència en una de les bandes situada en el marge de 1200cm^{-1} a 1400cm^{-1} .

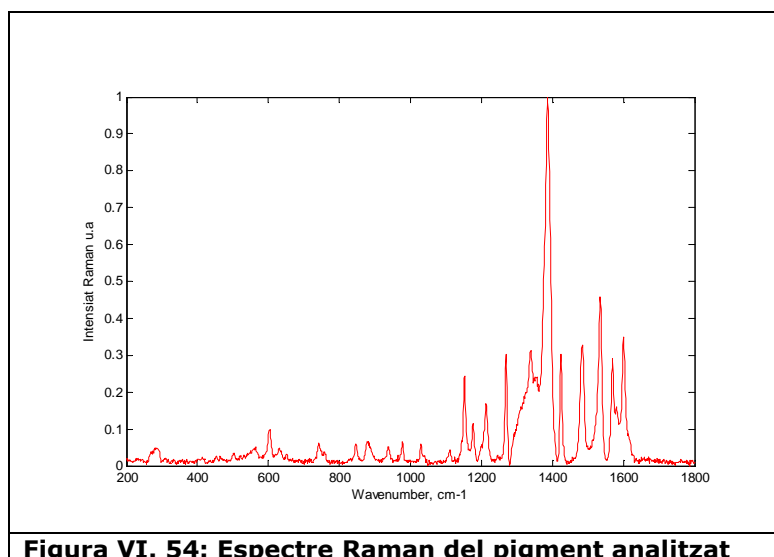


Figura VI. 54: Espectre Raman del pigment analitzat

Aleshores, un cop l'espectre Raman a identificar ha estat pretractat i reduït expressant-lo en l'espai dels k Components Principals, els resultats de les etapes II i III del sistema

determinen que l'espectre desconegut pot ser identificat amb el patró 12 (PY 129) amb un grau de fiabilitat del 82.7 %.

A partir de les mesures dels índexs de similitud aplicades sobre Unkred i cada un dels patrons Sred_i i aplicant el criteri de selecció de candidats definit en el Capítol V, s'obté que l'únic patró candidat és el patró 12. Així, com que existeix un sol pigment candidat, el PY 129, no es planteja la comprovació de si l'espectre desconegut correspon a una barreja de pigments.

Per tal de comprovar la identificació es representen els dos espectres, desconegut i candidat, conjuntament per tal de veure'n les semblances i/o diferències (figura VI.55). Tant en la representació de Unkred i Sred₁₂, com en la dels espectres Raman en l'espai de senyal dels números d'ona normalitzats, és notable la similitud dels espectres, i per tant, el resultat obtingut resulta coherent.

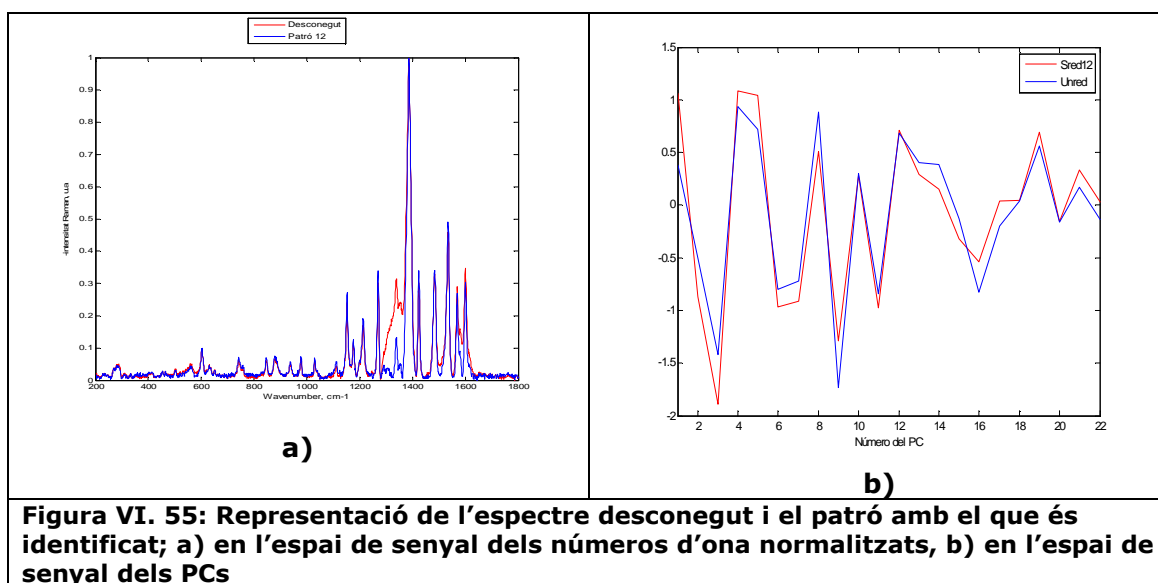
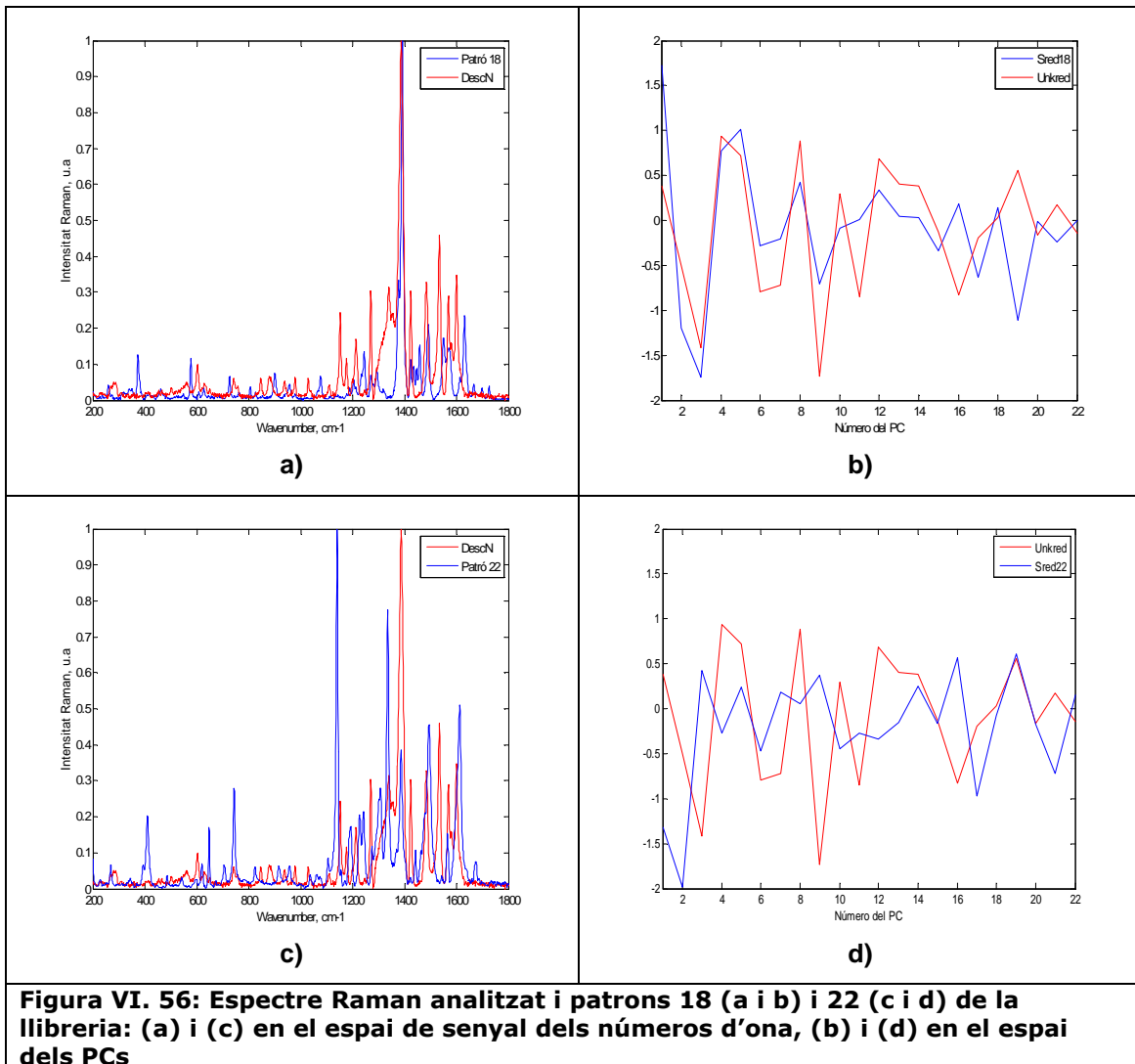


