



CENTRO DE INVESTIGACIONES
EN OPTICA, A.C.

“DESARROLLO DE ALGORITMOS PARA PROCESAMIENTOS DE SEÑALES DE THZ PARA EL ANÁLISIS DE OBJETOS DE VALOR CULTURAL”



Tesis que para obtener el grado de Maestro en Ciencias (Óptica)

Presenta: Edgar Santiago Reyes Reyes

Director de Tesis: Dr. Enrique Castro Camus

León · Guanajuato · México

Agosto de 2020

A Maria Esther Reyes Martínez,
por su paciencia y amor.

Agradecimientos

Quisiera agradecer en primer lugar a mis señores padres, Urbano Reyes Ramírez y María Esther Reyes Martínez, y a mi hermano Erick Javier. Gracias por su apoyo incondicional. A mi asesor, el Dr. Enrique Castro Camus, por brindarme la oportunidad de trabajar con él, compartir sus conocimientos y por todo el apoyo recibido en el desarrollo de este trabajo. Además, quiero agradecer a Goretti Hernandez Cardozo, Eve Marie Lambert y Montserrat Gomez Sepulveda quienes están involucradas en la investigación realizada al kiosco de Guadalajara. A Emanuele D'Angelo y a Corinna Koch Dandolo con quienes colaboré en la sección del icono ruso. También quisiera agradecer a CONACYT, que sin el apoyo económico recibido el desarrollo de este proyecto no hubiera sido posible. A mis compañeros del Grupo de Ciencias y Aplicaciones de Terahertz, Goretti, Mónica y Ludwig, por todos los consejos y el apoyo recibido en el desarrollo de este proyecto. A Montserrat Gomez, por compartir sus conocimientos como conservadora de arte, por su paciencia y tiempo. A mis amigos del posgrado, por su amistad y por hacer amena mi estancia en la ciudad de León.

Resumen

En esta tesis se presentan los resultados que se obtuvieron en la implementación de distintos procesamientos para el análisis de señales de terahertz enfocados al estudio del patrimonio cultural. Debido a que la espectroscopía de THz en el dominio del tiempo (THz-TDS) es una técnica no invasiva y no destructiva que nos permite obtener información estatigráfica de muestras multicapa, además de que permite identificar algunas sustancias químicas, THz-TDS se ha convertido en una herramienta muy útil en la ciencia de la conservación. En esta investigación se determinó el estado de conservación del kiosco de Gualajara, ubicado en la Plaza de Armas, en el estado de Jalisco, a través de un procesamiento de deconvolución y filtraje en el dominio de las frecuencias utilizando una función de error doble. El registro de datos se llevó a cabo en el sitio. Se generaron imágenes de secciones transversales en seis zonas correspondientes a dos cariátides del kiosco, identificándose gaps de aire entre las capas internas de pintura derivados de fluctuaciones térmicas ocasionadas principalmente por las mañanas de invierno. Adicionalmente, se analizó la pintura “Our lady of Kazan”, un icono ruso ortodoxo, a través del procesamiento de imágenes de terahertz en el dominio del tiempo (THz-TDI). Entre los procesamientos realizados a la imagen, se desarrolló un algoritmo para la identificación del rojo de bermellón (HgS) en la pintura, el cual se basa en el reconocimiento de la huella espectral del pigmento en 1.1 THz. Con este estudio se obtuvo

información acerca de la técnica artística aplicada por el autor, además de que la información recolectada será de gran ayuda para futuros trabajos de conservación en la obra. En general, con lo obtenido en este trabajo se abre una puerta para estudiar otros tipos de objetos multicapa como por ejemplo pinturas murales, además de investigar otros métodos para la identificación de distintos materiales que tiene huella espectral en la región de los THz.

Índice general

1. Introducción	1
1.1. La banda de los THz	2
1.2. Aplicaciones de la radiación de THz	3
1.3. Objetivo del trabajo	4
2. Espectroscopía en terahertz y patrimonio cultural	7
2.1. Espectroscopía de terahertz en el dominio del tiempo (THz-TDS)	7
2.2. Sistema THz - TDS	9
2.2.1. Generación y detección de THz por PCA	11
2.3. Imágenes de terahertz en el dominio del tiempo (THz-TDI)	12
2.4. THz-TDS en la conservación del patrimonio cultural	15
3. Análisis estatigráfico del kiosco de Guadalajara	17
3.1. Kiosco de Guadalajara	18
3.2. Muestras multicapa	19
3.3. Deconvolución y filtraje	20
3.4. Desarrollo experimental	25
3.4.1. Instrumentación	25
3.4.2. Zonas analizadas	27
3.5. Procesamiento	28

3.6. Resultados	29
3.6.1. Cariátide 2	29
3.6.2. Cariatide 3	31
4. Estudio del estado de conservación e identificación de pigmento en una pintura por medio de THz-TDI	35
4.1. Caracterización de materiales por THz-TDS	36
4.2. Identificación del bermellón	37
4.3. Pintura analizada	39
4.4. Instrumentación	40
4.5. Resultados	41
4.5.1. Imagen pico a pico	41
4.5.2. Imagen b-scan	42
4.5.3. Tiempo de vuelo	45
4.5.4. Imagen de identificación de bermellón	46
4.5.5. Segunda interfaz	51
5. Conclusiones	55
Bibliografía	61

Capítulo 1

Introducción

Así como la luz nos permite visualizar y admirar pinturas, monumentos y estructuras arquitectónicas, también nos permite establecer técnicas y métodos en nuestro esfuerzo para la comprensión y análisis de nuestro patrimonio cultural tangible a través de estudios científicos. La luz, entendida en un sentido amplio, en las diferentes frecuencias en el espectro electromagnético, pueden interactuar con materiales y objetos a través de diferentes procesos, como la absorción, esparcimiento, emisión, difracción o refracción. Esto permite visualizar detalles clave de las características químicas y físicas en los objetos y muestras de valor cultural analizadas, revelando sus secretos, encontrando rastros de su historia y su creación o coadyuvando a asegurar su camino hacia un futuro. La relevancia en este tipo de investigación es que se procura la aplicación del criterio de mínima intervención en los bienes culturales, al poderse realizar de manera no destructiva ni invasiva [1].

Los continuos avances en tecnologías de luz y fotónica han puesto a disposición un amplio conjunto de potentes herramientas ópticas y espectroscópicas que los científicos han empleado en diversas investigaciones y que ayudan a los arqueólogos, historiadores y conservadores en sus estudios

y prácticas [2]. En este sentido, la espectroscopía en el dominio del tiempo a la frecuencia de terahertz es una técnica relativamente nueva y se ha abierto camino en la ciencia de la conservación, demostrando continuamente su potencial en este campo.

1.1. La banda de los THz

La radiación de terahertz (THz) es la radiación electromagnética cuyas frecuencias se encuentran entre la región de las microondas y el infrarrojo del espectro tal como se muestra en la Fig. 1.1. No hay un rango específico de frecuencias en el que se defina la banda de los THz, pero la mayoría de las veces se refiere a las frecuencias en el rango de 0.3 THz - 10 THz (10 cm^{-1} a 300 cm^{-1} , 1 mm a $30\text{ }\mu\text{m}$, o 1 meV a 41 meV) [1]. Esta región, que se encuentra entre los límites de la electrónica y la óptica, era inaccesible hasta hace unas décadas debido principalmente a las dificultades técnicas involucradas en la fabricación de fuentes y detectores. Por el lado de la electrónica (bajas frecuencias), la potencia de los osciladores disminuye con el aumento de la frecuencia. Por el lado de la óptica (altas frecuencias), la baja energía de la radiación de THz ($1\text{ THz} = 6.1\text{ meV}$) crea enormes dificultades en el procesamiento de información debido al enorme ruido térmico (27 meV) [3]. Fue a través del desarrollo de la optoelectrónica ultrarrápida, que a mediados del 1980 se demostró que las antenas fotoconductoras utilizadas como emisores y detectores tienen espectros de frecuencias que se extienden desde $\sim 100\text{ GHz}$ a más de 1 THz. Esta técnica experimental comenzó a ser descrita como “espectroscopía en el dominio del tiempo” o THz-TDS por sus siglas en inglés.

Hay muchas razones por las que el rango de los terahertz es de interés científico. Muchos materiales orgánicos, como el plástico, el papel y el cartón son transparentes en el rango de los terahertz. Los metales, que se reflejan bien en el visible, se reflejan aún mejor a estas frecuencias. Mu-

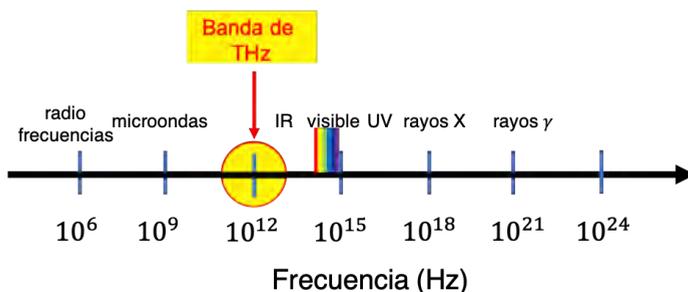


Figura 1.1: Espectro electromagnético. La banda de los THz está en el rango infrarrojo lejano.

chas moléculas exhiben una fuerte absorción y dispersión a frecuencias de terahertz debido a transiciones rotacionales y vibratorias dipolares. Estas transiciones son específicas de cada molécula, por lo que permite el registro de huellas espectrales en este rango de frecuencias. Además, al ser una radiación no ionizante, las técnicas utilizadas con terahertz puede considerarse seguras tanto para las muestras como para los operadores [4].

1.2. Aplicaciones de la radiación de THz

Desde los primeros trabajo en THz-TDS, esta técnica se ha utilizado ampliamente para estudiar la respuesta THz de materiales y dispositivos con aplicaciones en los campos de la física, química, biología, medicina, etc. A continuación se enlistarán algunas aplicaciones que se han implementado en diferentes campos.

- Seguridad. En posible la identificación de explosivos y drogas a través de análisis espectrales y de armas por medio de imágenes de THz [5, 6].
- Industria. Se pueden realizar pruebas de control de calidad de manera no destructiva en la industria farmacéutica en la producción

de medicamentos [7], polímeros [8], curtido de piel [9]. En la industria automotriz se pueden identificar imperfecciones en las capas de pinturas por medio de imágenes de THz [10].

- Biomedicina. THz al ser una radiación no ionizante, es apta para realizar pruebas en tejidos biológico. Se han hecho estudio en la detección de células cancerígenas [11], de pie diabético [12] y caries dentales [13]. También se ha estudiado el nivel de hidratación de plantas *in-vivo* [14].
- Conservación del patrimonio cultural. Se han podido analizar la estructura interna de diferentes tipos de pinturas [15, 16], incluso de momias [17]. Además, se ha trabajado en la identificación de materiales artísticos [18]

1.3. Objetivo del trabajo

En el presente trabajo se mostrará el potencial de la espectroscopía de terahertz en el dominio del tiempo (THz-TDS) y de formación de imágenes en el campo de conservación de patrimonio cultural a través del procesamiento de señales registradas. El objetivo general de esta tesis es implementar algoritmos de identificación de capas en un inmueble por medio de deconvoluciones y filtraje en el dominio de las frecuencias, así como en la identificación de un pigmento en una pintura basándonos en el reconocimiento su huella espectral en la región de los THz.

De manera más específica, la primera parte de este trabajo está enfocado a conocer el estado de conservación del kiosco de la Plaza de Armas, en la ciudad de Guadalajara, Jalisco, a través de un algoritmo de deconvolución y filtraje en el dominio de las frecuencias. Con la información obtenida se espera contribuir a futuros trabajos de conservación. El registro de estos datos se llevaron a cabo en el sitio, en un ambiente no controlado, donde

los factores de humedad y temperatura en el ambiente impusieron nuevos retos para la realización de estas mediciones.

En la segunda parte del proyecto se estudiará una pintura de manufactura rusa titulada “*Our lady of Kazan*”, con el propósito de conocer las técnicas artísticas de elaboración e identificar materiales presentes en la obra a través del procesamiento de la imagen terahertz de la pintura. Se sabe que ciertas sustancias tienen una huella espectral en la región de los THz, como lo es el rojo de bermellón (HgS), pigmento presente en la obra. Es por ello que se busca implementar un algoritmo para la identificación de este material, el cual tiene un pico de absorción centrado en 1.1 THz. Esta parte del proyecto fue realizado en colaboración con Corinna Koch-Dandolo, y Emanuel d’Angelo quienes realizaron las mediciones.

De manera general, la contribución principal en esta tesis se refiere al procesamiento de las señales registradas. Es necesario mencionar que ambos estudios se realizaron en colaboración con dos instituciones. En el caso del kiosco, la Escuela de Conservación y Restauración de Occidente (ECRO) estuvo encargada de evaluar el estado de conservación del kiosco, por lo que se nos invitó a participar en el estudio. En el caso del icono ruso, la Universidad de California realizó un estudio completo a la obra, por lo que fuimos contactados por ellos para colaborar realizando una imagen THz de la pintura.

Capítulo 2

Espectroscopía en terahertz y patrimonio cultural

Gracias al surgimiento de los láseres ultrarrápidos y el desarrollo de la tecnología de semiconductores, en 1984 veía la luz la primer antena fotoconductiva capaz de generar radiación en la frecuencia de THz [19]. Esto conllevó al desarrollo de una técnica espectroscópica diferente a las ya conocidas, la cual ahora es llamada espectroscopía en terahertz en el dominio del tiempo o THz-TDS. En este capítulo se explicará la generación y detección de radiación de THz en una sistema THz-TDS, la formación de imagen a la frecuencia en THz y un sus aplicaciones en la conservación del patrimonio cultural.

2.1. Espectroscopía de terahertz en el dominio del tiempo (THz-TDS)

A diferencia de otras técnicas espectroscópicas en las que se realizan mediciones de la intensidad en función de la frecuencia o longitud de onda, THz-TDS se basa en el registro del campo eléctrico transmitido, o reflejado,

a través de una muestra como función del tiempo. De esta manera, por medio de la fase y amplitud de la forma de onda registrada se pueden conocer los parámetros ópticos de la muestra analizada.

Para realizar estudios espectroscópicos con esta técnica, el campo eléctrico es registrado como función del tiempo utilizando un espectrómetro en el dominio del tiempo. Un campo eléctrico de referencia $E_{\text{ref}}(t)$ es registrado en ausencia de la muestra. Posteriormente, la muestra es colocada y se registra el campo eléctrico transmitido $E_{\text{sam}}(t)$.

Por medio de la transformada de Fourier, se obtiene la amplitud espectral y la fase en función de la frecuencia de los campos eléctricos registrados, $E_{\text{ref}}(t)$ y $E_{\text{sam}}(t)$, siendo $\tilde{E}_{\text{ref}}(\omega) = \xi_{\text{ref}}(\omega)e^{i\phi_{\text{ref}}(\omega)}$ y $\tilde{E}_{\text{sam}}(\omega) = \xi_{\text{sam}}(\omega)e^{i\phi_{\text{sam}}(\omega)}$ sus respectivas transformadas de Fourier. La transmisión a través de la muestra \tilde{T} es [20]

$$\tilde{T}(\omega) = \frac{\tilde{E}_{\text{sam}}(\omega)}{\tilde{E}_{\text{ref}}(\omega)} = \frac{\xi_{\text{sam}}(\omega)}{\xi_{\text{ref}}(\omega)} e^{i(\phi_{\text{sam}}(\omega) - \phi_{\text{ref}}(\omega))}. \quad (2.1)$$

La transmisión también puede ser escrita en términos del índice de refracción complejo de la muestra $\tilde{n} = n + i\kappa$ y los coeficientes de transmisión de Fresnel $t_{12} = 2/(\tilde{n} + 1)$ y $t_{21} = 2\tilde{n}/(\tilde{n} + 1)$ como

$$\tilde{T} = t_{12}(\omega)t_{21}(\omega)e^{i\frac{\omega d}{c}(\tilde{n}(\omega)-1)}\text{FP}(\omega), \quad (2.2)$$

donde d es el grosor de la muestra y $\text{FP}(\omega)$ el término Fabry-Perot que incluye las reflexiones internas múltiples del pulso de THz en la muestra dado por

$$\text{FP}(\omega) = \sum_{k=0}^{\infty} \left[-\frac{(\tilde{n}(\omega) - 1)^2}{(\tilde{n}(\omega) + 1)^2} e^{i\frac{2\tilde{n}(\omega)\omega d}{c}} \right]^k. \quad (2.3)$$

El término de Fabry-Perot, $\text{FP}(\omega)$ puede aproximarse por 1 cuando evitamos las de reflexiones internas en la ventana temporal de los datos registrados. De esta manera, combinando las Ecs. 2.1 y 2.2 podemos obtener el

índice de refracción complejo, $\tilde{n}(\omega) = n(\omega) + i\kappa(\omega)$, donde

$$\begin{aligned} n(\omega) &= 1 + \frac{c(\phi_{\text{sam}}(\omega) - \phi_{\text{ref}}(\omega))}{\omega d}, \\ \kappa(\omega) &= -\frac{c}{2\omega d} \ln \left[\frac{1}{t_{12}(\omega)t_{21}(\omega)} \frac{\xi_{\text{sam}}(\omega)}{\xi_{\text{ref}}(\omega)} \right], \end{aligned} \quad (2.4)$$

esta expresión es válida para muestras “gruesas”, donde por gruesas entendemos que los ecos producidos por el término de Fabry-Perot están fuera del dominio temporal o bien que están suficientemente separadas para poder ser eliminadas por medio de recorte de la señal en un intervalo alrededor de la señal principal. En resumen, tanto como $n(\omega)$ como $\kappa(\omega)$ se pueden determinar a partir de los datos experimentales, $E_{\text{ref}}(\omega)$ y $E_{\text{sam}}(\omega)$ a través de sus transformadas de Fourier.

