

Capítulo 5:

APLICACIÓN DE LAS TÉCNICAS DE LÓGICA DIFUSA A LA IDENTIFICACIÓN DE PIGMENTOS

En el capítulo anterior hemos presentado un sistema diseñado mediante técnicas de lógica difusa que, a partir de un espectro Raman obtenido en el laboratorio, y previamente filtrado si es necesario, es capaz de extraer la información que contiene, es decir, de localizar las bandas presentes en dicho espectro. Ahora, una vez obtenidas las bandas, debemos averiguar de qué pigmento son características esas bandas detectadas y así sabremos a qué pigmento o pigmentos corresponde el espectro incógnita. Para ello es necesario contar con una base de datos en la que se encuentren almacenadas las bandas características (sus posiciones frecuenciales) de los pigmentos conocidos más utilizados, es decir, lo que llamamos una base de datos de pigmentos patrones. Entonces, una vez detectadas las bandas presentes en el espectro incógnita, lo que se realiza es una comparación de este conjunto de bandas con las de la base de datos para intentar descubrir a cuál de los pigmentos podría corresponder el espectro. Esta tarea de comparación puede resultar más o menos laboriosa en función, entre otras cosas, de la experiencia del analista y también de los datos que se tenga a cerca de la muestra bajo estudio: color, época en la que presumiblemente se pintó, paleta del presunto autor, etc., para poder descartar algunos pigmentos. Con el fin de facilitar esta tarea de comparación e identificación, se propone un identificador automático de pigmentos, construido también mediante técnicas de lógica difusa, que completa el ciclo iniciado con el filtrado del espectro y seguido con la localización de las bandas presentes en ese espectro.

5.1 Planteamiento general del problema: identificación de pigmentos

En este caso el objetivo es realizar la comparación entre las bandas obtenidas por el localizador y las almacenadas en la base de datos, teniendo en cuenta que, del conjunto de bandas detectadas no todas tienen por qué pertenecer a un mismo pigmento sino que puede ser que pertenezcan a más de uno e incluso, que alguna

banda no pertenezca a ningún pigmento sino que sea producto del ruido. Para ello se propone un sistema (figura 5.1.1), basado en técnicas de lógica difusa, mediante el que se realiza una comparación banda a banda de cada patrón con el espectro a identificar y se obtiene el o los patrones con los que existen bandas coincidentes.

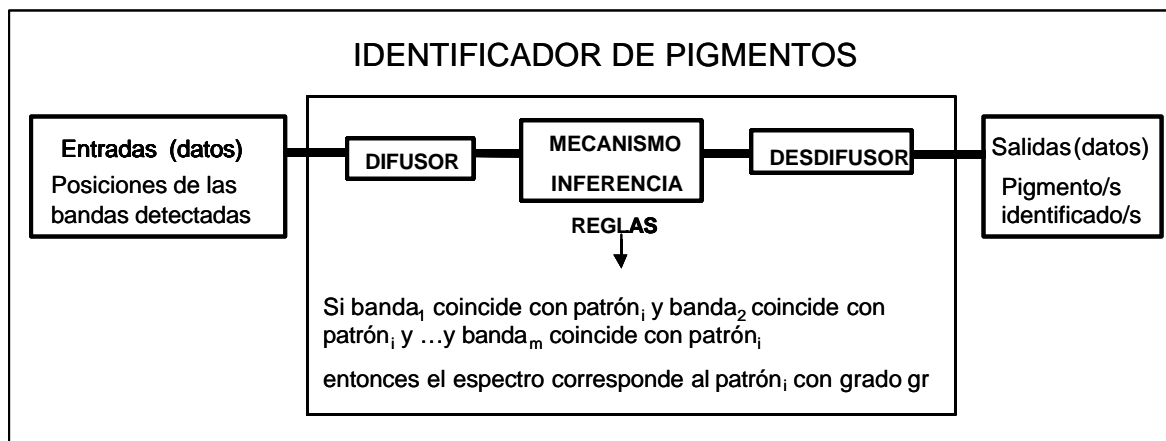


Figura 5.1.1. Esquema general del identificador de pigmentos propuesto.