Figura VI. 55: Representació de l'espectre desconegut i el patró amb el que és identificat; a) en l'espai de senyal dels números d'ona normalitzats, b) en l'espai de senyal dels PCs

En la superposició dels espectres en l'espai de senyal dels números d'ona normalitzats es pot apreciar com, tot i l'anomalia detectada en Desc_N, els espectres Desc_N i P₁₂ coincideixen en la posició i intensitat de totes les seves bandes. En la figura VI.55_b també es fa notòria la semblança entre Unkred i Sred₁₂. Aquesta coincidència tant clara entre els espectres provoca que el grau de fiabilitat sigui tant alt.

Com s'ha anat comentat al llarg de la memòria, un dels principals objectius per dissenyar un sistema automàtic d'identificació d'espectres era el de reconèixer espectres complexos, amb moltes bandes. La comparació entre espectres és més complicada com més bandes tinguin i encara més si en tenen en comú. Aquest cas es

dona amb els espectres d'aquesta llibreria. Aquest primer exemple demostra que la metodologia proposada funciona. Per tal de fer-nos una idea de la dificultat de la identificació visual en casos com aquests, en la figura VI. 55 es representa l'espectre Raman que s'acaba d'analitzar conjuntament amb dos dels patrons de referència, el patró 18 i patró 22, escollits a l'atzar, en el seu format original. Tal i com es posa de manifest amb aquestes gràfiques, identificar l'espectre desconegut mitjançant la inspecció visual no resulta evident doncs l'espectre desconegut comparteix algunes bandes amb els dos patrons i també es produeix solapament entre les bandes. De fet, amb l'expressió en l'espai de senyal dels números d'ona, les bandes Raman secundàries dels espectres són difícilment diferenciables. El sistema facilita aquesta tasca fent-ho de manera automàtica.



Cal destacar que les representacions dels espectres en el espai de senyal dels PCs, figura VI.56_b i figura VI.56_d, es poden apreciar molt millor les seves diferències ja que es comparen espectres de 22 punts enlloc de 1599.

Un aspecte a valorar és que tot i la similitud entre tots els patrons, el sistema només selecciona un candidat. Aquesta alta discriminació afavoreix el bon funcionament del sistema, i és deguda principalment al fet que els llindars $D_{minbase}$ i $C_{maxbase}$ són molt restrictius pel mateix fet que els patrons són molt iguals. És a dir, una llibreria espectral on els espectres de referència són molt semblants obliga a que el sistema sigui més estricta, i aquest rigor s'assegura amb els llindars obtinguts de la pròpia base.

Exemple 2

En el segon exemple d'aquest apartat es presenta l'anàlisi de l'espectre que es representa en la figura VI.57.

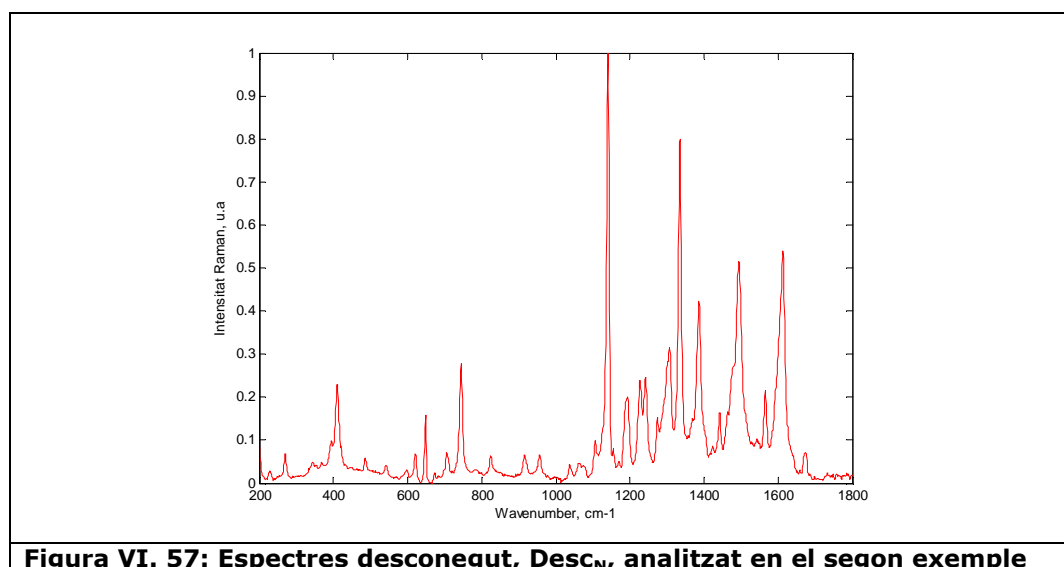
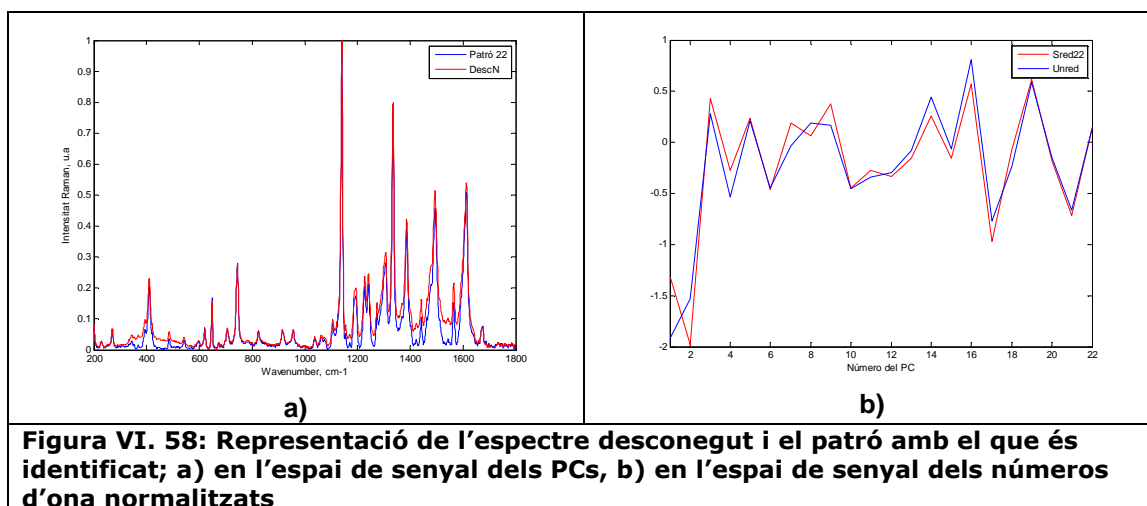