2.2. Sistema THz - TDS

Los sistemas en los que se realiza THz-TDS se basan en láseres que emiten pulsos con duración de 10 a 100 fs, aproximadamente [21]. Estos láseres generan pulsos periódicos altamente energéticos a través de la técnica de amarre de modos. Dentro de la cavidad láser existen m modos simultáneamente. Si los modos de la cavidad mantienen una relación bien definida, en el dominio del tiempo todas las ondas de diferentes frecuencias se sumarán de manera constructiva en un punto, dando como resultado un pulso de luz intenso y corto [22]. Esto se muestra en la Fig. 2.1.

Para que esto se pueda realizar, es necesario un láser con una banda de emisión ancha. El medio activo más utilizado es el Ti:Zafiro, ya que tiene un ancho de banda de emisión de 650 nm hasta 1,100 nm [23]. En cuando a la generación/detección de radiación THz, los dos métodos más utilizados es por antenas fotoconductoras (PCA por sus siglas en inglés) y rectificación óptica [24]. En nuestro caso, el método utilizado fue por PCA. En la Fig.

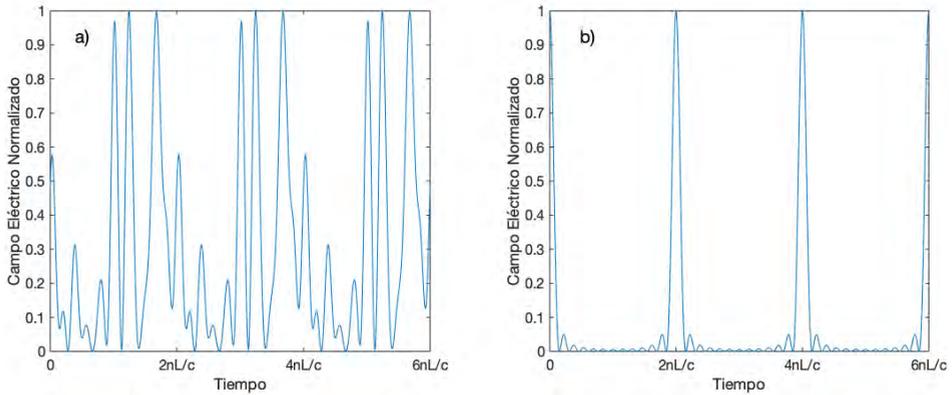


Figura 2.1: Proceso de molde-locking. La frecuencias de repetición de cada pulso es $2nL/c$ donde n es el índice de refracción de la cavidad, L la longitud de la cavidad y c la velocidad de la luz. a) Modos con relación de fase aleatoria. b) Modos con relación de fase definida.

2.2 se muestra un esquema general del sistema THz-TDS utilizado en este trabajo.

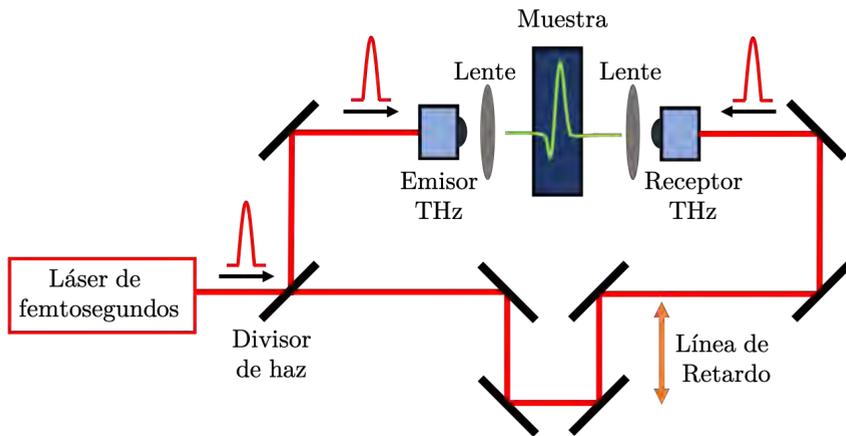


Figura 2.2: Sistema THz-TDS en una geometría en transmisión.

Un pulso infrarrojo (cercano) de femtosegundos es dividido por un divisor de haz. Una de las partes, a la que nos referimos como "bombeo", va dirigido al emisor de THz con el propósito de generar la radiación THz. el pulso THz es enfocado en la muestra utilizando un par de lentes HDPE, para finalmente incidir en el detector. Mientras tanto, la otra parte del pulso de femtosegundo, la cual llamaremos "prueba" pasa a través de una línea de retardo variable, antes de llegar al receptor THz [25]. Dos elementos cruciales del esquema anterior son el emisor y el receptor. A continuación se describirán los procesos que tienen lugar en cada uno de ellos.

2.2.1. Generación y detección de THz por PCA

El concepto de la generación de un pulso de radiación de THz se muestra en la Fig. 2.3. La PCA consiste en dos electrodos metálicos depositados en un sustrato semiconductor, separados por un gap de unas cuantas micras, conectados a una diferencia de potencial. El pulso óptico incide en el gap de la antena, se propaga en el semiconductor y comienza una generación de pares electrón-hueco dentro del semiconductor. Los pares electrón-hueco generados son acelerados hacia los electrodos debido a la diferencia de potencial, lo cual produce una fotocorriente transitoria para finalmente generar un pulso electromagnético cuyas frecuencias caen a la región de los terahertz. La radiación THz se propaga a lo largo del eje óptico del haz de bombeo, hacia el sustrato semiconductor, colimada por la lente y propagada al espacio libre [26].

Para la detección del pulso THz emitido, otra PCA es utilizada como receptor. A diferencia del emisor, el PCA receptor no está conectada a una diferencia de potencial. Cuando el pulso óptico llega al gap en la antena, se generan pares electrón hueco. Estos portadores libres ahora son acelerados por el pulso THz antes de recombinarse en el semiconductor, generando una fotocorriente la cual es proporcional a la amplitud del haz THz y es medida con un amperímetro. Debido a que el pulso THz es temporalmente

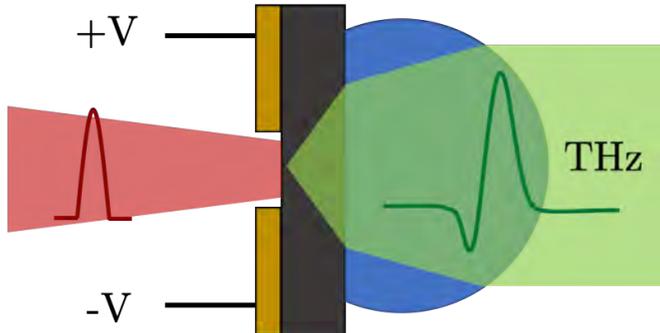


Figura 2.3: Antena fotoconductiva (PCA). Cuando el pulso óptico incide en el sustrato semiconductor, se crean portadores libres. La diferencia de potencial aplicado a los electrodos acelera los portadores de carga emitiendo radiación THz. La lente hiperemisférica colima la radiación THz para ser propagada al espacio libre.

casí 100 veces más largo que el pulso óptico, la línea de retardo permite variar el tiempo de llegada del pulso óptico, registrando la fotocorriente en ese instante, para así medir el perfil temporal completo del pulso THz. El diagrama del proceso de detección se muestra en la Fig. 2.4.

2.3. Imágenes de terahertz en el dominio del tiempo (THz-TDI)

Las imágenes en terahertz en el dominio del tiempo o THz-TDI es una técnica capaz de proporcionar un conjunto de datos en 3D a partir de los cuales se puede derivar perfiles de profundidad e imágenes de secciones transversales de un objeto [27]. Aún cuando se mostró un sistema THz con una geometría en transmisión (Fíg. 2.2), este puede ser modificado para realizar un análisis en reflexión colocando el emisor y receptor del lado de la muestra tal como se muestra en la Fig. 2.5.

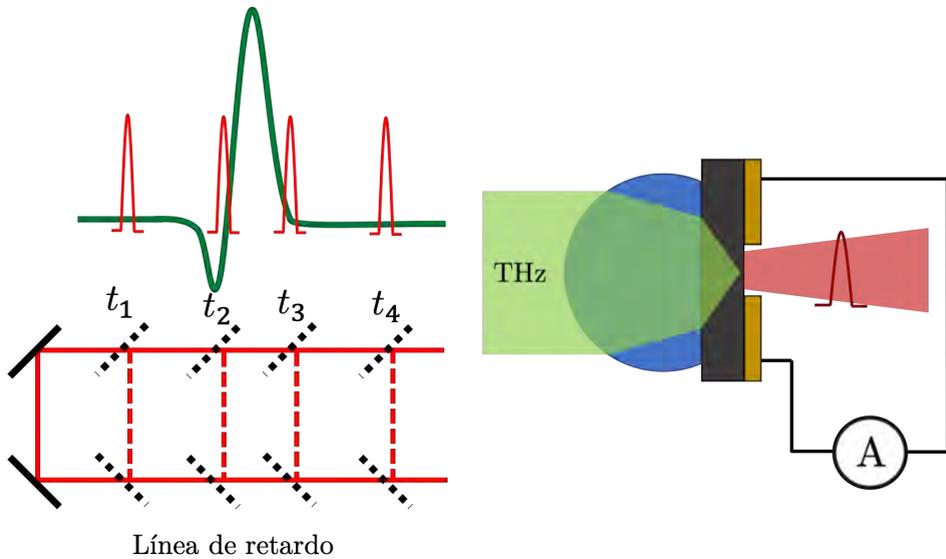


Figura 2.4: Proceso de detección. El pulso óptico incide en el gap entre los electrodos generando portadores libres, los cuales son acelerados por el pulso THz. la fotocorriente generada depende de la magnitud del campo THz en la intersección con el pulso óptico el cual varía debido a la línea de retardo.

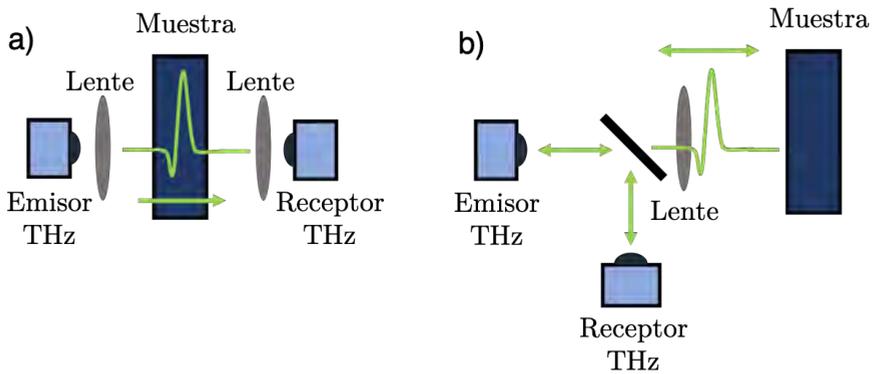


Figura 2.5: Pa) Geometría en transmisión. b) Geometría en reflexión

Además, si una de estas configuraciones se monta sobre una plataforma móvil que nos permita realizar movimientos discretos en un plano paralelo a la muestra, seremos capaces de escanear la muestra formando una imagen de $m \times n$ pixeles, con un pulso en el dominio del tiempo registrado en cada coordenada espacial. Esto se ilustra en la Fig. 2.6 a).

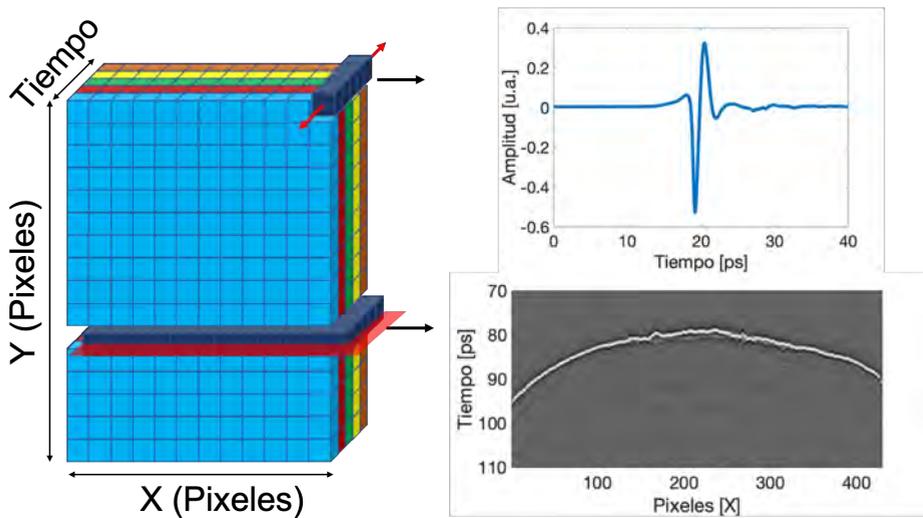


Figura 2.6: a) Conjunto de datos registrados en una imagen THz a partir de pulsos en el dominio del tiempo. b) Corte transversal de la muestra

De esta manera podemos extraer diferente información del conjunto de datos, según sea el caso. Por ejemplo, en una geometría en reflexión, el pulso THz reflejado se analiza para detectar reflexiones que se originan en las diversas interfaces presentes entre las capas de la muestra, por lo que se pueden analizar la estratigrafía en cortes transversales de la muestra, como se ilustra en la Fig. 2.6 b).

En general, las imágenes de THz pueden ser mostradas utilizando diferentes parámetros. Utilizando los datos del dominio del tiempo, las imágenes

nes pueden reconstruirse a partir de los datos medidos utilizando el retraso del pulso con respecto a un pulso de referencia (conocido como tiempo de vuelo). Las imágenes 2D se pueden mostrar utilizando distintos parámetros de la forma temporal del pulso $E(t)$, como el valor máximo del campo eléctrico, el mínimo o la diferencia entre el máximo y el mínimo. En el dominio de la frecuencia, la amplitud espectral $E(\omega)$ a una frecuencia específica ω o en un rango de frecuencia ofrece la posibilidad de identificar materiales con características especiales de absorción espectral [28].

2.4. THz-TDS en la conservación del patrimonio cultural

Cuando hablamos de conservación nos referimos al conjunto de operaciones interdisciplinarias que tienen por objetivo evitar el deterioro del patrimonio cultura tangible [29] a través diferentes tecnologías. Algunos de los estudios que se realizan en este campo, como la identificación de materiales, involucran la toma de muestras directamente de los objetos bajo estudio. Con el propósito de preservar su estructura original, el número de muestra tomadas del objeto debe limitarse lo más que se pueda o incluso evitarse [30]. Debido a esto, es preferible realizar estudios de manera no dañina y no invasiva.

Existen diferentes técnicas que permiten realizar análisis de manera no invasiva como por ejemplo fluorescencia ultravioleta (UV) y de rayos X (XRF) [31, 32], tomografía computacional de rayos X [33] y fotografía visible e infrarroja [34], brindando diferente información según sea caso y complementándose entre ellas.

La primera aparición de la tecnología de THz en el campo de la conservación del patrimonio cultural fue en 1998, cuando se demostró la capacidad de datar objetos de madera por medio de esta tecnología [35]. A partir de entonces, sus aplicaciones en este campo han ido aumentando. La razón de

ello son sus distintivas características que lo convierten en un herramienta idónea para realizar pruebas no invasivas.