Figura VI. 57: Espectres desconegut, $Desc_N$, analitzat en el segon exemple

Tal i com s'aprecia en la figura es tracta d'un espectre complexa amb moltes bandes situades principalment en la zona "alta" de l'espectre. La seva forma recorda a la dels patrons Raman de la llibreria de pigments grocs que s'ha definit en aquest cas d'estudi. Aquest espectre ha estat mesurat en el laboratori Raman de la UPC i correspon a una mostra d'un pigment groc.

Si a l'entrada del sistema és l'espectre $Desc_N$, aquest determina que efectivament es tracta d'un pigment de la llibreria, en concret del patró 22, el groc Hansa I. La fiabilitat

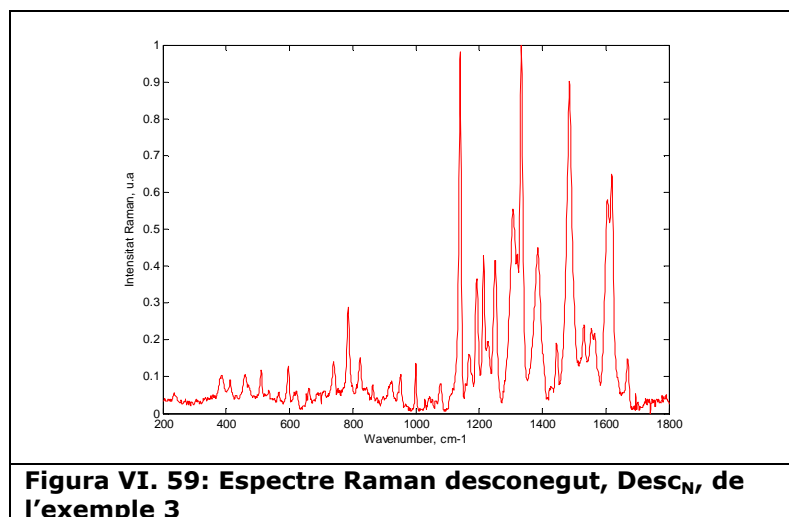
en la identificació és del 54.9%, és a dir que el sistema reconeix en l'espectre Raman incògnita el patró Hansa I. Ara bé, l'ordre de magnitud del GI, proper al 50%, delata que el sistema detecta algunes diferències entre els espectres. Com s'ha fet en l'exemple anterior, es representen gràficament els dos espectres en les seves dues expressions, Unkred i Sred₂₂ (Figura VI.58_b) i Desc_N i P₂₂ (Figura VI.58_a).



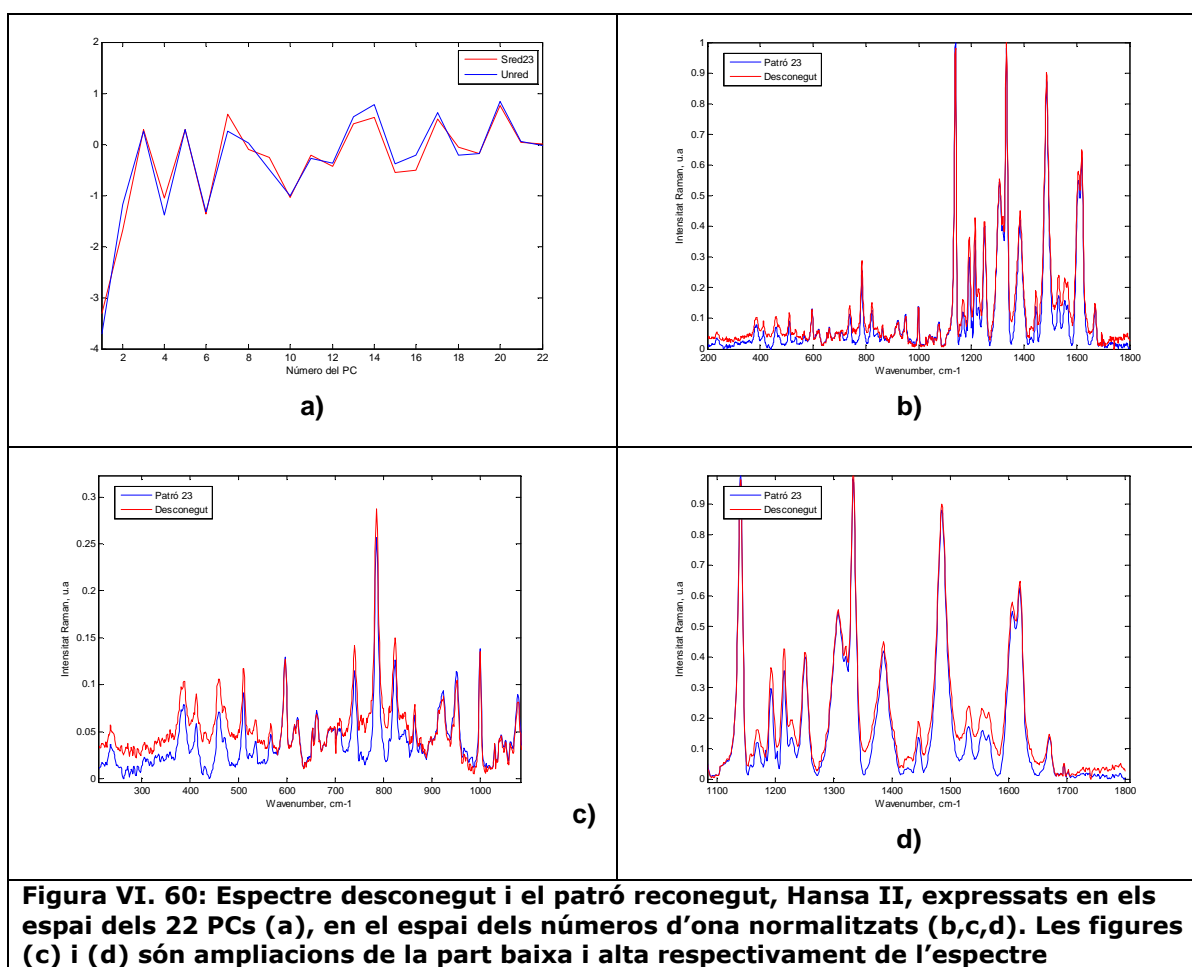
La inspecció visual dels dos espectres en els dos espais de senyal confirma que tots dos espectres provenen del mateix pigment, doncs, encara que es poden veure certes diferències degudes segurament a les condicions de mesura, les bandes Raman coincideixen i les seves expressions en el espai dels PCs són molt semblants. Les variacions entre els dos espectres, sobretot en les intensitats de les bandes, fa que el GI no sigui més alt. De totes maneres no hi ha dubte que es tracta del mateix compost químic.

Exemple 3

Seguint en un escenari complex com el que s'ha descrit amb la llibreria espectral de referència formada pels pigments grocs azo, en aquest exemple es presenta el resulta de la identificació de l'espectre Desc_N de la figura VI.59.



El sistema reconeix en l'espectre desconegut només un dels patrons, el pigment Hansa II, i el grau de fiabilitat de la identificació és del 60.9%. La representació de l'espectre desconegut i del patró 23, tal i com recull la figura VI.49, permet ratificar un cop més el bon funcionament del sistema.



Les ampliacions que es veuen en la figura VI. 60_c i figura VI.60_d posen de manifest com, encara que les bandes Raman dels dos espectres coincideixin en la posició i en el número, existeix una certa diferència en les seves intensitats. Aquesta diferència és molt probablement deguda a la campana de fluorescència que devia efecter la mesura analitzada. També el soroll *shot* de l'espectre desconegut és molt més important que no en el patró. Aquestes variacions són doncs les que fan que el sistema valori la semblança dels espectres en només un 61%.

Exemple 4

En aquest exemple l'espectre Raman desconegut és el representat en la figura VI.61. Es tracta d l'espectre Raman d'un pigment groc de la casa *Sennelier*, en concret el que s'etiqueta com *Senn543*. Es tracta d'un pigment pur en pols que s'utilitza per la restauració, y que forma part de la família dels compostos azo. Com que la llibreria de referència d'aquest apartat està formada per pigments grocs de tipus azo, s'ha cregut oportú provar de veure si el pigment en qüestió correspon a un dels patrons.

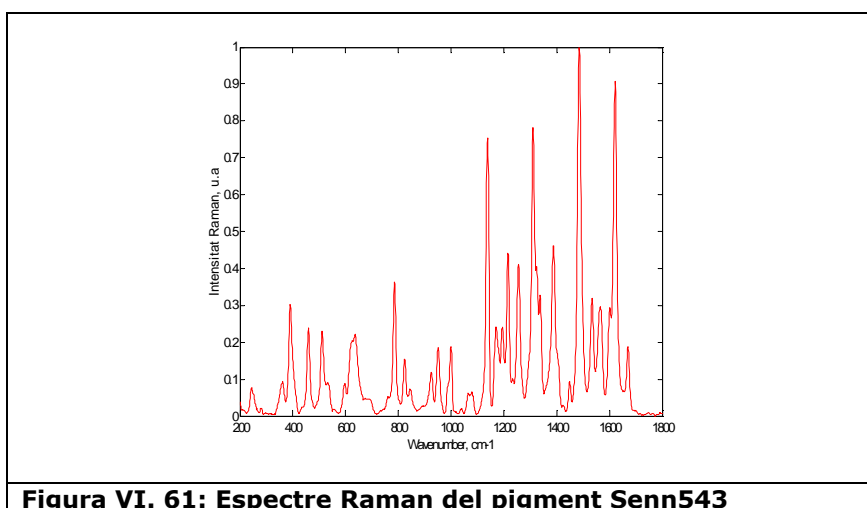
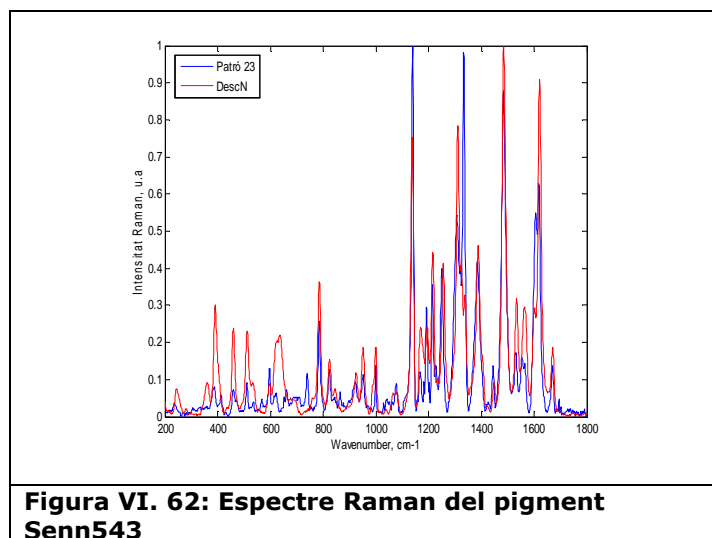


Figura VI. 61: Espectre Raman del pigment Senn543

En aquest cas el sistema no detecta cap candidat i per tant el pigment no és identificat, tot i que a primera vista hom pensaria que un dels 23 patrons podria correspondre a l' analitzat. Si accedim a informació del pigment veiem que el pigment Senn543 és el pigment PY1 segons la nomenclatura internacional, i per tant, no correspon a cap dels de referència que es tenen en compte en la llibreria espectral.