La radiación de THz es capaz de penetrar objetos como madera, papel, plástico o tela, muy conveniente en el análisis de objetos como pinturas, murales y vasijas. Debido a que la radiación es fuertemente reflejada por metales, la convierte en una herramienta para la identificación de láminas o pinturas metálicas en imágenes de THz [36]. Por otra parte, la radiación THz es no ionizante, por lo que no supone un riesgo para la muestra bajo estudio ni para el usuario, en contraparte con las técnicas que utilizan rayos X, donde debido a las altas energías de los fotones pueden degradar la muestra [37].

En los últimos años, las investigaciones enfocadas en la conservación del patrimonio cultural han convertido a THz-TD en una técnica bien conocida junto a las técnicas no invasivas antes mencionadas. THz-TDS junto con el análisis de imágenes en 2D y 3D a estas frecuencias se han utilizado en distintas investigaciones, desde la caracterización de materiales artísticos [38], análisis estatigráficos en distintos tipos de pinturas [39, 40, 41], así como en el estudio de objetos como piedras [42], vacijas [43, 44], papiros [45], murales [46] e incluso momias [47, 48], demostrando así su gran potencial en este campo.

Capítulo 3

Análisis estatigráfico del kiosco de Guadalajara

Como se ha mencionado, una de las aplicaciones de THz-TDS es el análisis estatigráfico a través del monitoreo de los ecos reflejados desde las distintas interfaces de un objeto con múltiples capas. Los ecos temporales reflejados que se registran están asociados con los coeficientes de Fresnel entre las distintas interfaces que componen la muestra. La caracterización exitosa de cualquier estructura multicapa se basa en la extracción precisa de la ubicación temporal de cada uno de los ecos, lo cual depende de distintos factores. Si estas capas son ópticamente gruesas (en comparación con las longitudes de onda dentro del espectro de THz) y el contraste de índices de refracción entre capas es suficiente, se puede realizar un análisis estatigráfico. Sin embargo, en la práctica, los ecos suelen traslaparse parcial o totalmente, por lo que se recurre a realizar una deconvolución con el objetivo de resolver el traslape de los ecos. En este capítulo se mostrará el análisis estatigráfico por THz-TDS por medio de deconvoluciones y filtraje de los datos registrados del kiosco de Guadalajara.

3.1. Kiosco de Guadalajara

El kiosco se encuentra localizado en la Plaza de Armas en la ciudad de Guadalajara, Jalisco, México. Su instalación se remonta al año 1909, cuando, por motivo de la celebración del centenario de la independencia, se realizó una completa remodelación de la Plaza de Armas. El nuevo kiosco, el cual sustituyó al kiosco original construido entre 1887 y 1889, fue encargado a la fundidora francesa Val D'Osne por la comunidad francesa de Guadalajara.



Figura 3.1: Kiosco de Guadalajara, 2018

El Kiosco, de planta octagonal, está levantado sobre una base de cantera. En cada una de las esquinas se encuentra una columna en forma de cariátide, cuatro de ellas portan un arpa, mientras que las otras cuatro portan panderos. Además de estar decorado con una gran linterna en la parte superior de la cúpula. Debido a distintos trabajos de remodelación, se le han aplicado recubrimientos protectores en su superficie con el propósito

de evitar la corrosión del metal En la Fig. 3.1 se muestra una fotografía actual del Kiosco.

Fue en 1947 cuando el gobernador de Jalisco anunció un programa de obras públicas para la modernización del centro de la ciudad de Gualajara. Debido a esto en 1954, como parte de estos trabajos de remodelación, el kiosco recibió uno de los trabajos de conservación más importantes. La cúpula fue desmontada y se aplicaron capas de pintura sobre la estructura. Se han realizado varios arreglos y retoques al kiosco a lo largo de los años, hasta 2018, cuando el kiosco se sometió a una restauración completa [49].

3.2. Muestras multicapa

Cuando analizamos objetos cuya estructura interna está compuesta por múltiples capas, la señal THz reflejada puede analizarse a partir de las reflexiones originadas desde sus distintas interfaces. La amplitud de estas reflexiones dependen de los índices de refracción en cada interfaz como

$$r_{i,i+1} = \frac{n_i - n_{i+1}}{n_i + n_{i+1}}. \quad (3.1)$$

Esto ocurre cuando hay un cambio de material en la estructura interna de la muestra, lo que da como resultado ecos del haz incidente específicamente cuando se utiliza un haz pulsado. De esta manera, el espacio temporal entre las reflexiones es proporcional al grosor de las capas [34]. Exactamente, el grosor de una capa puede ser calculado por

$$d_i = \frac{c\Delta t_i}{2n_i}, \quad (3.2)$$

donde c es la velocidad de la luz, Δt_i el tiempo entre los ecos registrados y n_i el índice de refracción del material correspondiente. El factor de 2 se incluye en un arreglo experimental en reflexión. En otras palabras, la escala de tiempo proporciona información de la profundidad penetrada de

la señal reflejada, tal como se muestra en la Fig. 3.2.

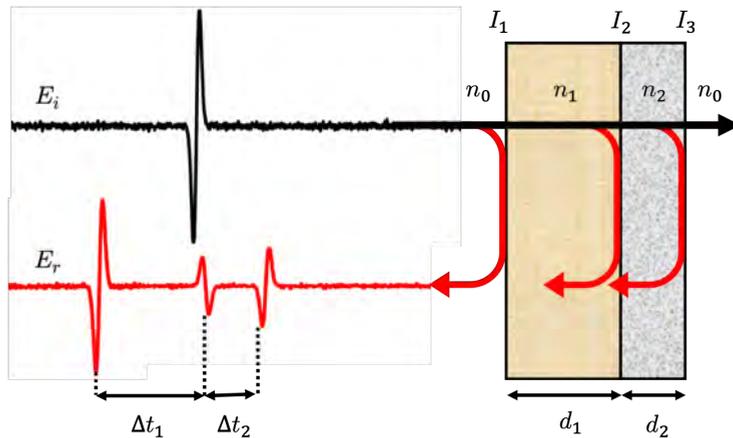


Figura 3.2: Señal THz reflejada por una muestra de 2 capas con grosores d_1 y d_2 . E_i es la señal incidente y E_r es la señal reflejada. En cada una de las interfaces I_i se producirán ecos ocasionado por los cambios en índices de refracción. Δt_1 y Δt_2 indican el espacio temporal entre el primer/segundo y segundo/tercer pulso reflejado.

3.3. Deconvolución y filtraje

Una deconvolución es una técnica matemática la cual, teóricamente, nos permite la reconstrucción de señales reflejadas de materiales multicapa para recrear la estructura interna de la muestra bajo estudio [50]. Matemáticamente, la señal reflejada $E_r(t)$ es la convolución de la señal incidente de THz $E_i(t)$ con la función de respuesta impulsiva $h(t)$, la cual está relacionada con la estructura y propiedades de la muestra

$$E_r(t) = E_i(t) \otimes h(t). \quad (3.3)$$

La deconvolución nos permite recuperar la función de respuesta impulsiva $h(t)$ aplicando la transformada de Fourier inversa basada en el teorema de la convolución. De esta manera

$$h(t) = \mathcal{F}^{-1} \left\{ \frac{\mathcal{F}(E_r(t))}{\mathcal{F}(E_i(t))} \right\}, \quad (3.4)$$

donde \mathcal{F} es la transformada de Fourier y \mathcal{F}^{-1} es la transformada de Fourier inversa. Con frecuencia, la aplicación directa de la Ec. 3.4 no es suficiente para lograr una deconvolución que nos provea de la información que buscamos debido a que habrá una división entre números pequeños produciendo valores anormales, especialmente en las altas frecuencias, lo que en el dominio del tiempo genera grandes oscilaciones [51]. Esto claramente se ve en la Fig. 3.3.

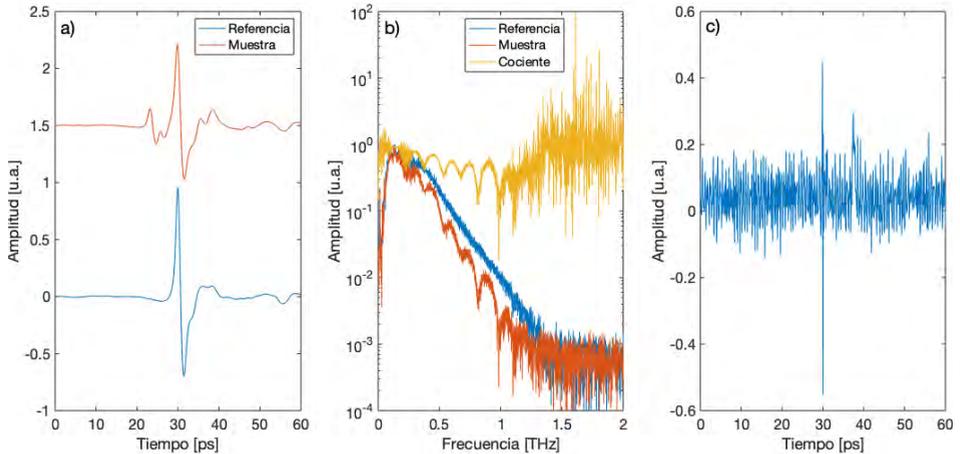


Figura 3.3: Proceso de deconvolución. a) Formas de onda, referencia y la muestra. b) Transformadas de Fourier de la referencia y muestra y su cociente c) Forma de onda deconvolucionada.

En la Fig. 3.3 a) se observa la forma de onda en reflexión correspondiente a dos trozos de papel en contacto y adheridos a una placa metálica, así como la referencia registrada con ayuda de un reflector metálico. En la Fig. 3.3 b) se muestran sus transformadas de Fourier y en amarillo el cociente $\tilde{E}_r(\omega)/\tilde{E}_i(\omega)$. Podemos ver que a partir de ~ 1 THz este cociente genera valores anormales, lo que provoca oscilaciones en el dominio del tiempo tal como se muestra en la en la Fig. 3.3 c). Debido a esto, adicionalmente se puede aplicar una función de filtrado $f(\omega)$ en el dominio de las frecuencias para suprimir el ruido de alta frecuencia. De esta manera, la Ec. 3.4 se puede escribir como

$$h(t) = \mathcal{F}^{-1} \left\{ f(\omega) \times \frac{\mathcal{F}(E_r(t))}{\mathcal{F}(E_i(t))} \right\}. \quad (3.5)$$

Entre las funciones de filtrado $f(\omega)$ que pueden elegirse están el filtro doble Gaussiano, el filtro Wiener y el filtro von Hann [52, 53]. En este trabajo se propone una doble función de error como función de filtrado, la cual se basa en la función de error definida como

$$\text{erf}(\omega; \omega_0, \sigma) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\omega} e^{-\frac{(t-\omega_0)^2}{\sigma^2}} dt, \quad (3.6)$$

donde ω es frecuencia, ω_0 es la posición central de la función y σ es la desviación estándar. El filtro doble función de error, como su nombre lo indica, utiliza dos funciones de error con distintos valores de ω_0 y σ , quedando definida como

$$\text{doubleerf}(\omega; \omega_1, \sigma_1, \omega_2, \sigma_2) = \text{erf}(\omega; \omega_1, \sigma_1) \times \text{erf}(-\omega; \omega_2, \sigma_2). \quad (3.7)$$

En la Fig. 3.4 se muestran dos ejemplos de la función de filtrado para distintos valores σ y ω .

La mayor ventaja de utilizar este filtro en nuestro procesamiento es que nos permite escoger las frecuencias de corte y la desviación estándar de ambos lados del filtro. De esta forma, la Ec. 3.5 queda expresada como

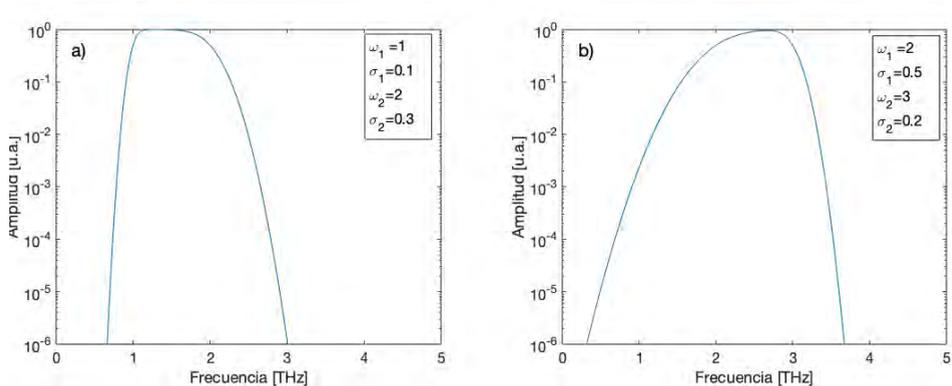


Figura 3.4: Ejemplos de la función de filtrado doubleerf para distintos valores de σ y ω .

$$h(t) = \mathcal{F}^{-1} \left\{ \text{doubleerf}(\omega; \omega_1, \sigma_1, \omega_2, \sigma_2) \times \frac{\mathcal{F}(E_r(t))}{\mathcal{F}(E_i(t))} \right\}. \quad (3.8)$$

Con el propósito de mostrar el resultado que podemos obtener por medio de la Ec. 3.8, analizamos la misma señal de la Fig. 3.3, originada por dos trozos de papel de diferentes grosores, adheridos a una placa metálica. Las interfaces en esta muestra fueron *aire/papel 1*, *papel 1/ papel 2* y *papel 2/metal*. El grosor del papel 1 y 2, medido con un vernier digital, fue de $\Delta x_1 = 223 \mu\text{m}$ y $\Delta x_2 = 420 \mu\text{m}$ respectivamente. En Figura 3.5 se muestra el proceso de deconvolución con el filtrado en el dominio de la frecuencia.

La Fig. 3.5 a) muestra la forma de onda de la referencia y de la muestra en el dominio del tiempo tal como se midieron utilizando nuestro sistema TDS. El filtro doble función de error utilizado, así como las transformadas de Fourier de la muestra y referencia se muestran en la Fig. 3.5 b). Los parámetros utilizados en este filtro fueron $\omega_1 = 0.15$, $\omega_2 = 0.60$, $\sigma_1 = 0.06$ y $\sigma_2 = 0.25$. La señal deconvolucionada se muestra en la Fig. 3.5 c). Los picos, marcados con puntos, corresponden a las diversas interfaces presentes en la muestra. En este caso, el punto rojo corresponde a la interfaz *aire/papel 1*, el

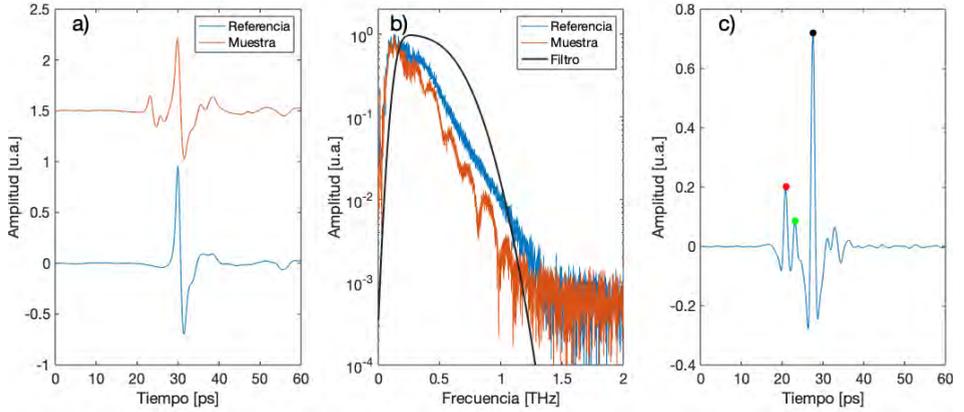


Figura 3.5: Proceso de deconvolución. a) Formas de onda, referencia y la muestra. b) Filtro y transformadas de Fourier de la referencia y muestra. c) Forma de onda deconvolucionada.

punto verde a la interfaz *papel 1/papel 2* y el punto negro a la interfaz *papel 2/metal*. Suponiendo un índice de refracción de 1.5 para ambos trozos de papel y utilizando la Ec. 3.2, obtenemos un grosor correspondiente al papel 1 de $\Delta x_1 = 220 \pm 65 \mu\text{m}$, mientras que para el papel 2 fue de $\Delta x_2 = 440 \pm 65 \mu\text{m}$, valores muy aproximados a los medidos con el vernier, los cuales fueron $\Delta x_1 = 223 \mu\text{m}$ y $\Delta x_2 = 420 \mu\text{m}$. Los valores $\pm 65 \mu\text{m}$ corresponden a la mitad del grosor de un sólo pico, siendo esta la mayor resolución obtenida.