Si s'analitzen els resultats dels índexs de similitud es pot veure com la distància mínima entre i els S_{red} , s'obté amb el patró del Hansa II, així com la correlació màxima. És a dir que segons aquestes mesures de similitud, el patró 23 seria el que més s'assembla al $Desc_N$, però no lo suficient com per ser escollit candidat. Si es representen tots dos espectre en la mateixa figura es pot veure com efectivament

tenen en comú alguna banda, però també es veu com es diferencien en la majoria de l'espectre, de manera que es comprova que es tracta de dos pigments diferents.



VI.5 RESUM

En aquest capítol s'han presentat alguns exemples d'identificació de pigments basats en espectres Raman mesurats en el laboratori de la UPC. En concret s'han mostrat els resultats obtinguts en l'anàlisi de dues obres d'autors modernistes catalans, exemples del reconeixement de pigments habituals tant en la paleta d'un pintor clàssic com en la d'un pintor més modern, i per últim s'han presentat exemples en el cas de tenir una llibreria espectral formada per espectres Raman complexes, amb moltes bandes i molt semblants, en particular pigments grocs del grup "azo". Amb aquests exemples s'ha pretès considerar els casos més representatius que es poden donar quan s'analitza la pigmentació d'una obra d'art, en el sentit de que els espectres Raman de diferents pigments artístics poden tenir poques bandes característiques i ben definides entre sí, o per el contrari, tenir moltes bandes i, a més a més, comunes entre ells. En tots tres escenaris el sistema d'identificació dissenyat s'ha comportat de manera correcta, permetent que els espectres desconeguts fossin reconeguts quan el seu patró corresponent estava inclòs en la llibreria espectral de referència y per tant, el pigment corresponent s'ha pogut identificar. Tal i com era d'esperar, la qualitat dels espectres Raman analitzats afecta de manera directa al resultat obtingut. Conseqüentment, tenint en compte que es realitza un processat dels espectres per tal d'eliminar alguns dels efectes de la fluorescència i del soroll shot, caldrà prendre atenció principalment a evitar desplaçaments de les bandes Raman que poden ser provocats per problemes instrumentals o de calibratge.

CAPÍTOL VII:

CONCLUSIONS

L'objectiu fonamental d'aquest treball era aportar una solució al problema del reconeixement d'espectres Raman de materials pictòrics d'una obra d'art mitjançant l'automatització de la identificació dels pigments artístics a partir dels seus espectres Raman. La proposta independitza el procés d'identificació de la subjectivitat lligada al criteri i experiència de l'analista. Així el principal èxit d'aquesta tesi és el disseny i la implementació automàtica d'espectres Raman de pigments artístics de manera que al llarg del procés de reconeixement de l'espectre no intervé l'analista, és a dir, l'espectre no és interpretat en base a l'experiència i coneixement del mateix. En el seu lloc el sistema dissenyat realitza la identificació de forma sistemàtica i objectiva. El sistema ha estat implementat utilitzant l'Anàlisi per Components Principals i dos operadors matemàtics com a índexs de similitud molt habituals en el processat de senyal: la distància euclidiana i els coeficients de correlació. Tal i com s'ha demostrat en aquesta tesi, el primer ressalta la coincidència punt a punt entre els espectres (la igualtat en les seves coordenades) mentre que el segon emfatitza la semblança de la seva forma. L'ús simultani d'ambdós índexs permet quantificar la semblança dels espectres comparats tenint en compte per una banda la coincidència en les intensitats dels espectres i per una altra la seva forma global. La presa de decisions per tal de determinar la identificació del pigment en base a una llibreria espectral de referència es dur a terme mitjançant un sistema de lògica *fuzzy*.

A continuació s'exposen les principals conclusions que es deriven d'aquest treball d'investigació.

S'ha demostrat que l'estratègia de processat proposada en aquesta tesi és òptima encara que els espectres Raman implicats siguin molt similars, és a dir quan es diferencien en petites i subtils variacions, ja sigui perquè presenten moltes bandes espectrals o perquè les que tenen estan solapades. Aquest cas es dona, per exemple, per pigments sintètics. La metodologia proposada permet resoldre de manera sistemàtica els casos de reconeixement d'espectres Raman complexes (amb moltes bandes) utilitzant tècniques de processat de senyal i lògica borrosa. En concret,

s'utilitza la tècnica multivariant coneguda com l'Anàlisi per Components Principals (ACP) per la reducció dimensional dels espectres Raman implicats, tant patrons com desconeguts. Aquesta tècnica basada en conceptes algebraics simples forma part de les anomenades "tècniques de transformació" i permet expressar els espectres Raman amb un número de noves variables, els Components Principals, molt menor que el número inicial. Aquestes noves variables generen un nou espai on es ressalten les diferències entre els espectres Raman patrons seleccionats en la llibreria espectral de referència simplificant la comparació entre espectres.

La quantificació de la similitud entre espectres Raman s'ha resolt aplicant conjuntament dos mètriques matemàtiques com són la distància euclidiana i els coeficients de Pearson o de correlació. A partir dels resultats d'aquets dos índexs de similitud es valora de manera objectiva com s'assembla l'espectre Raman desconegut amb cada un dels patrons, tant punt a punt com de forma global, cobrint la comparació en el sentit més ampli. S'han definit uns llindars òptims per seleccionar els patrons que més s'assemblen a l'espectre analitzat, considerant-los candidats per identificar el pigment incògnita. Aquest llindars són objectius i es determinen en funció de la llibreria de referència.

Al desenvolupament de la tesi ha quedat clara la necessitat de tenir els espectres Raman, tant els patrons com els analitzats, en les millors condicions possibles. Els espectres patrons de referència poden ser mesurats directament sobre els pigments purs, és a dir, sense vernissos ni aglutinants que produeixen soroll que pot emmascarar les bandes Raman pròpies del pigment. Ara bé, els espectres Raman desconeguts, en general mesurats sobre la pròpia obra d'art que s'estudia, estan contaminats per soroll inherent a les pròpies condicions de mesura. En aquest context, cal destacar que una tesi doctoral⁷⁴ recentment llegida en el departament del TSC de la UPC demostra que l'ús del làser UV polsat pot millorar la relació senyal soroll dels espectres Raman produint la fotoablació del aglutinant i del vernís deixant intacta el pigment. Tot i així, en moltes ocasions és necessària la manipulació dels espectres Raman a analitzar amb el fi de millorar la visibilitat de les seves bandes espectrals mitjançant programes de software que, tot i millorar la qualitat espectral poden afectar la posició de les bandes Raman. Aquesta desviació en la posició pot agreujar-se per una mala cal·libració de la instrumentació Raman tot i que aquesta última situació pot ser atenuada amb controls rutinaris dels equips del laboratori per assegurar que l'eix de números d'ona normalitzats estigui ben cal·librat. L'efecte col·lateral del filtratge d'espectres que efecte a la posició freqüencial de les bandes Raman resulta en un

greu inconvenient a l'hora d'identificar automàticament l'espectre. El sistema soluciona aquest problema mitjançant la comparació global dels espectres tenint en compte la coincidència de la posició de les seves bandes i de la forma. La proposta d'utilitzar els dos índexs de similitud per assegurar la comparació en el sentit global és una aportació innovadora d'aquesta tesi en el camp de la identificació automàtica. A més a més, tal i com es demostra en aquest treball, aquesta comparació és especialment avantatjosa per espectres Raman que provenen de materials químicament complexes que presenten moltes bandes i/o comunes, on la localització i el llistar de les bandes pot ser complicat, laboriós i ambigu.