Como podemos ver, con el resultado obtenido por medio de la Ec. 3.8 fue posible identificar las interfaces presentes en la muestra, a diferencia del resultado obtenido con la Ec. 3.4. En la Fig. 3.6 se pueden observar las mismas formas de onda deconvolucionadas con y sin el filtraje.

Es importante mencionar que este ejemplo fue relativamente sencillo de analizar ya que los trozos de papel fueron lo suficientemente gruesos como para ser detectadas individualmente con el ancho de banda de nuestro

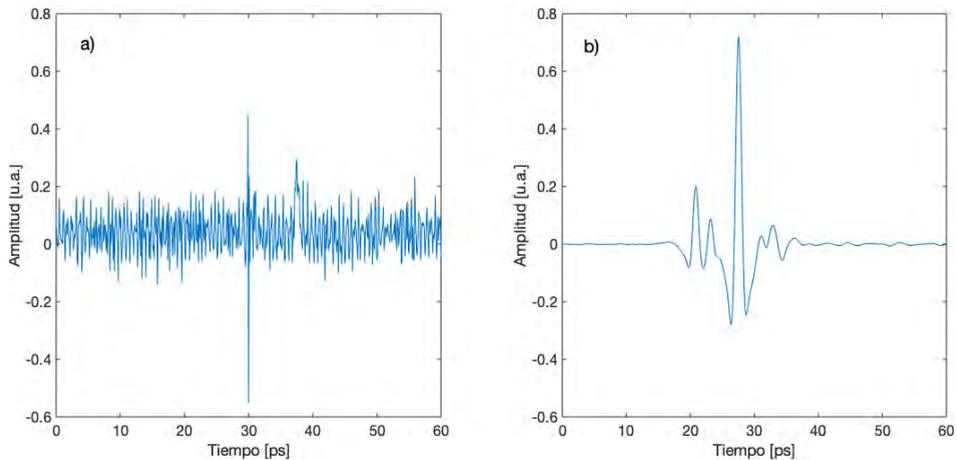


Figura 3.6: a) Resultado obtenido sin filtraje. No es posible identificar las interfaces presentes en la muestra. b) Resultado obtenido con el filtraje

sistema. Con respecto a los parámetros del filtro, estos fueron seleccionados después de haber variado cada uno de ellos hasta obtener el mejor resultado, de manera que la elección de los parámetros del filtro dependen de cada una de las muestras que se vayan a estudiar.

3.4. Desarrollo experimental

3.4.1. Instrumentación

En este estudio se utilizó una sistema API Teragauge TDS equipado con un medidor de punto único (SPG por sus siglas en inglés). Este dispositivo permite realizar mediciones en reflexión en incidencia normal de manera portátil. En su interior se encuentran dos antenas fotoconductoras utilizadas como emisor y detector en una geometría en reflexión y un divisor de haz. Para enfocar el haz THz se utilizó una lente de polietileno de alta densidad. Un diagrama del SPG se muestra en la Fig. 3.7.

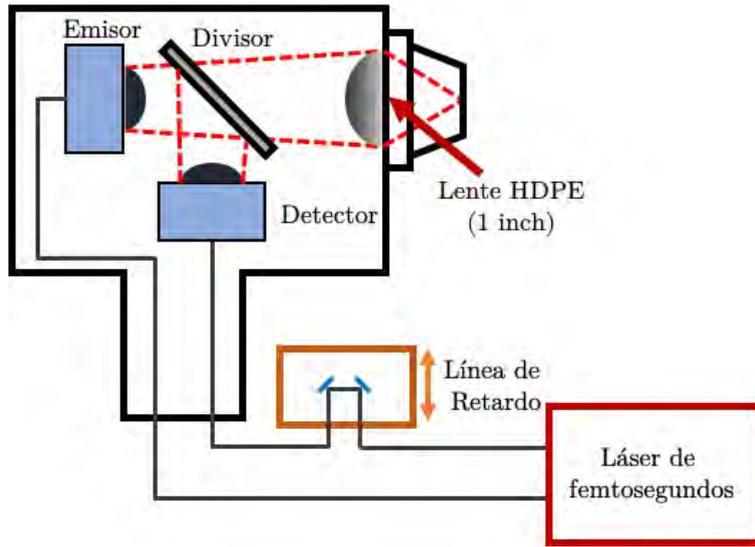


Figura 3.7: Diagrama del SPG de THz utilizado para el análisis del Kiosco

Adicionalmente, una boquilla cónica es colocada en la entrada/salida del haz THz de tal manera que la abertura más pequeña (~ 1 cm) se sitúa en el plano focal del haz. Esto permite una alineación fácil y rápida, colocando la boquilla en contacto con el punto donde se realizará la medición. Las antenas fotoconductoras en el SPG son bombeadas por pulsos ultrarrápidos los cuales son guiados a través de 5 metros de fibra desde un láser de fibra de femtosegundos pasando por una línea de retardo.

Es importante mencionar que las cariátides analizadas cuentan con una geometría compleja, sin embargo sus dimensiones son muy grandes en comparación con la abertura de la boquilla (~ 1 cm), por lo que la curvatura de las superficies analizadas es despreciable en estas mediciones. La lente utilizada tiene una distancia focal de 25.4 mm lo cual produce un punto focal limitado por difracción (~ 1 mm a 300 GHz). Todas las mediciones fueron

tomadas promediando 10,000 formas de ondas en un periodo de 10 s, lo que resultó en un pulso con un ancho de banda de ~ 1 THz con un rango dinámico de 2000 a 1, aproximadamente .

3.4.2. Zonas analizadas

Tres diferentes áreas en las cariátides 2 y 3 a diferentes alturas fueron seleccionadas para su análisis, tal como lo muestra la Figura 3.8. Las áreas bajo estudio en la cariátide 2 fueron el brazo derecho, el lado derecho de la falda y el panderero sostenido por la mano izquierda. En cuanto a la cariátide 3, las áreas estudiadas fueron el brazo izquierdo, el frente de la falda y la parte baja del lado derecho de la falda.

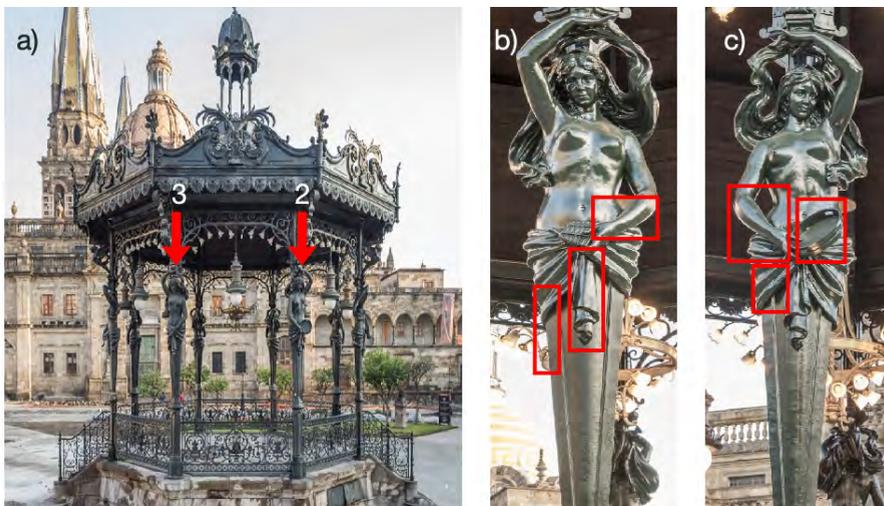


Figura 3.8: a) Cariátides 3 y 2 señaladas por las flechas rojas b) Zonas analizadas en la cariátide 3. c) Zonas analizadas en la cariátide 2

Es importante mencionar que la estructura del revestimiento en el kiosco es compleja e irregular ya que se aplicaron capas de diferentes materiales a lo largo de su historia. Además existe la posibilidad de que se haya formado óxido entre el metal y las capas de pintura por lo que su estructura

interna es complicada de determinar de forma no destructiva. Si bien sería interesante determinar la composición del revestimiento, no es tan relevante en términos de caracterización del estado de conservación por lo que bastará con analizar la existencia de delaminación en el revestimiento de la estructura.

3.5. Procesamiento

Una vez que el pulso incidente emitido por el SPG penetra la estructura multi-capa, la radiación THz se reflejará en cada interfaz formando un tren de pulsos el cual es detectado de nueva cuenta por el SPG. El procesamiento de este tren de pulsos se realizó por medio de la deconvolución y filtraje mencionado en la Ec. 3.8. La forma de onda de referencia se registró colocando un reflector metálico plano en la posición de la muestra. Los parámetros del filtro doble función de error fueron los mismos para todas las caríatides. Al igual que en el ejemplo de la deconvolución realizada en la sección 3.3, la selección de los parámetros del filtro utilizado se estableció al haber variado cada uno de los ellos hasta obtener el mejor resultado. En la Fig. 3.9 se muestra el resultado de una de las formas de ondas deconvolucionadas.

El fondo de la imagen corresponde al mapa de color correspondiente a las forma de onda deconvolucionada. A continuación se muestran las señales deconvolucionadas utilizando el procedimiento previamente mencionado. Con el propósito de generar un b-scan con los puntos analizados, estos fueron colocados en una sola imagen de acuerdo a las zonas estudiadas. Todos los procesamientos realizados en esta tesis se llevaron a cabo utilizando el software MatLab (número de licencia 40870552).

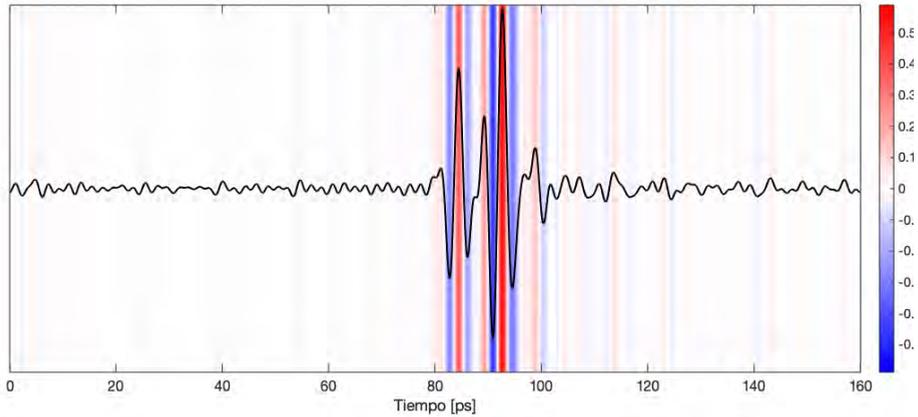


Figura 3.9: Forma de onda deconvolucionada correspondiente al punto 7 de los datos registrados del brazo de la cariátide 2.

3.6. Resultados

3.6.1. Cariátide 2

Para el análisis del brazo derecho de la cariátide 2, doce puntos fueron medidos. En la Fig. 3.10 b) se muestran las capas que están presentes en cada punto. Se puede observar que existe una estructura interna compleja. Además, las capas parecen no ser homogéneas a lo largo del brazo. Es posible observar la presencia de delaminación entre las capas de pintura en los puntos 4, 5, 6, 7, 8, 9, 11 y 12. A partir de las mediciones, fue posible determinar el grosor de los gaps de aire, los cuales fueron $480\ \mu\text{m}$, $840\ \mu\text{m}$, $945\ \mu\text{m}$, $930\ \mu\text{m}$, $1080\ \mu\text{m}$, $990\ \mu\text{m}$, $840\ \mu\text{m}$ y $885\ \mu\text{m}$.

En el caso del pandero, se registraron espectros en 10 puntos a lo largo de su borde exterior. En la Fig. 3.10 c) se muestra el resultado obtenido. El número de picos discernibles presentes en los puntos 1,2 y 9 es mayor que los presentes en cualquiera de los puntos que se analizaron en el brazo, mostrando al menos dos gaps de aire en cada pixel con un espesor de $885\ \mu\text{m}$

/600 μm , 900 μm /660 μm y 930 μm /690 μm respectivamente. Esto indica la presencia de múltiples delaminaciones relacionadas con gaps de aire.

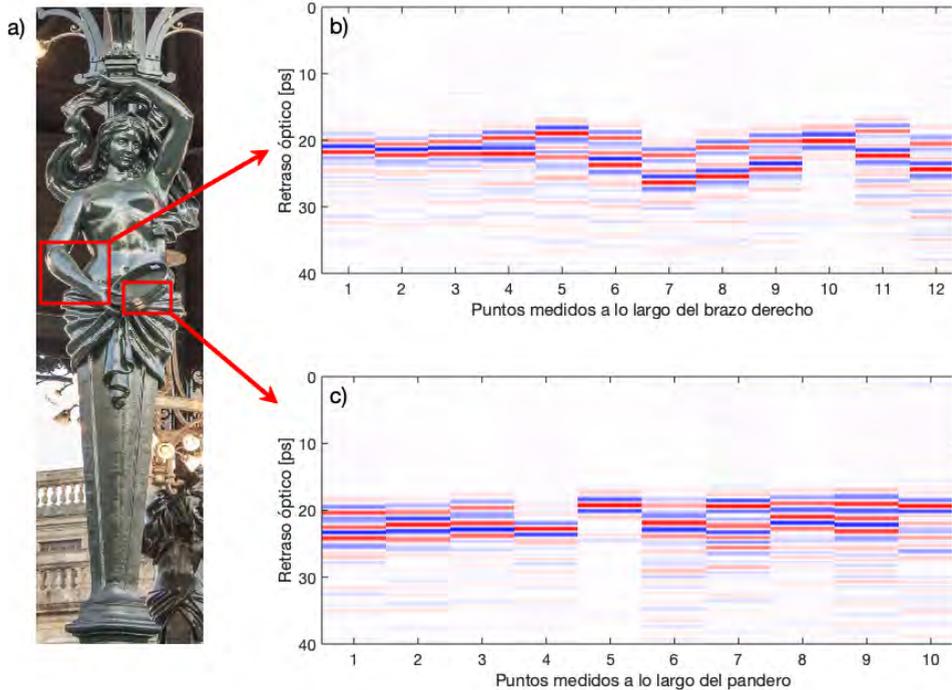


Figura 3.10: Resultados obtenidos en el brazo derecho y el pandero de la cariátide 2. a) Zonas analizadas. b) Señal deconvolucionada correspondiente al brazo derecho. c) Señal deconvolucionada correspondiente al pandero

También se tomaron espectros de las faldas de ambas cariátides. La zona analizada en la cariátide 3 se muestra en la Fig. 3.11 a), donde sólo fue analizado un punto, mientras que la zona analizada en la cariátide 2 se muestra en la Fig. 3.11 c), donde fueron analizados 3 puntos. En la Fig. 3.11 b) se muestra el resultado obtenido. Se puede observar que existe delaminación en el punto 1, con un gap de aire de 420 μm . Además, se

puede observar claramente otro gap de aproximadamente $1110 \mu\text{m}$ en el punto 2 y $1185 \mu\text{m}$ en el punto 4 en la falda de la cariátide 2.

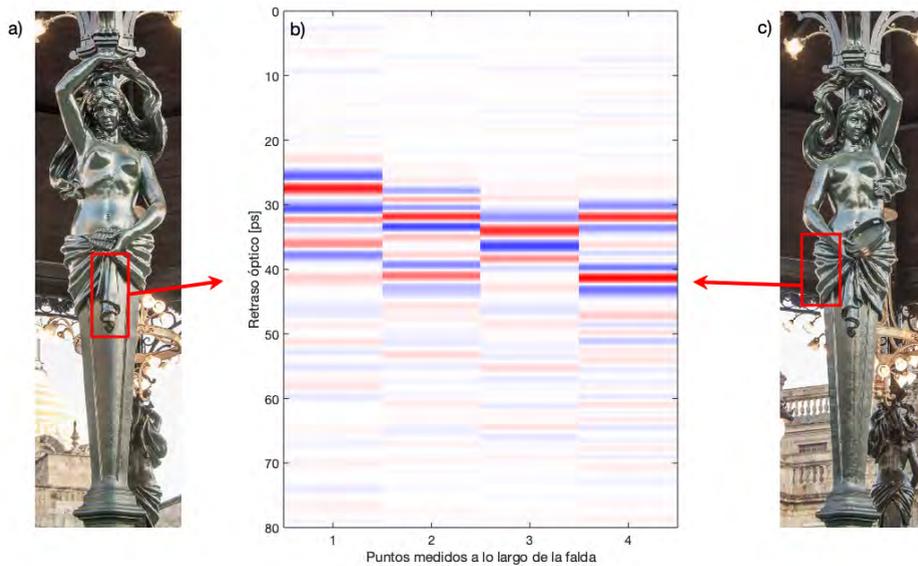


Figura 3.11: a) Cariátide 3. b) Señal deconvolucionada. c) Cariátide 2

3.6.2. Cariatide 3

En la Fig. 3.12 a) se muestran las zonas analizadas en la cariátide 3. Treinta y un puntos a lo largo del brazo fueron analizados, los cuales se muestran en la Fig. 3.12 b). Se puede notar que las capas en esta zona son relativamente homogéneas. Además, se puede observar que existe delaminación entre las capas en los puntos 17-20, los cuales corresponden a la mitad del brazo, alcanzando un valor máximo de $960 \mu\text{m}$ en el pixel 20.