El grau d'identificació, GI, definit en el sistema implementat compleix amb la intenció d'aquest treball d'orientar i ajudar a l'analista en la identificació d'un pigment artístic usant espectroscòpia Raman. Amb aquest paràmetre s'evita el treball de detectiu de l'analista, moltes vegades inexpert en tècniques fotòniques, i facilita la decisió sobre la identificació del compost analitzat. Un valor del GI superior al 50% significa que l'espectre analitzat és, molt probablement, el designat pel sistema mentre que un valor menor al 50% significa que tot i que existeixen diferències entre l'espectre desconegut i el candidat, també es poden apreciar coincidències entre ells. En aquesta darrera situació l'analista és qui finalment decideix si les coincidències són més importants que no les diferències. En definitiva, creiem que l'eina dissenyada pot ser de gran utilitat en entorns no especialitzats en fotònica però on fos necessària la caracterització de pigments artístics (per exemple museus, tallers de restauració, escoles de belles arts, etc...).

Tot i que en un principi el marc del treball es va focalitzar en la identificació sistemàtica d'espectres Raman d'un únic compost químic, s'ha fet també una aportació a la identificació automàtica de barreges binàries de pigment artístics. Així es proposa la "generació" de patrons barreja a partir de les representacions reduïdes dels espectres Raman en el espai dels Components Principals. Aquesta proposta, tot i ser arriscada ja que en espectroscòpia Raman no es compleix el principi de superposició (l'espectre d'una barreja no és la suma lineal dels espectres dels seus components per separat), ha proporcionat resultats molt satisfactoris sempre que el sistema ha pogut detectar els compostos de la barreja com a candidats. És a dir, cal que sigui visible la presència de les empremtes Raman dels dos pigments en l'espectre desconegut.

L'última etapa del sistema d'identificació proposat és el sistema *fuzzy* que a partir de valors numèrics dels índexs de similitud entre l'espectre incògnita i el/els candidats

determina la seva identificació o no, emulant el raonament que dur a terme un analista per reconèixer un espectre. A la vista dels resultats obtinguts podem dir, un cop més, que la lògica *fuzzy* s'adapta i modela problemes reals d'interpretació de dades que típicament poden ser ambigües.

El procediment de validació d'identificació inclou un bon número d'exemples que mostren la correcta identificació de pigments tot i estar en condicions de mesura adverses. Per una altra banda, tots els algorismes dissenyats en aquesta tesi han estat implementats mitjançant el software standard Matlab, i a més a més de ser innovadors tenen un temps de processat molt curt i augmenten les prestacions d'un equip Raman dedicat a l'estudi del patrimoni cultural.

A més a més cal destacar que el sistema dissenyat és flexible i transparent a l'aplicació. Si bé el sistema ha estat dissenyat per aplicar-lo en la identificació de pigments d'obres d'art, també es pot emprar en el reconeixement i classificació de qualsevol tipus d'espectres. Aquest era un dels objectius que es plantejaven al començament de la tesi, i que s'han considerat al llarg del treball com una condició necessària. En aquest sentit, un exemple és el treball que vaig dur a terme durant la meua estància al IESL en el grup del Dr. D.Anglos, on vaig aplicar els mateixos mètodes per classificar espectres LIBS de peces arqueològiques i de materials de coure (Annex D).

En resum, al finalitzar aquesta tesi es pot concloure, gràcies als resultats obtinguts, que la metodologia escollida per abordar el problema de la identificació automàtica d'espectres Raman ha resultat satisfactòria. Tot i aquest èxit, s'obren, com és lògic, noves línies de treball que es detallen a continuació. Com a continuació natural del treball realitzat caldria contemplar en la identificació d'un pigment a més a més del seu espectre Raman, altres aspectes més relacionats amb les qualitats d'un pigment com són el color i/o la textura. També es considera interessant profunditzar en la línia oberta en aquesta tesi pel que fa a la identificació de barreges. L'aproximació teòrica proposada podria ser analitzada amb més detall en un entorn experimental i ajustar les condicions que fan que el sistema contempli la opció barreja. Un altre línia de recerca que sorgeix d'aquesta tesi seria l'estudi de la mínima relació senyal-soroll (SNR) d'un espectre Raman necessària per obtenir la seva identificació. A més a més seria interessant l'ampliació a altres camps com per exemple el dels anàlisis clínics en medicina, on la tècnica de l'espectroscòpia Raman té un ampli rang d'aplicacions gràcies a la detallada informació que ofereixen els espectres en temps real.

REFERÈNCIES i BIBLIOGRAFIA

- ¹ A.Smekal, "Zur Qunatentheorie der Dispersion", *Naturwissenschaften*, 11, (1923).
- ² C.V. Raman and K.S. Krishnan, *Nature*, 121, (1928).
- ³ G.Turrell, J.Corset, "Raman microscopy, developpments and applications", Academic Press Inc. (1996)
- ⁴ Banwell, "Fundamentos de espectroscopia molecular", Ed. Del Castillo (1977)
- ⁵ M.J. Pelletier, "Analytical applications of Raman Spectrsocopy", Ed. M.Pelletier (1999)
- ⁶ S. Koljenovic ,T.Bakker Schut, A.Vincent, J.M. Kros, G. J. Puppels, "Detection of Meningioma in Dura Mater by Raman Spectroscopy", *Anal. Chem.* 77, (2005).
- ⁷ A. Giakoumaki, K. Melessanaki, D. Anglos, "Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) in archaeological science—applications and prospects", *Anal Bioanal Chem* 387, (2007)
- ⁸ F.Colao, R. Fantoni,V.Lazic, L.Caneve, A. Giardini, V. Spizzichino,"LIBS as a diagnostic tool during the laser cleaning of copper based alloys: experimental results", *J.Anal. At . Spectrom*, 19 , (2004)
- ⁹Cariati, S. Bruni, "Modern Analytical Methods in Art and Archaeology" (Chapter 10:Raman Spectroscopy), Ed. E. Ciliberto and G. Spoto, *Chemical Analysis Series*, 155 (2000)
- ¹⁰ M.L Gómez González, "Examen Científico aplicado a la COnservación de Obras de arte", Alianza, Madrid (1998).
- ¹¹ Darryl Heuser and Dwight S. Walker, "A comparison of elemental analysis techniques requiring no sample preparation: scanning electron microscopy and laser induced breakdown spectroscopy", *Anal.At. Spectrom.* , 19 , (2004) .
- ¹² D.Anglos, S. Couris, C. Fotakis, "Laser Diagnostics of Painted Artworks: Laser-Induced Breakdown Spectroscopy in Pigment Identification", *Appl. Spectroscopy.* 51, (1997)
- ¹³ L. Xu, V. Bulatov, V. V. Gridin, I.Schechter, "Absolute Analysis of Particulate Materials by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy", *Anal. Chem.* 69, (1997)
- ¹⁴ S.M.Mehrens, U.J. Kale, X. Qu, "Statistical Analysis of Diefferences in the Raman Spectra of Polymorphs", *Journal of Pharmaceuatical sciences*, 94 (2005)
- ¹⁵ R.J.H Clark, "Raman microscopy: application to the identification of pigments on medieval manuscripts", *Chem. Soc. Rev.* 24 (1995)
- ¹⁶ M. Schmitt, J. Popp, "Raman spectroscopy at the beginning of the twenty-first century", *J. Raman Spectrosc.* 37, (2006).
- ¹⁷ T.D. Chaplin, R.J.H. Clark, D.A. Scott, "Study by Raman microscopy of nine variants of the green–blue pigment verdigris", *J. Raman Spectrosc.*, 37 (2006).
- ¹⁸ J.M.Costa, "Diccionario de Química Física", Ediciones Díaz de Santos,(2005).
- ¹⁹ M.J.Pelletier, "Quantitative analysis using Raman spectrometry", *Applied Spectroscopy*, 57 , Focal Point (2003)
- ²⁰ S.Ruiz-Moreno, J.M. Yúfera, M.J. Manzaneda, M.J. Soneira, P. Morillo, T. Jawhari, "La ciencia al servicio del arte. La espectroscopía Raman aplicada a la identificación de pigmentos", *Mundo electrónico*, 265 (1996)

-
- ²¹ S. Ruiz-Moreno, F.J. Sierra, M.J. Soneira, R. Pérez-Pueyo, J. Yúfera, M. Breitman, M. Manzaneda, "Sistema de espectroscopia Raman con tecnología de fibra óptica: aplicación a la identificación de pigmentos", *Fotónica y arte* 98, 1 (1999)
- ²² L. I. Smith, "A tutorial on Principal Component Analysis", (2002)
- ²³ D. A. Skoog and D. M. West, "Introducción a la Química Analítica", Edit. Reverté, (1988).
- ²⁴ D.C. Harris, "Análisis Químico Cuantitativo", Grupo Ed. Iberoamérica, (1992).
- ²⁵ D.L. Massart, B.G.M Vandeginste, S.N. Deming, Y. Mickotte, L. Kaufman, "Data Handling in Science and Technology", *Chemometrics Textbook*, Elsevier (1988)
- ²⁶ J. Hernandez Orallo, M^a José Ramírez Quintana, C. Ferri Ramírez, "Introducción a la minería de datos", Pearson Prentice Hall, Ed. (2004)
- ²⁷ R. Y. Sato-Berru, E. V. Basiuk and J. M. Saniger, "Application of principal component analysis to discriminate the Raman spectra of functionalized multiwalled carbon nanotubes", *J. Raman Spectros.* **37** (2006)
- ²⁸ D. Uy and A. E. O'Neil, "Principal Component analysis of Raman spectra from phosphorous-poisoned automotive exhaust-gas catalysts", *J. Raman Spectrosc.*, 36 (2005)
- ²⁹ M. Corsi, G. Cristoforetti, M. Giuffrida, M. Hidalgo, S. Legnaioli, L. Masotti, V. Palleschi, A. Salvetti, E. Tognoni, C. Vallebona and A. Zanini, "Archaeometric Analysis of Ancient Copper Artefacts by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Technique", *Microchim Acta* 152, (2005)
- ³⁰ J. D. Hybl, G. A. Lithgow, and S.G. Buckley, "Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Detection and Classification of Biological Aerosols", *Applied Spectroscopy*, 57 (2003).
- ³¹ M. Z. Martin, N. Labbe, T. G. Rials, S. D. Wulscheger, "Analysis of preservative-treated wood by multivariate analysis of laser-induced breakdown spectroscopy spectra", *Spectrochimica Acta Part B* **60** (2005)
- ³² D.L. Massart, B. Vandeginste, L. Buydens, S. De Jong, P. Lewi and J. Smeyers-Verbeke, *Handbook of Chemometrics and Qualimetrics*, 20 A, (1997), 20 B, (1998), Elsevier.
- ³³ R. G. Brereton, *Chemometrics: Data Analysis for the Laboratory and Chemical Plant*, (2003) Wiley,.
- ³⁴ J. Gabrielsson, N-O Lindberg, T. Lundstedt, "Multivariate methods in pharmaceutical applications", *J. Chemometrics*, **16** (2002)
- ³⁵ C. R. S. Matos, M.J. Xavier, L.S. Barreto, N.B. Costa, I. F. Gimenez, "Principal Component Analysis of X-ray Diffraction Patterns To Yield Morphological Classification of Brucite Particles", *Anal. Chem.*, 79 (2007)
- ³⁶ C.J. Strachan, D. Pratiwi, K.C. Gordon, T. Rades, "Quantitative analysis of polymorphic mixtures of carbamazepine by Raman spectroscopy and principal components analysis", *J. Raman Spectrosc.*, 35 (2004)
- ³⁷ D. Uy, A.E. O'Neill, "Principal component analysis of Raman spectra from phosphorus-poisoned automotive exhaust-gas catalysts", *J. Raman Spectrosc.*; 36 (2005)
- ³⁸ H. G. M. Edwards, N. F. Nik Hassan, N. Arya, "Evaluation of Raman spectroscopy and application of chemometric methods for the differentiation of contemporary ivory specimens I: elephant and mammalian species", *J. Raman Spectrosc.* 37 (2006)
- ³⁹ R.H. Brody, H.G. M. Edwards, A.M. Pollard, "Chemometric methods applied to the differentiation of Fourier-transform Raman spectra of ivories", *Analytica Chimica Acta* 427 (2001)
- ⁴⁰ F.R. Doucet, T.F. Belliveau, J.L. Fortier, J. Hubert, "Use of Chemometrics and Laser-Induced Breakdown Spectroscopy for Quantitative Analysis of Major and Minor Elements in Aluminum Alloys", *Applied Spectroscopy*, 61 (2007)