Por último, cinco puntos fueron medidos en la base de la falda, las cuales se muestran en la Fig. 3.12 c). Se puede observar claramente que

esta área presenta delaminación en los 5 puntos medidos y particularmente en los puntos que se localizan en la parte alta de la base (1,2 y 5), con un gap mínimo de $930 \mu\text{m}$ y un máximo de $1110 \mu\text{m}$.

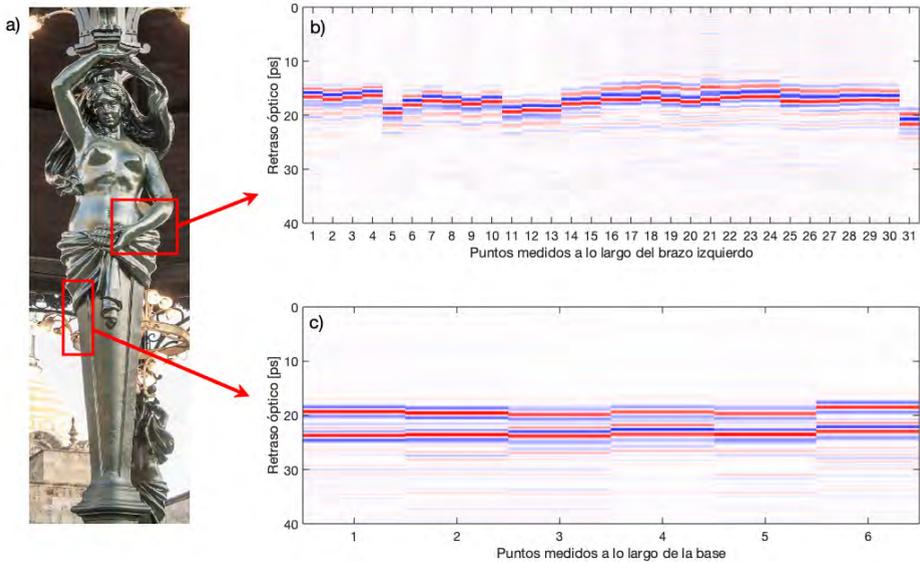


Figura 3.12: Resultados obtenidos en el brazo izquierdo y en la base de la falda en la cariátide 3. a) Zonas analizadas. b) Señal deconvolucionada correspondiente al brazo izquierdo. c) Señal deconvolucionada correspondiente a la base de la falda

Como pudimos observar, las zonas del kiosco que fueron analizadas presentan una estructura estatigráfica complicada. Sin embargo fue posible registrar la delaminación entre capas en ciertas regiones del kiosco. A pesar de la delaminación presente entre las capas del revestimiento de ambas cariátides, se pudo observar que los daños en la cariátide 2 son mayores que en la cariátide 3. Es posible que esto se deba al hecho de que la cariátide 2 está orientada hacia el sureste, mientras que la cariátide 3 está orientada hacia el suroeste en combinación con la sombra matutina producido por

los edificios circundantes y el techo del kiosco. Debido a esto, la cariátide 2 experimenta cambios de temperatura más bruscos cuando recibe la luz solar en las mañanas de invierno. Esto puede generar un aumento significativo de la temperatura en las capas externas, mientras que la estructura metálica permanece fría. Este fenómeno produce esfuerzos cortantes entre las capas, lo que finalmente causa su delaminación. Esto es consistente con publicaciones previas, donde identifican los cambios de temperatura, así como la luz solar como los principales factores responsables de la degradación de los recubrimientos debido al clima [54].

Capítulo 4

Estudio del estado de conservación e identificación de pigmento en una pintura por medio de THz-TDI

Cuando se estudia el estado de conservación de un pintura, es deseable que sea de una manera no dañina ni invasiva. Existen diferentes técnicas no invasivas para el estudio científico de patrimonio cultural siendo las radiografías con rayos X (XRR), reflectografía infrarroja (IRR) y espectrometría de fluorescencia de rayos X (XRF) las más empleadas [30]. En los últimos años, el análisis de imágenes en el dominio del tiempo en THz (THz-TDI) se ha empleado para observar secuencias estratigráficas, medir el espesor de las de capas de pintura e identificar materiales de manera no destructiva [55], demostrando ser una herramienta poderosa para el estudio y conservación de patrimonio cultural. En este capítulo se mostrará el análisis realizado a un pintura por medio de THz-TDI para conocer su estado de conservación. Además se explicará el procesamiento realizado para

la identificación del *bermellón* y se mostrarán los resultados obtenidos.

4.1. Caracterización de materiales por THz-TDS

Existen diferentes técnicas para la caracterización de pigmentos utilizados en objetos artísticos. Debido a que algunos pigmentos y polímeros sintéticos utilizados en obras de arte tiene huellas espectrales en la región de los terahertz [56, 57], THz-TDS se ha convertido en una técnica atractiva para la ciencia de la conservación del patrimonio cultural. Se han estudiado espectros de THz de diferentes materiales, encontrando huellas espectrales correspondientes a pigmentos como el blanco de plomo, el masicot, el índigo, la azurita, la malaquita y el rojo de mercurio [58], por mencionar algunos.

Un caso particular es el sulfuro de mercurio (HgS) o bermellón. Este pigmento se ha utilizado en pinturas de distintas culturas a lo largo de la historia debido a su rojo intenso, brillo especial, así como buenas características de cobertura y resistencia adhesiva. Además, es muy resistente a la oxidación, por lo que objetos muy antiguos aún muestran un rojo brillante casi inalterado [59]. Se ha demostrado experimentalmente que el bermellón tiene huellas espectrales en 1.1 y 2.6 THz [60, 61]. En la Fig. 4.1 se muestra el espectro de reflexión de una pastilla de bermellón medido en el laboratorio, en el cual se observa el pico de absorción correspondiente a 1.1 THz.

De esta manera, si se conoce la huella espectral de un material, es posible implementar algoritmos para la identificación del pico de absorción del material en cuestión en imágenes de THz [60, 62].

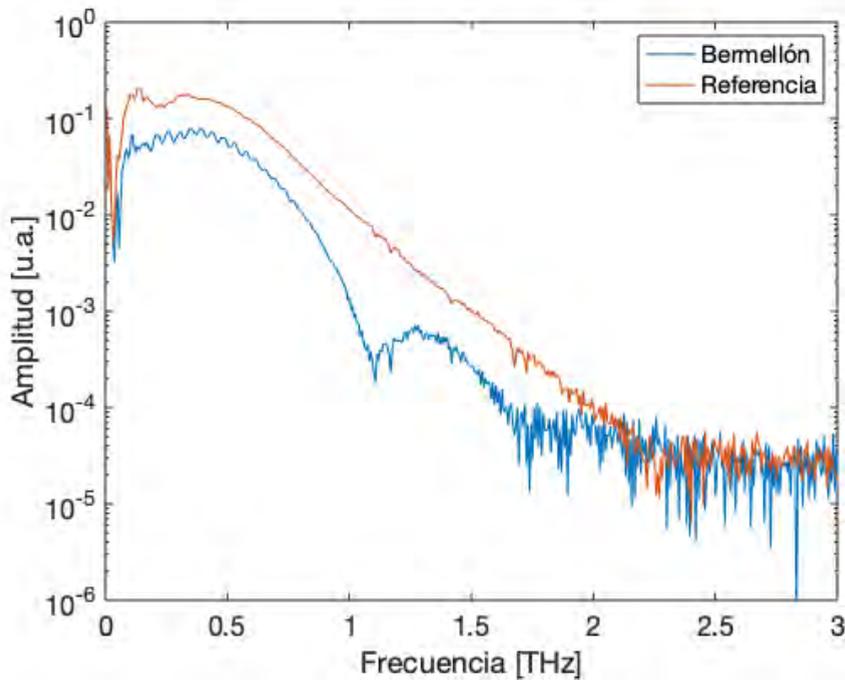


Figura 4.1: Espectro de reflexión del sulfuro de mercurio (bermellón). Se puede observar el pico de absorción en 1.1 THz.

4.2. Identificación del bermellón

Con el objetivo de identificar el bermellón en una imagen de THz, se desarrolló un algoritmo basado en el reconocimiento del pico de absorción a la frecuencia $\omega_0 = 1.1$ THz, a través del parámetro r . Este parámetro lo definimos como

$$r = \frac{\int_{\omega_0 - \Delta\omega}^{\omega_0 + \Delta\omega} E(\omega) d\omega}{\int_{\omega_0 - \Delta\omega}^{\omega_0 + \Delta\omega} A(\omega) d\omega}, \quad (4.1)$$

donde $E(\omega)$ es el espectro de la forma de onda analizada y $A(\omega)$ es una curva exponencial que interpola $E(\omega)$ a partir de frecuencias centradas en ω_0 . Para la elección de las puntos de ajuste que generan a $A(\omega)$, inicialmente se seleccionan 2 frecuencias $\omega_0 \pm \Delta\omega$. Posteriormente los siguientes puntos seleccionados, ubicados hacia los extremos de las dos primeras frecuencias, estarán separados entre sí $\delta\omega$. Gráficamente esto se muestra en la Fig. 4.2.

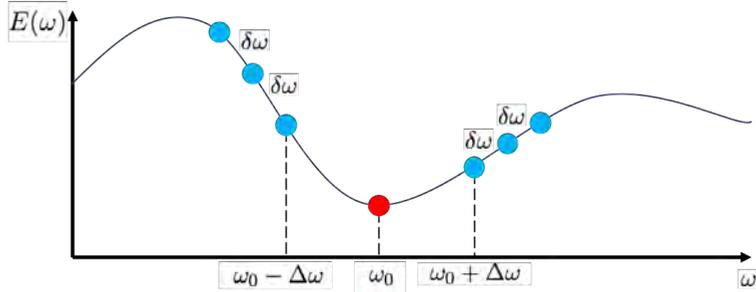


Figura 4.2: Selección de frecuencias a partir de una frecuencia central ω_0

De esta manera, cuando se analice un espectro en el que se encuentre un pico de absorción en la frecuencia ω_0 , los puntos de ajuste, ubicados a los extremos de ω_0 , harán que la curva exponencial $A(\omega)$ pase justo por encima del pico de absorción. Al calcular el cociente de sus integrales en un rango de frecuencias cercanos a ω_0 , r será menor que 1. En caso contrario, la curva exponencial $A(\omega)$ tendrá aproximadamente los mismos valores que $E(\omega)$ por lo que r será aproximadamente 1. En la Fig. 4.3 se muestran el procesamiento previamente mencionado en los espectros de reflexión de una lámina de aluminio y de una pastilla de bermellón. Para este ejemplo y para el procesamiento realizado posteriormente, los valores utilizados fueron $\omega_0 = 1.1$ THz, $\Delta\omega = 0.13$ THz, $\delta\omega = 0.0125$ THz, seleccionando 4 puntos a partir $\omega_0 \pm \Delta\omega$, con un total de 10 puntos para realizar el ajuste. La función exponencial de ajuste es de la forma $A(\omega) = b \cdot e^{a\omega}$.

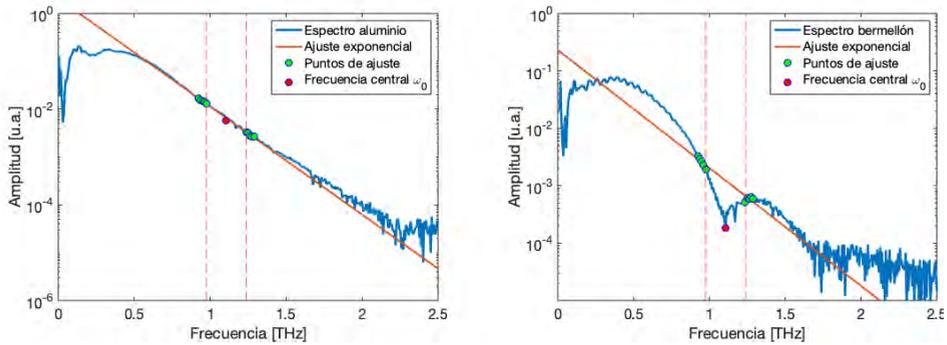


Figura 4.3: Espectros de reflexión para una muestra de aluminio y de bermellón. Una curva exponencial se ajusta a los puntos verdes centrados a la frecuencia ω_0 (1.1 THz) la cual corresponde al pico de absorción del bermellón. El rango de frecuencias en el que fueron calculadas las áreas bajo la curva son $\omega_0 - \Delta\omega = 0.97$ THz y $\omega_0 + \Delta\omega = 1.23$ THz, ambas señaladas con las líneas rojas punteadas

Aplicando la Ec. 4.1 para el espectro del aluminio se obtuvo un valor de $r = 1.01$, mientras que para el bermellón se obtuvo un valor de $r = 0.47$, lo cual coincide con los valores esperados.

4.3. Pintura analizada

La pintura analizada es una reproducción de *Our Lady of Kazan* de un artista desconocido y pertenece a una colección privada. Es un ícono ruso ortodoxo de la virgen maría y está pintado sobre una tabla de madera de 21.5 x 27 cm. Típicamente, los iconos dorados están formados por cuatro capas: soporte, gesso, bol y la capa de pintura o láminas de oro. En algunos casos, la pintura puede protegerse con una capa de barniz. En la Fig. 4.4 se muestra una fotografía de la pintura.

Debido a un estudio previo [63], se sabe que se utilizó pintura de oro y bermellón en ciertas zonas en la túnica del niño. Se desconoce si se utilizó bermellón en otras áreas de la pintura.



Figura 4.4: Fotografía de *Our lady of Kazan* [63].

4.4. Instrumentación

Para este análisis, THz-TDI se realizó con un dispositivo Picometrix T-Gauge (T-Ray 5000). Este dispositivo consiste en un láser de fibra de femtosegundo acoplados a una tranceptor fotoconductor y montado a una plataforma móvil para escaneos XY. Un sistema bombeo-prueba de escaneo rápido genera y detecta pulsos cortos de radiación electromagnética en un rango de frecuencias de 0.1-3 THz con una ventana temporal de 160 ps y una resolución de 0.1 ps. La adquisición de datos se llevó a una tasa de 1000 escaneos/s. La pintura se escaneó con un tamaño de pixel de 0.5 mm con una velocidad de 70 mm/seg, adquiriendo 7.1 formas de ondas por pixel. En la Fig. 4.5 se muestra un esquema del sistema THz-TDI utilizado.

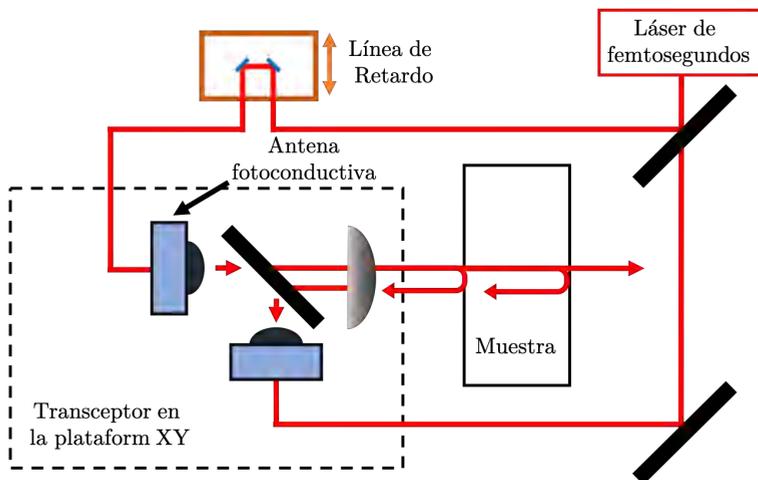


Figura 4.5: Esquema del sistema THz-TDI utilizado

4.5. Resultados

4.5.1. Imagen pico a pico

En la Fig. 4.6 a) se muestra una fotografía visible de la pintura, mientras que en la Fig. 4.6 b) muestra una imagen THz pico a pico. Esta imagen se obtiene calculando $E(t)_{\max} - E(t)_{\min}$ en cada uno de los pixeles registrados. En ella se puede observar una fuerte reflexión en el fondo dorado, lo cual era un resultado esperado ya que en estas zonas se utilizaron láminas metálicas de oro para recubrir por completo el fondo de la composición. Incluso se pueden observar algunos traslapes de láminas metálicas en la parte inferior del icono. Además, se puede identificar una intervención previa (repinte) en la parte superior derecha de la pintura. Es probable que en esta zona se haya aplicado una pintura metalizada para imitar la apariencia de la lámina de oro. Debido a esto, la reflexión en esta zona es distinta a la del resto del fondo. También se puede observar una fuerte reflexión en algunos detalles de la vestidura de los personajes. Algo importante a desta-

car es que los bordes de las láminas metálicas coinciden perfectamente con el perímetro de los personajes, demostrando un trabajo artístico precioso con sólo algunos traslapes entre la pintura y las láminas doradas. Además se pueden observar ciertos detalles del estado actual de la pintura, como la grieta en la parte inferior, así como manchas y rasguños en el fondo metálico, además de ciertos traslapes de las hojas metálicas utilizadas en el fondo.



Figura 4.6: a) Fotografía de "Our lady of Kazan". b) Imagen pico a pico

4.5.2. Imagen b-scan

Los b-scan, o imágenes de sección transversal no invasivas, se crean mostrando las formas de onda registradas en función de la posición lineal x-y del transceptor [28]. Este tipo de imagen nos da información útil sobre la

estatigrafía de la muestra analizada. En la Fig. 4.7 se muestra un b-scan registrado a lo largo del eje X a la mitad de la altura de la pintura después de deconvolucionar cada pixel con el mismo procedimiento explicado en el capítulo anterior.

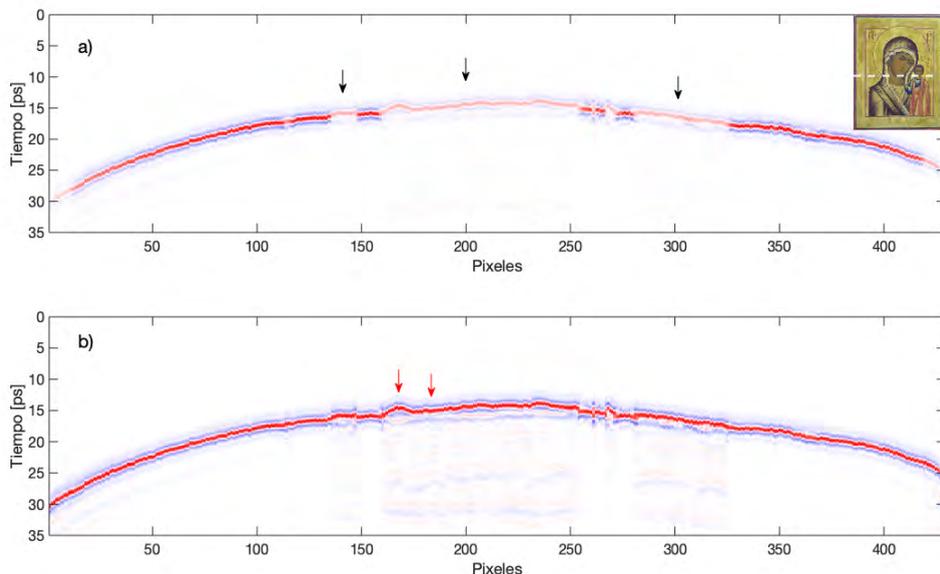


Figura 4.7: a) B-scan obtenido después de la deconvolución de las formas de onda en cada píxel. b) B-scan normalizada. Se puede observar que hay mayor contraste en la imagen normalizada.

Lo primero que se puede observar en ambas imágenes es que la pintura está completamente arqueada, condición que adquieren las tablas de madera con el paso del tiempo. Además, en la Fig. 4.7 a) se alcanza a observar la estructura interna de la pintura en las zonas donde no hay un recubrimiento metálico (indicadas por las flechas negras). A pesar de que se observan algunas interfaces, estas zonas de la imagen son de bajo contraste. Para arreglar este inconveniente basta con normalizar todas las

señales registradas, lo cual mejora considerablemente el contraste en toda la imagen como se muestra en la Fig. 4.7 b). Podemos ver que la pintura exhibe una estructura interna compleja. Incluso se puede observar que en ciertas partes de la imagen existen más interfaces que en otras (indicadas por las fechas rojas). Esto queda en evidencia en la Fig. 4.8.

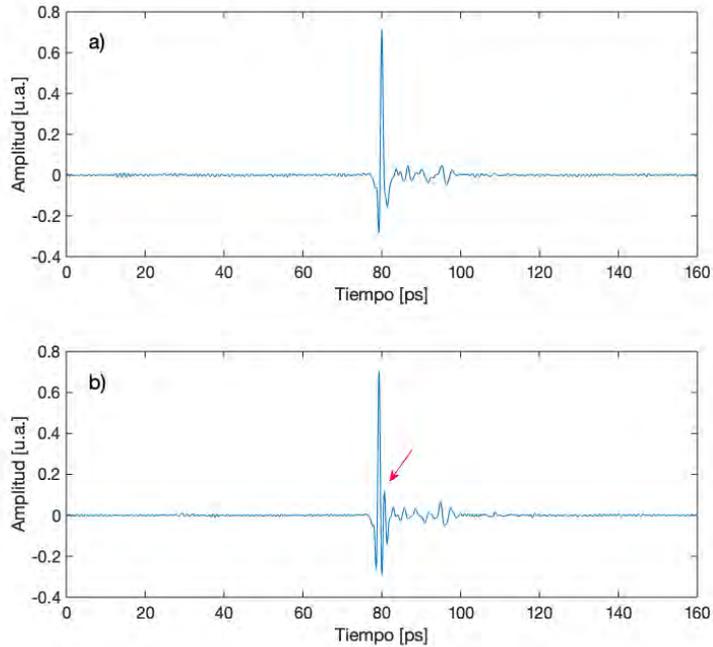


Figura 4.8: Formas de onda registrada en el b-scan de la Fig 4.7. a) Pixel 183. b) Pixel 203.

Se puede observar un eco extra en la Fig. 4.8 b) indicada por la flecha roja. Esta interfaz sólo aparece en las zonas pertenecientes a la cara y cuello tanto de la virgen como del niño. Es posible que esto se deba a que en estas zonas se haya utilizado pintura con menos diluyente, quedando una capa de pintura más densa, generando así el eco registrado sólo en esta zona.

Además, es importante notar que en la Fig. 4.7 aparecen ecos adicionales, lo que indica la ausencia de láminas metálicas en estas zonas.

4.5.3. Tiempo de vuelo

El tiempo de vuelo, es una reconstrucción 3D o 2D que normalmente se utiliza para revelar defectos morfológicos de la superficie del objeto de interés. En el caso de la reconstrucción tridimensional, el eje Z indica el tiempo de retorno de la radiación de THz desde la superficie del objeto, mientras que los ejes X y Y representan las coordenadas espaciales de la imagen registrada. En la Fig. 4.9 a) se muestra el tiempo de vuelo tridimensional de la pintura.

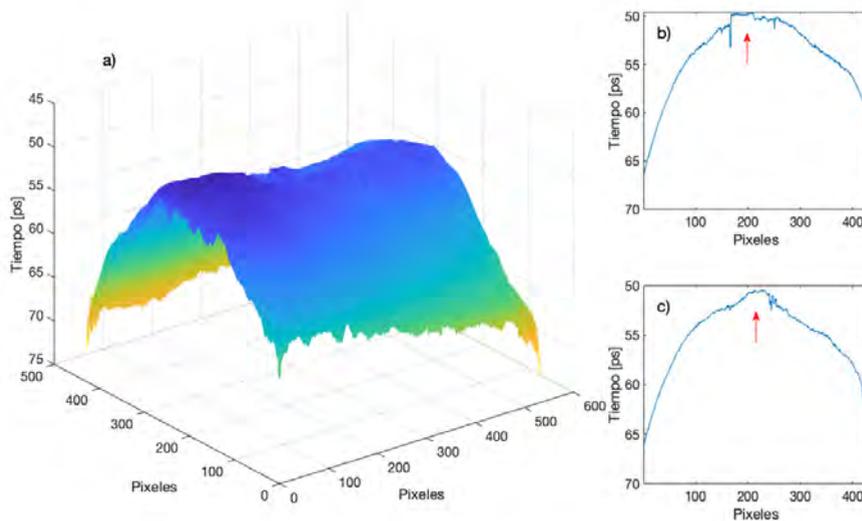


Figura 4.9: a) Tiempo de vuelo. b) y c) muestran cortes transversales en los píxeles 226 y 307, respectivamente. En ellas se observan zonas que sobresalen por encima de la superficie de la pintura, las cuales se indican con las flechas rojas.

Como se puede apreciar, el tiempo de vuelo revela una estructura completamente arqueada, lo cual coincide con lo visto en los b-scan. Sin embargo, también revela que algunas partes de la superficie sobresalen más que otras. En las Fig. 4.9 b) y c) se muestran cortes transversales correspondientes al eje X. Las partes señaladas por las flechas rojas sobresalen por encima de la superficie de la pintura. Para tener una idea más clara sobre las zonas de la pintura que más sobresalen de su superficie, se puede realizar un ajuste polinomial a cada corte transversal de la Fig. 4.9 a). El conjunto de las curvas ajustadas representaría la superficie de la pintura sin irregularidades. De esta manera, si al tiempo de vuelo le restamos el conjunto de curvas ajustadas, se obtendría una imagen que nos indicaría qué partes de la pintura son las que sobresalen de su superficie. En la Fig. 4.10 se muestra el resultado de lo antes mencionado. En nuestra escala de color las zonas rojas indican las partes que sobresalen de la pintura.

La parte que más sobresale de la superficie de la pintura es el rostro la virgen. Esto coincide con lo observado en los b-scan, donde se encontraron capas extra de pintura tanto en la cara como el cuello de la virgen y el niño. Al haber más capas de pinturas en estas zonas, su grosor total aumenta haciendo que sobresalgan de la superficie de toda la pintura. También podemos notar un patrón de franjas rojas y azules. Esto posiblemente se deba a defectos en la superficie de la base de preparación sobre la que se aplicó las hojas de oro o a las vetas de la madera utilizada.

4.5.4. Imagen de identificación de bermellón

Para la identificación del bermellón en la imagen de THz, se realizó el procesamiento descrito en la sección 4.2 en cada uno de los píxeles registrados. A diferencia de lo esperado, el ruido presente en algunos espectros provocó que se obtuvieran valores de $r > 1$, por lo que se decidió descartar estos píxeles. Aplicando esta condición se obtuvo la Fig. 4.11, la cual es un mapa de los valores de r obtenidos en cada píxel.

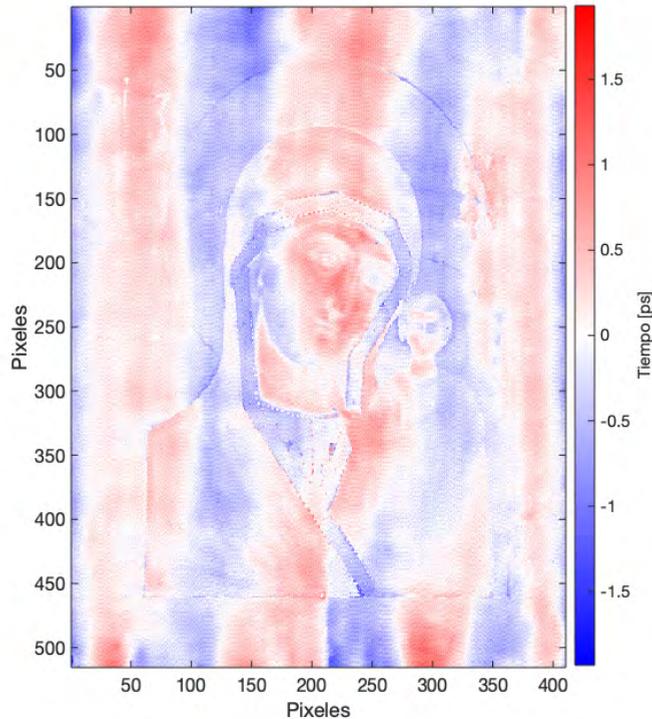


Figura 4.10: La zonas rojas representan las zonas de la pintura que sobresalen de su superficie, mientras que la zonas azules representan las zonas de la pintura estarían por hundidas.

Se obtuvieron valores de r entre 1 y 0.43. Debido a esto, se decidió establecer un umbral el cual nos permitirá descartar los píxeles cuyo valor de r no corresponda a la huella espectral del bermellón. Para establecer este umbral se analizaron distintos espectros para diferentes valores de r obtenidos. En la Fig. 4.1 se muestran los espectros de reflexión correspondientes a píxeles con valores de $r = 0.93$, $r = 0.83$, $r = 0.75$ y $r = 0.64$. La línea punteada indica el centro del pico de absorción del bermellón.

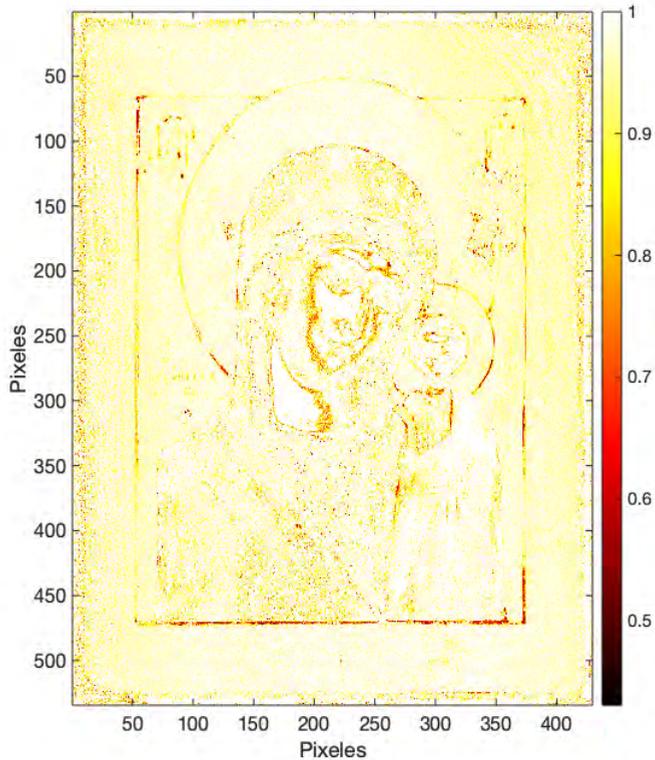


Figura 4.11: Mapa de valores de r obtenidos en cada píxel.

Como se puede observar, para valores de $r > 0.83$, Fig. 4.1 a) y b), los espectros no necesariamente indican la presencia de la huella espectral del bermellón. Por otro lado, para valores $r < 0.75$, Fig. 4.1 c) y b), es evidente la presencia de la huella espectral del bermellón. Basándonos en esto podemos definir $r_{\text{umbral}} = 0.75$, por lo que podemos descartar los píxeles con valores de $r > r_{\text{umbral}}$. Así, r_{umbral} establece un valor para descartar los píxeles cuyo valor r no corresponden necesariamente a la huella espectral del bermellón, mientras que r está relacionado con la cantidad de bermellón

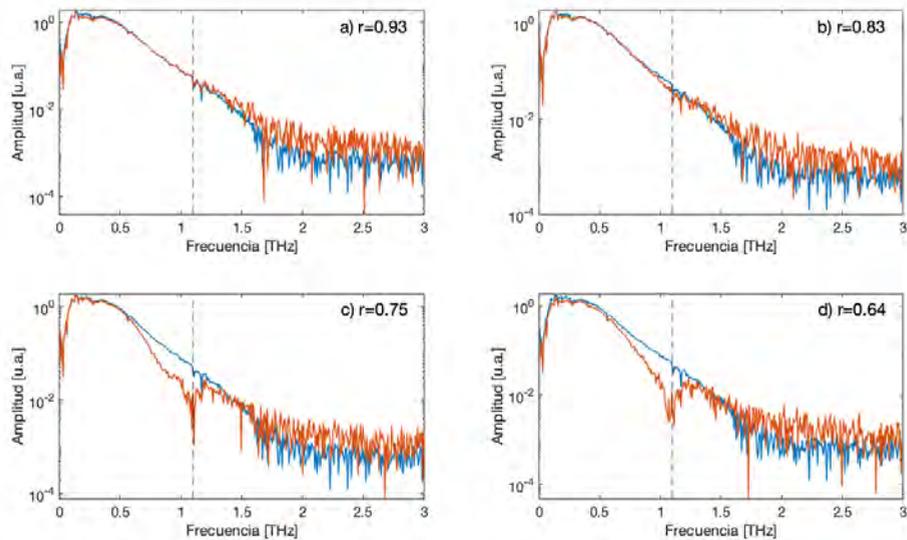


Figura 4.12: Espectros de reflexión para diferentes de valores de r obtenidos.

utilizado en el pixel analizado. Con la consideraciones anteriores se obtuvo la Fig. 4.13, la cual nos indica los pixeles donde se detectó la huella espectral de este pigmento.