-
- ⁴¹ M.Hida, H.Sato, H. Sugawara, T. Mitsui, "Classification of counterfeit coins using multivariate analysis with X-ray diffraction and X-ray Fluorescence methods", *Forensic Science International* 115 (2001)
- ⁴² C.R. S. Matos, M.J. Xavier, L. S. B.arreto, N.B. Costa and I. F. Jiménez,"Principal Component Analysis of X-ray Diffraction Patterns To Yield Morphological Classification of Brucite Particles", *Anal. Chem.* 79, (2007).
- ⁴³ M.Otto, "Chemometrics for Material Analysis", *Mikrochim. Acta* I (1987)
- ⁴⁴ L. Robbiola, J.Blengino and C.Fiaud, "Morphology and mechanisms of formation of natural patinas on archaeological Cu_Sn alloys", *Corrosion Science*, **39**, (1998).
- ⁴⁵ S. Tokalioglu and S. Kartal, "Atomic absorption spectrometric determination of heavy metal contents of soils around different highways in turkey and statistical interpretation of the data ", *J. trace and microprobe techniques*, 20, (2002)
- ⁴⁶ I.H.Witten, E. Frank, "Data Mining. Practical Machine Learning tools and techniques", Morgan Kaufman Publishers, Elsevier (2005)
- ⁴⁷ R. Bro, A. K. Smilde, "Centering and scaling in component analysis", *J. Chemometrics*, 17 (2003)
- ⁴⁸ D.A.Jackson, Y. Chen, "Robust Principal component analysis and outlier detection with ecological data", *Environmetrics*, 15 (2004)
- ⁴⁹ M. Rui ALves, M.B. Oliveira, "Interpolative biplots applied to principal component analysis and canonical analysis", *J. Chemometrics*, 17 (2003)
- ⁵⁰ Lofti A.Zadeh, *Fuzzy sets*, *Inf. Control* 8, (1965).
- ⁵¹ Lofti A.Zadeh, *Probability measures of fuzzy events*, *Jour. Math. Analysis and Appl.* 23, (1968).
- ⁵² Lofti A.Zadeh and R. E. Bellman, *Decision-making in a fuzzy environment*, *Management Science* 17, (1970).
- ⁵³ Lofti A.Zadeh , "The concept of a linguistic variable and its application to approximate reasoning", Part I: *Inf. Sci.* **8**, Part II: *Inf. Sci.* **8**, Part III: *Inf. Sci.* **9**, (1975).
- ⁵⁴ Trillas E., Gutierrez Ríos J., "Aplicaciones de la Lógica borrosa" (1992).
- ⁵⁵ Trillas E., Alsina C., Terricabras J.M., "Introducción a la lógica borrosa", Ariel, Barcelona, (1995).
- ⁵⁶ "What is Fuzzy Logic"; <http://www.apotronix.com/fide/whatfuzzy.htm>
- ⁵⁷ Mendel J.M., "Fuzzy Logic Systems for Engineering: A Tutorial", *Proceedings of the IEEE*, Vol 83, (1995)
- ⁵⁸ M.Castanys, M.J.Soneira, R. Pérez-Pueyo, S. Ruiz-Moreno, "Fuzzy Logic: a technique to Raman spectra recognition", *Journal of Raman Spectroscopy*, 37 (2006)
- ⁵⁹ R.Pérez-Pueyo, "Procesado y optimización de espectros Raman mediante técnicas de lógica difusa: aplicación a la identificación de materiales pictóricos", *Tesi Doctoral*, (2005).
- ⁶⁰ G.Gan, C.Ma,J. Wu, "Data Clustering. Theory, Algorithms and Applications", *Society for Industrial and Applied Mathematics*, Ed. (2007).
- ⁶¹ R. De Maesschalck, D. Jouan-Rimbaud, D.L. Massart, "Tutorial: The Mahalanobis distance", *Chemometrics and Intelligent laboratory systems*, 50 (2000)
- ⁶² P.Vandenabeele, A.Hardy, H. G.M Edwards, L. Moens, "Evaluation of a Principal Components-Based Searching Algorithm for Raman Spectroscopic Identification of Organic Pigments in 20th Century Artwork", *Applied Spectroscopy*, 55 (2001)

-
- ⁶³ M.P. Jacobson, S.L.Coy, R.W.Field, "Extended cross correlation: A technique for spectroscopic pattern recognition", *J. Chem. Phys.*, 107 (1997)
- ⁶⁴ J.L. Rodgers, W.A. Nicewander, "Thirteen ways to look at the correlation coefficient", *The American Statistician*, 42 (1988)
- ⁶⁵ I.B. Gornushkin, M.Mueller, U. Panne, J.D. Winefordner,"Insights into linear and rank correlation for material identification in Laser-Induced Breakdown spectroscopy and other spectral techniques", *Applied Spectroscopy*, 62 (2008)
- ⁶⁶ Li. Coma, M.Breitman and S. Ruiz Moreno, Soft and Hard Modelling methods for deconvolution of Mixtures of Raman Spectra for Pigments Analysis. A qualitative and quantitative approach, *Journal of Cultural Heritage*, Elsevier (2000).
- ⁶⁷ Breitman, S.Ruiz-Moreno, R.Pérez-Pueyo, Study of Raman spectra of pigment mixtures, *Journal of Cultural Heritage*, 4 (2003)
- ⁶⁸ K.Y. Noonan, M. Beshire, J. Darnell, K.A. Frederick, "Qualitative and quantitative analysis of Illicit drug mixtures on paper currency using Raman microspectroscopy", *Applied Spectroscopy*, 59 (2005)
- ⁶⁹ Z.Qingyan, R.G. Quivey Jr, An J. Berger, "Raman spectroscopic measurement of relative concentrations in mixtures of oral bacteria", *Applied Spectroscopy*, 61 (2007)
- ⁷⁰ M.Doerner, T. Hoppe, "Los materiales de pintura y su empleo en el arte ", Editorial Reverté (2000)
- ⁷¹ N. Easraugh, V. Walsh, T.Chaplin, R.Siddall, "The Pigments Compendium", Elsevier BUTTERWORTH-HEINEMANN (2005)
- ⁷² Roy A., *Atists' pigments: A handbook of their history and characteristics*, Vol.3, Elisabeth Wesr Fitzhugh Editor (1997)
- ⁷³ P. Ropret, S.A.Centeno, P. Bukovec, Raman identification of yellow synthetic organic pigments in modern and contemporary paintings : Reference spectra and case studies ; *Spectrochimica Acta A* 69 (2008).
- ⁷⁴ Al. López-Gil, *Análisis teórico-experimental y mejora de SNR en espectroscopia Raman aplicada a la identificación de materiales artísticos*, Tesis Doctoral (2008).