Concretamente, se pudieron identificar 6 zonas donde los pixeles positivos a bermellón coinciden con trazos bien definidos en la pintura las cuales son identificadas por números. En el caso de la cara y cuello de la virgen, se descubrió que el ruido en los espectros correspondientes a estos pixeles provocó que se obtuviera un falsa detección de la huella espectral del pigmento. En la Fig. 4.14, se muestran imágenes de algunas partes de la pintura donde, según nuestro procesamiento, se utilizó bermellón.

Las imágenes a), b) c) y d) de la Fig. 4.14 corresponden a las zonas 1, 2, 3 y 4 en la Fig. 4.13, respectivamente. En el caso de las Fig. 4.14 b) y d), se pueden observar pequeñas partes donde la capa de pintura superficial ha sido removida y en las cuales se detectó la huella espectral del bermellón.

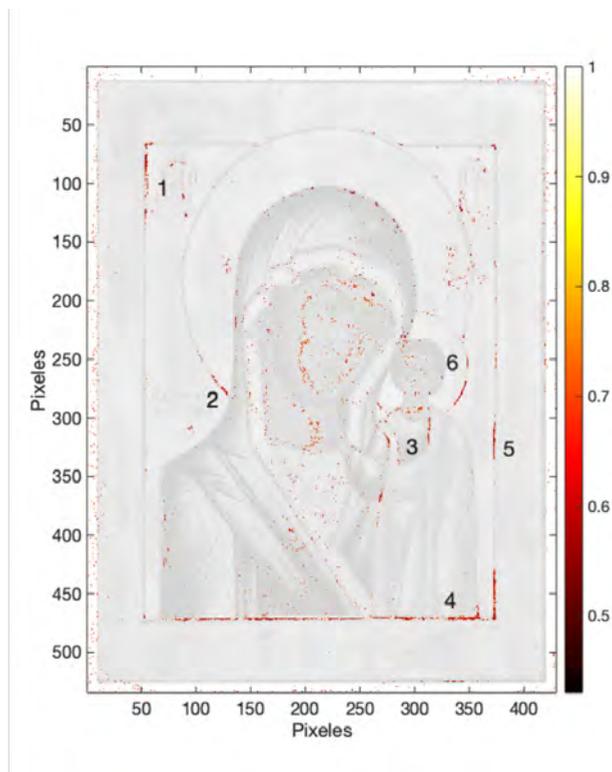


Figura 4.13: Mapa de pixeles positivos a bermellón. Se logró identificar 6 zonas en las que los pixeles siguen trazos en la pintura.

Por otro lado, en la Fig. 4.14 a) se muestra la parte superior izquierda del marco. Se puede observar que la parte superior del poste vertical es ligeramente más opaco, al igual que algunos puntos en las letras. Estas partes corresponden a la zona 1 de la Fig. 4.13. Esto sugiere que sólo en las partes de la pintura donde hay una mayor concentración de bermellón se pudo registrar su huella espectral. Esto explicaría por qué sólo en los bordes del tirante del hombro izquierdo se detectó el pico de absorción del bermellón, siendo estas partes las más remarcadas, tal como se observa en la Fig. 4.14 c). Lo mismo sucedería en las zonas 5 y 6.



Figura 4.14: Partes de la pintura donde se detectó el pico de absorción del bermellón. Se pudieron identificar 6 zonas las cuales se indican en la imagen

4.5.5. Segunda interfaz

Otra forma de conocer un poco más sobre la estructura interna de la pintura es identificando interfaces adicionales, por ejemplo, la segunda interfaz, obteniendo el tiempo registrado a partir de la primera reflexión en cada uno de los píxeles. El resultado es un mapa relacionado con la profundidad de la última capa de pintura aplicada. En la Fig. 4.15 se muestra el resultado obtenido.

Como se puede ver, la capa de pintura aplicada en la cara y cuello de la virgen resulta ser de las más uniformes en toda la pintura, además de ser de las más delgadas. También se observan con gran detalle que esta capa

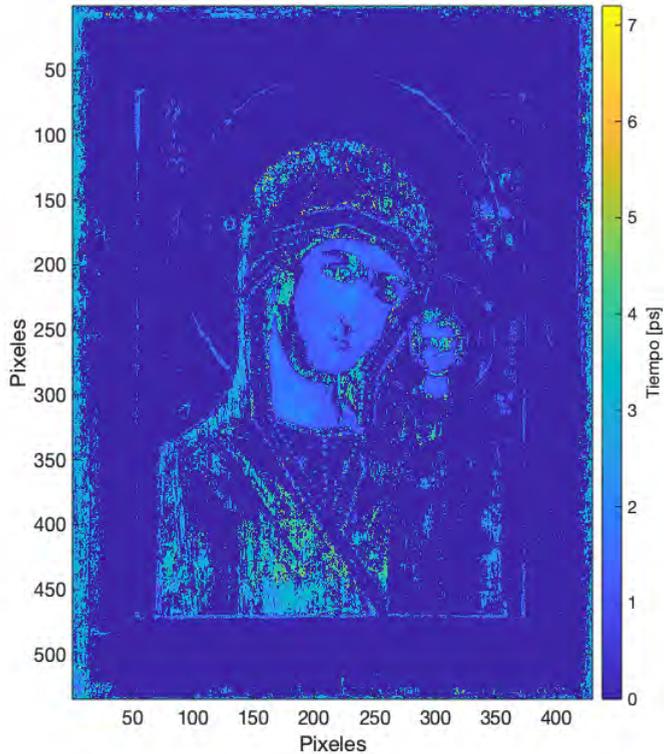


Figura 4.15: Mapa de profundidades de la segunda interfaz detectada.

de pintura se aplicó alrededor de los ojos, labios y sombra de la nariz.

Algo de particular interés son las vestimentas, ya que en el caso de la vestimenta del niño sólo en algunos puntos se detectó la capa de pintura. Sin embargo, se sabe por la fotografía visible que en esta parte se aplicó tanto pintura roja como azul. Esto sugiere que la pintura aplicada no fue lo suficientemente gruesa como para ser detectada con nuestro sistema. Esto podría confirmar la idea de que la hoja de oro se colocó incluso por debajo de la vestimenta de los personajes, ya que en estas zonas se tuvo que

utilizar pintura muy diluida, quedando capas de pintura muy delgadas lo que permitiría que el fondo dorado fuera visible. En el caso de la virgen, la parte baja de su vestimenta exhibe la distribución de grosores mas compleja en toda la pintura.

Es importante mencionar es que no todos los bordes del marco y de los halos se alcanzan a observar, lo que sugiere que estas capas de pinturas son muy delgadas como para ser detectadas. Además, se descubrió que todas las zonas positivas a bermellón coinciden con algunas partes en la Fig. 4.15. Ejemplo de esto son los bordes de la vestimenta del niño. Se puede observar que las capas de pinturas más gruesas en esta zona corresponden a los bordes del tirante del hombro izquierdo, zonas en las cuales se detectó bermellón. De esta manera, gran parte de las zonas donde se utilizó bermellón no se registraron debido a lo delgada de esta capa de pintura por lo que ni siquiera se registró su huella espectral. Esto sugiere que se utilizó bermellón en todo el marco, en los halos y detalles en la vestimenta del niño.

Capítulo 5

Conclusiones

En el presente trabajo se analizaron dos objetos considerados patrimonio cultural tangible por medio de THz-TDS. De manera general, este proyecto se enfocó al procesamiento de las señales de THz para los distintos propósitos ya mencionados. A pesar de que ya existen distintos algoritmos para análisis estatigráficos, la principal aportación en este trabajo fue la propuesta de la función de error doble como función de filtrado. La segunda aportación que se realizó en este trabajo fue el método explicado en el sección 4.4 para la identificación del rojo de bermellón en la pintura del icono ruso a través del procesamiento de la imagen de THz la cual está basada en la detección de la huella espectral del pigmento.

En cuanto a la primer parte del presente trabajo, este se enfocó en el análisis realizado al kiosco de Guadalajara, como parte de los trabajos de restauración realizados en 2018. El registro de datos se llevó a cabo utilizando un THz-SPG en reflexión en dos de las ocho cariátides que posee el kiosco. Se seleccionaron 6 zonas en las que se realizaron de 4 a 31 mediciones según fuera el caso. La técnica de espectroscopía en el dominio del tiempo se utilizó para proporcionar información sobre la estructura del revestimiento, convirtiéndose en el primer análisis en realizarse de manera

no destructiva ni invasiva con THz *in situ* de una estructura similar.

THz-TDS permitió establecer que la causa principal del deterioro del kiosco con las fluctuaciones térmicas, principalmente en las mañanas de invierno. Esto permitirá a los conservadores realizar una intervención en el inmueble mejor planeada.

Debido a que las mediciones en el kiosco se realizaron en el sitio, se lidiaron con condiciones no ideales, específicamente con el factor climático ya que los instrumentos estuvieron expuestos a cambios de temperatura y humedad. Adicionalmente, se tuvo que lidiar con la superficie irregular de las cariátides. A pesar de ello, los datos registrados se pudieron procesar exitosamente, utilizando un algoritmo de deconvolución y filtraje, permitiéndonos generar imágenes estatigráficas de la estructura interna del revestimiento. En ellas fue posible identificar gaps de aire.

A causa de los diferentes trabajos realizados en el kiosco a lo largo de los años, tanto los enfocados a su remodelación y conservación, como los realizados con fines estéticos, el inmueble ha sido pintado en distintas ocasiones. Esto se pudo observar a través de los resultados obtenidos. A pesar de que la técnica empleada demostró la capacidad de detectar la estructura interna, debemos de mencionar que muchas de las capas de pintura en el revestimiento son muy delgadas, lo suficiente como para no ser detectadas por nuestro equipo, a pesar de haber implementado un procesamiento posterior. Sin embargo, fue posible observar la delaminación entre las capas de pinturas detectadas, encontrando gaps de aire de hasta $420 \mu\text{m}$. Estas brechas, al estar entre capas no hubieran sido posibles detectarlas sin requerir la toma de muestras directamente del kiosco.

A pesar de haber encontrado delaminación en el revestimiento en ambas cariátides, fue posible encontrar una relación entre la delaminación observada y la posición en la que se encuentran las cariátides. De esta manera, es probable que el motivo por el cual se generaron los gaps de aire es el resultado de cambios extremos de temperatura, entre otros factores climáticos.

A medida que la temperatura en la ciudad de Guadalajara varía durante el día, el recubrimiento de pintura en el kiosco se contraen y se expanden de manera irregular, esto mientras el núcleo metálico permanece a baja temperatura. Esto causa una tensión entre las capas, originando finalmente su delaminación.

En la segunda parte de este trabajo se analizó un icono ruso por medio THz-TDI. A diferencia de las condiciones en la que se registraron los datos del kiosco, el registro de la imagen THz del icono se llevó a cabo bajo condiciones controladas de temperatura y humedad. A través de diferentes procesamientos realizados a la imagen, logramos identificar las partes más deterioradas del icono, el estado actual de madera sobre la que se realizó el trabajo, la estructura estigráfica y las zonas en las que se utilizó bermellón, lo cual nos permitió obtener información sobre las técnicas artísticas con las que el autor elaboró su obra. Esta información es de vital importancia ya que antes de esta investigación la información con la que se disponía era limitada y servirá al realizar futuras intervenciones en la pintura.

Por medio de la imagen pico a pico calculada, fue posible localizar las partes en las que se utilizó pintura y láminas metálicas, lo cual fue posible debido a la alta reflectividad en los metales a estas frecuencias. Además fue posible apreciar las habilidades artísticas del autor en el trabajo del laminado con oro. Sin embargo, debido a que gran área del icono está recubierto en lámina metálica, no fue posible analizar las capas inferiores en estas zonas.

Además se pudo obtener una imagen tridimensional del tiempo de vuelo, mostrando la forma de la superficie de la pintura. El resultado mostró que la pintura está arqueada, lo cual está directamente relacionado con la tabla de madera sobre la cual se realizó la obra. Adicionalmente, se logró observar que existen zonas que sobresalen por encima de la superficie de la pintura. Después de procesar los datos con el fin de localizar qué partes de la pintura son las que sobresalen, logramos identificar que eran la cara

y el cuello de la virgen. Esto muestra la capacidad de THz-TDI de revelar la forma tridimensional de objetos a pesar de no contar con una superficie plana y de identificar defectos volumétricos sobre ella.

De la misma manera que en el kiosco, se pudo realizar un análisis estigráfico en el icono. Se pudo observar las diferentes capas que conforman la pintura, además de identificar una interfaz adicional en zonas correspondiente a la cara y cuello tanto de la virgen como del niño. Esto justifica el motivo por el cual estas zonas sobresalen sobre la superficie del icono revelado en el análisis del tiempo de vuelo realizado.

Con respecto al bermellón, se desarrolló un algoritmo para la identificación de la huella espectral del bermellón. A pesar de obtener señales en las que el ruido afectó el procesamiento realizado, el resultado fue exitoso. Se logró identificar bermellón en partes como el marco, el halo y en algunas partes en los detalles de la vestimenta del niño. Si bien, no se pudo detectar la huella espectral del bermellón en todos los detalles en rojo mostrados en la pintura y donde supuestamente habría bermellón, las partes que resultaron positivas a la huella espectral sugieren que sí se llegó a utilizar bermellón en distintas partes de la pintura. Con eso se pudo demostrar el potencial de THz-TDI en la identificación de pigmentos en reflexión que tengan huella espectral en el rango de frecuencia de THz.

Finalmente, pudimos observar la uniformidad de la segunda capa de pintura encontrada posterior a la deconvolución y filtraje de los datos. Se obtuvo una imagen que nos permitió observar el grosor de esta capa. Los resultados mostraron que las capas de pinturas más homogéneas corresponden a la cara y cuello de la virgen, siendo consistente con los resultados anteriores. Además observamos una estructura muy compleja en cuanto al material aplicado en la vestimenta de la virgen. Se pudo observar que no se aplicaron capas homogéneas de pintura. Por un análisis superficial, se sabe que se aplicaron pequeñas gotas y detalles con líneas en esta zona, lo cual genera una gran variación de grosores. Esto es consistente con lo que

se encontró en esta imagen procesada. Por último, a través de esta imagen pudimos darnos cuenta que zonas como los halos, marcos y gran parte de los detalles en la vestimenta del niño no fueron detectados por nuestro sistema debido principalmente al grosor de estas y a la resolución de nuestro equipo. Debido a esto, la huella espectral del bermellón no se registró.

De esta manera, debido a estos resultados obtenidos, THz-TDS permitió establecer un panorama general en el estado de conservación de ambos objetos, demostrando la capacidad de esta técnica en la ciencia de conservación del arte, brindando de información a conservadores y a futuros trabajos de intervención o conservación.

Bibliografía

- [1] C. O’Sullivan and J. Murphy, *Field Guide to Terahertz Sources, Detectors, and Optics*. Field Guide Series, SPIE, 2012.
- [2] D. Anglos, “Shedding light on the past: Optical technologies applied to cultural heritage,” *Heritage Science*, vol. 5, no. 1, pp. 5–7, 2017.
- [3] G. P. Williams, “Filling the THz gap - High power sources and applications,” *Reports on Progress in Physics*, vol. 69, no. 2, pp. 301–326, 2006.
- [4] X.-C. Zhang and J. Xu, *Introduction to THz Wave Photonics*. 01 2010.
- [5] J. F. Federici, B. Schulkin, F. Huang, D. Gary, R. Barat, F. Oliveira, and D. Zimdars, “THz imaging and sensing for security applications—explosives, weapons and drugs,” *Semiconductor Science and Technology*, vol. 20, pp. S266–S280, jun 2005.
- [6] A. G. Davies, A. D. Burnett, W. Fan, E. H. Linfield, and J. E. Cunningham, “Terahertz spectroscopy of explosives and drugs,” *Materials Today*, vol. 11, no. 3, pp. 18 – 26, 2008.
- [7] P. Taday, “Applications of terahertz spectroscopy to pharmaceutical sciences,” *Philosophical transactions. Series A, Mathematical, physical, and engineering sciences*, vol. 362, pp. 351–63; discussion 363, 03 2004.

- [8] F. Rutz, M. Koch, S. Khare, M. Moneke, H. Richter, and U. Ewert, “Terahertz quality control of polymeric products,” *Int. J. Infrared Millim. Waves*, vol. 27, pp. 547–556, 04 2006.
- [9] A. Hernández Serrano, S. Corzo-Garcia, E. Garcia-Sanchez, M. Alfaro, and E. Castro-Camus, “Quality control of leather by terahertz time-domain spectroscopy,” *Applied Optics*, vol. 53, 11 2014.
- [10] C. L. Koch Dandolo, A. M. Gomez-Sepulveda, A. I. Hernandez-Serrano, and E. Castro-Camus, “Examination of Painting on Metal Support by Terahertz Time-Domain Imaging,” *Journal of Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves*, vol. 38, no. 10, pp. 1278–1287, 2017.
- [11] R. M. Woodward, V. P. Wallace, B. E. Cole, R. J. Pye, D. D. Arnone, E. H. Linfield, and M. Pepper, “Terahertz pulse imaging in reflection geometry of skin tissue using time-domain analysis techniques,” in *Clinical Diagnostic Systems: Technologies and Instrumentation* (G. E. Cohn, ed.), vol. 4625, pp. 160 – 169, International Society for Optics and Photonics, SPIE, 2002.
- [12] G. Hernández, C. Landeros, M. Alfaro, A. Hernández Serrano, I. Gutierrez, E. Bedolla, A. Castillo-Guzman, H. Lopez-Lemus, and E. Castro-Camus, “Terahertz imaging for early screening of diabetic foot syndrome: A proof of concept,” *Scientific Reports*, vol. 7, p. 42124, 02 2017.
- [13] B. Karagöz, H. Altan, and K. Kamburoğlu, “Terahertz pulsed imaging study of dental caries,” *Progress in Biomedical Optics and Imaging - Proceedings of SPIE*, vol. 9542, 07 2015.
- [14] E. Castro-Camus, V. M. Palomar, and A. Covarrubias, “Leaf water dynamics of arabis thaliana monitored in-vivo using terahertz time-domain spectroscopy,” *Scientific reports*, vol. 3, p. 2910, 10 2013.

- [15] J. Dong, A. Locquet, M. Melis, and D. S. Citrin, “Global mapping of stratigraphy of an old-master painting using sparsity-based terahertz reflectometry /639/624/400/561 /639/624/1107/510 /123 article,” *Scientific Reports*, vol. 7, no. 1, pp. 1–12, 2017.
- [16] C. L. Koch-Dandolo, T. Filtenborg, K. Fukunaga, J. Skou-Hansen, and P. U. Jepsen, “Reflection terahertz time-domain imaging for analysis of an 18th century neoclassical easel painting,” *Appl. Opt.*, vol. 54, pp. 5123–5129, Jun 2015.
- [17] E.-M. Stübling, A. Rehn, T. Siebrecht, Y. Bauckhage, L. Öhrström, P. Eppenberger, J. Balzer, F. Ruhli, and M. Koch, “Application of a robotic thz imaging system for sub-surface analysis of ancient human remains,” *Scientific Reports*, vol. 9, 03 2019.
- [18] J.-M. Manceau, A. Nevin, C. Fotakis, and S. Tzortzakis, “Terahertz time domain spectroscopy for the analysis of cultural heritage related materials,” *Applied Physics B*, vol. 90, pp. 365–368, 03 2008.
- [19] D. H. Auston, K. P. Cheung, and P. R. Smith, “Picosecond photoconducting Hertzian dipoles,” *Applied Physics Letters*, vol. 45, no. 3, pp. 284–286, 1984.
- [20] E. Castro Camus, *Polarisation resolved terahertz time domain spectroscopy*. PhD thesis, University of Oxford, 2006.
- [21] K. A. McIntosh, K. B. Nichols, S. Verghese, and E. R. Brown, “Investigation of ultrashort photocarrier relaxation times in low-temperature-grown GaAs,” *Applied Physics Letters*, vol. 70, no. 3, pp. 354–356, 1997.
- [22] J. Diels, W. Rudolph, P. Liao, and P. Kelley, *Ultrashort Laser Pulse Phenomena*. Optics and photonics, Elsevier Science, 2006.

- [23] Y.-S. Lee, *Principles of Terahertz Science and Technology*. Springer, 2009.
- [24] P. Shumyatsky and R. R. Alfano, “Terahertz sources,” *Journal of Biomedical Optics*, vol. 16, no. 3, pp. 1 – 10, 2011.
- [25] K.-E. Peiponen, J. A. Zeitler, and M. Kuwata-Gonokami, *Terahertz Spectroscopy and Imaging*, vol. 171 of *Springer Series in Optical Sciences*. Springer, 2012.
- [26] N. M. Burford and M. O. El-Shenawee, “Review of terahertz photoconductive antenna technology,” *Optical Engineering*, vol. 56, no. 1, p. 010901, 2017.
- [27] C. L. Koch Dandolo, M. Lopez, K. Fukunaga, Y. Ueno, R. Pillay, D. Giovannacci, Y. Le Du, X. Bai, M. Menu, and V. Detalle, “Toward a multimodal fusion of layered cultural object images: complementarity of optical coherence tomography and terahertz time-domain imaging in the heritage field,” *Applied Optics*, vol. 58, no. 5, p. 1281, 2019.
- [28] C. L. Dandolo, A. Cosentino, and P. U. Jepsen, “Inspection of panel paintings beneath gilded finishes using terahertz time-domain imaging,” *Studies in Conservation*, vol. 60, no. March 2016, pp. S159–S166, 2015.
- [29] INAH, “Definiciones técnicas.” <https://www.inah.gob.mx/definiciones-tecnicas#:~:text=Conservaci%C3%B3n,la%20riqueza%20de%20su%20autenticidad.>
- [30] M. Alfeld and J. A. Broekaert, “Mobile depth profiling and sub-surface imaging techniques for historical paintings - A review,” *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy*, vol. 88, no. 2013, pp. 211–230, 2013.

- [31] L. Lanteri and G. Agresti, “Ultraviolet fluorescence 3d models for diagnostics of cultural heritage,” *European Journal of Science and Theology*, vol. 13, pp. 35–40, 01 2017.
- [32] J. L. Ruvalcaba, D. Miranda, V. Aguilar-Melo, and F. Picazo, “Sandra: Portable xrf system for the study of mexican cultural heritage,” *X-Ray Spectrometry*, vol. 39, pp. 338 – 345, 09 2010.
- [33] P. F. Wilson, M. P. Smith, J. Hay, J. M. Warnett, A. Attridge, and M. A. Williams, “X-ray computed tomography (XCT) and chemical analysis (EDX and XRF) used in conjunction for cultural conservation: the case of the earliest scientifically described dinosaur *Megalosaurus bucklandii*,” *Heritage Science*, vol. 6, no. 1, pp. 1–14, 2018.
- [34] J. R. J. van Asperen de Boer, “An introduction to the scientific examination of paintings,” *Netherlands Yearbook for History of Art / Netherlands Kunsthistorisch Jaarboek*, vol. 26, no. 1, pp. 1–40, 2019.
- [35] M. Koch, S. Hunsche, P. Schuacher, M. C. Nuss, J. Feldmann, and J. Fromm, “THz-imaging: A new method for density mapping of wood,” *Wood Science and Technology*, vol. 32, no. 6, pp. 421–427, 1998.
- [36] R. Lewis, *Materials for Terahertz Engineering*, pp. 1–1. Cham: Springer International Publishing, 2017.
- [37] *Uses of Ionizing Radiation for Tangible Cultural Heritage Conservation*. No. 6 in Radiation Technology Series, Vienna: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, 2017.
- [38] T. Bardon, R. K. May, J. B. Jackson, G. Beentjes, G. de Bruin, P. F. Taday, and M. Strlič, “Contrast in Terahertz Images of Archival Documents—Part I: Influence of the Optical Parameters from the Ink

- and Support,” *Journal of Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves*, vol. 38, no. 4, pp. 443–466, 2017.
- [39] C. L. Koch Dandolo, M. Picollo, C. Cucci, and P. U. Jepsen, “Fra Angelico’s painting technique revealed by terahertz time-domain imaging (THz-TDI),” *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, vol. 122, no. 10, pp. 1–8, 2016.
- [40] C. L. Koch Dandolo, M. Picollo, C. Cucci, M. Ginanni, E. Prandi, M. Scudieri, and P. U. Jepsen, “Insights on the Side Panels of the Franciscan Triptych by Fra Angelico Using Terahertz Time-Domain Imaging (THz-TDI),” *Journal of Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves*, vol. 38, no. 4, pp. 413–424, 2017.
- [41] A. S. Skryl, J. B. Jackson, M. I. Bakunov, M. Menu, and G. A. Mourou, “Terahertz time-domain imaging of hidden defects in wooden artworks: application to a Russian icon painting,” *Applied Optics*, vol. 53, no. 6, p. 1033, 2014.
- [42] K. Krügener, M. Schwerdtfeger, S. F. Busch, A. Soltani, E. Castro-Camus, M. Koch, and W. Viöl, “Terahertz meets sculptural and architectural art: Evaluation and conservation of stone objects with T-ray technology,” *Scientific Reports*, vol. 5, no. April, pp. 1–7, 2015.
- [43] J. P. Caumes, A. Younus, S. Salort, B. Chassagne, B. Recur, A. Ziéglé, A. Dautant, and E. Abraham, “Terahertz tomographic imaging of XVIIIth dynasty Egyptian sealed pottery,” *Applied Optics*, vol. 50, no. 20, pp. 3604–3608, 2011.
- [44] E. Abraham, M. Bessou, A. Ziéglé, M. C. Hervé, L. Szentmiklósi, Z. S. Kasztovszky, Z. Kis, and M. Menu, “Terahertz, X-ray and neutron computed tomography of an Eighteenth Dynasty Egyptian sealed pot-

- tery,” *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, vol. 117, no. 3, pp. 963–972, 2014.
- [45] J. Labaune, J. Jackson, S. Pages, I. Duling, M. Menu, and G. Mourou, “Papyrus imaging with terahertz time domain spectroscopy,” *Applied Physics A*, vol. 100, pp. 607–612, 09 2010.
- [46] C. L. K. Dandolo and P. U. Jepsen, “Wall Painting Investigation by Means of Non-invasive Terahertz Time-Domain Imaging (THz-TDI): Inspection of Subsurface Structures Buried in Historical Plasters,” *Journal of Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves*, vol. 37, no. 2, pp. 198–208, 2016.
- [47] K. Fukunaga, E. Cortes, A. Cosentino, I. Stuenkel, M. Leona, I. Duling, and D. Mininberg, “Investigating the use of terahertz pulsed time domain reflection imaging for the study of fabric layers of an egyptian mummy,” *J. Europ. Opt. Soc. Rap. Public.*, vol. 6, p. 11040, 08 2011.
- [48] L. Öhrström, B. Fischer, A. Bitzer, J. Wallauer, M. Walther, and F. Ruhli, “Terahertz imaging modalities of ancient egyptian mummified objects and of a naturally mummified rat,” *The Anatomical Record*, vol. 298, 06 2015.
- [49] F. E. M. Lambert, E. S. Reyes-Reyes, G. G. Hernandez-Cardoso, A. M. Gomez-Sepulveda, and E. Castro-Camus, “In-situ determination of the state of conservation of paint coatings on the kiosk of Guadalajara using terahertz time-domain spectroscopy,” *Journal of Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves*, vol. 41, pp. 355–364, 2020.
- [50] G. C. Walker, J. W. Bowen, J. Labaune, J.-B. Jackson, S. Hadjiloucas, J. Roberts, G. Mourou, and M. Menu, “Terahertz deconvolution,” *Optics Express*, vol. 20, no. 25, p. 27230, 2012.

- [51] J. Dong, J. Bianca Jackson, M. Melis, D. Giovanacci, G. C. Walker, A. Locquet, J. W. Bowen, and D. S. Citrin, “Terahertz frequency-wavelet domain deconvolution for stratigraphic and subsurface investigation of art painting,” *Optics Express*, vol. 24, no. 23, p. 26972, 2016.
- [52] Y. Chen, S. Huang, and E. Pickwell-MacPherson, “Frequency-wavelet domain deconvolution for terahertz reflection imaging and spectroscopy,” *Optics Express*, vol. 18, no. 2, p. 1177, 2010.
- [53] J. Dong, J. Bianca Jackson, M. Melis, D. Giovanacci, G. C. Walker, A. Locquet, J. W. Bowen, and D. S. Citrin, “Terahertz frequency-wavelet domain deconvolution for stratigraphic and subsurface investigation of art painting,” *Optics Express*, vol. 24, no. 23, p. 26972, 2016.
- [54] L. F. Jacques, “Accelerated and outdoor/natural exposure testing of coatings,” *Progress in Polymer Science (Oxford)*, vol. 25, no. 9, pp. 1337–1362, 2000.
- [55] J. B. Jackson, J. Bowen, G. Walker, J. Labaune, G. Mourou, M. Menu, and K. Fukunaga, “A survey of terahertz applications in cultural heritage conservation science,” *IEEE Transactions on Terahertz Science and Technology*, vol. 1, no. 1, pp. 220–231, 2011.
- [56] K. Fukunaga and M. Picollo, “Terahertz spectroscopy applied to the analysis of artists’ materials,” *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, vol. 100, no. 3, pp. 591–597, 2010.
- [57] K. Fukunaga and I. Hosako, “Innovative non-invasive analysis techniques for cultural heritage using terahertz technology,” *Comptes Rendus Physique*, vol. 11, no. 7-8, pp. 519–526, 2010.

- [58] T. Hong, K. Choi, T. Ha, B. C. Park, K. I. Sim, J. H. Kim, J. H. Kim, J. E. Kwon, S. Lee, D. I. Kang, and H. H. Lee, “Terahertz Time-domain and Fourier-transform Infrared Spectroscopy of Traditional Korean Pigments,” *Journal of the Korean Physical Societ*, vol. 64, no. 5, pp. 727–731, 2014.
- [59] R. Nöller, “Cinnabar reviewed: Characterization of the red pigment and its reactions,” *Studies in Conservation*, vol. 60, no. 2, pp. 79–87, 2015.
- [60] A. M. Gómez Sepúlveda, “Aplicación de la técnica de terahertz para la obtención de imágenes y análisis espectroscópicos de pintura de caballeta. Evaluación de un técnica de análisis no invasivo.,” tesis de licenciatura, Escuela de Conservación y Restauración de Occidente, 2015.
- [61] RIKEN and NICT, “Terahertz database.” <http://thzdb.org/>.
- [62] Y. Yang, D. Zhai, Z. Zhang, and C. Zhang, “THz Spectroscopic Identification of Red Mineral Pigments in Ancient Chinese Artworks,” *Journal of Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves*, vol. 38, no. 10, pp. 1232–1240, 2017.
- [63] E. D’Angelo, “Development of computational three-dimensional THz-time domain hyperspectral imaging,” 2017.
- [64] C. de Galicia, “criterios de intervención.” <https://www.cultura.gal/es/criterios-intervencion>.
- [65] A. Gowen, C. O’Sullivan, and C. O’Donnell, “Terahertz time domain spectroscopy and imaging: Emerging techniques for food process monitoring and quality control,” *Trends in Food Science and Technology*, vol. 25, p. 40–46, 05 2012.

- [66] H. Silverman and D. Ruggles, *Cultural Heritage and Human Rights*. 2007.
- [67] A. González Salazar, L. Loza Ramírez, and J. H. Gómez Sención, “Características climáticas generales en la zona metropolitana de Guadalajara (zmg).,” *Sincronía*, 2010.