Las variables de entrada a este sistema serán las posiciones frecuenciales de las bandas detectadas en el espectro incógnita. Estas bandas pueden haber sido obtenidas mediante inspección ocular o bien, como será nuestro caso, mediante el localizador de bandas diseñado y explicado en el capítulo anterior. Tendremos pues, tantas entradas al sistema como bandas se detecten en el espectro incógnita.

Las variables de salida que queremos obtener, a partir del conjunto de bandas detectado y haciendo uso de la base de datos de las bandas características de cada pigmento patrón, son los pigmentos a los que puede corresponder el espectro bajo estudio. Con el sistema diseñado, además de los pigmentos que tienen alguna banda coincidente con las bandas detectadas, podremos obtener también lo que denominaremos "grado de seguridad" de que realmente el espectro corresponda a ese pigmento, en función de la coincidencia entre sus bandas.

5.2 PARÁMETROS DE DISEÑO DEL SISTEMA DIFUSO DE IDENTIFICACIÓN

Como ya hemos visto en los capítulos precedentes, bs parámetros que debemos elegir para diseñar el sistema son los siguientes:

- **Conjuntos difusos** y sus **funciones características** asociadas de entrada y salida
- Conjunto de **reglas difusas** que modelan el sistema.

- **Mecanismo de inferencia:** elección de los **operadores matemáticos** correspondientes a los operadores lógicos que aparecen en las reglas, conectivos lógicos, implicación y agregación de las reglas.
- **Desdifusor:** método matemático mediante el cual, a partir del conjunto difuso de salida se obtiene el valor crisp (concreto) de la variable de salida.

Los conjuntos difusos de entrada se eligen para establecer el grado de coincidencia o no-coincidencia de las bandas detectadas con las bandas características de cada uno de los patrones. Por tanto, definiremos dos conjuntos difusos de entrada, *coincidencia* y *no-coincidencia*, para cada uno de los patrones. Así, si la base de datos utilizada cuenta con N patrones, tendremos 2N conjuntos difusos de entrada, N conjuntos de *coincidencia* y N de *no-coincidencia*.

Las funciones características asociadas a cada conjunto difuso de entrada se construyen de la siguiente manera: buscamos una función que, centrada en cada una de las bandas características del patrón, asigne el mayor grado de pertenencia (valor 1) a la posición exacta de la banda, un grado de pertenencia menor a los valores de posiciones frecuenciales adyacentes en un margen B, para permitir un cierto error en el cálculo de la posición de la banda, y un grado de pertenencia cero para las posiciones frecuenciales fuera de ese margen. Se han realizado pruebas con diferentes funciones: triangulares, cosenoidales, etc... resultando interesante para esta aplicación la utilización de la función "campana" ("bell-shaped") [20] ya que, además de ser una de las más típicas en aplicaciones difusas, es bastante plana alrededor del centro, es decir, permite pequeñas desviaciones de la posición del centro de la banda conservando valores de pertenencia elevados en ese margen.

Esta función es una generalización de la distribución de Cauchy utilizada en la teoría de la probabilidad, y está definida mediante tres parámetros (*a*, *b*, *c*) de la siguiente manera:

$$\text{función - campana} = \frac{1}{1 + \left| \frac{x - c}{a} \right|^{2b}}$$

donde *c* es el centro de la función, *a* es la semi-anchura (distancia desde el centro de la función hasta el punto en el que la función alcanza la mitad de su valor máximo) y *b* es un factor relacionado con la pendiente de la función. Para construir la función

característica de *coincidencia* utilizaremos funciones campana centradas en las bandas (posiciones frecuenciales) características del patrón y con una anchura de $B \text{ cm}^{-1}$, determinada en función del error que permitamos en la precisión de la posición de la banda; las de *no-coincidencia* se construyen restando la función característica de *coincidencia* a la unidad. Para cada patrón, la función característica asociada al conjunto difuso *coincidencia*, μ_{Ci} , presentará una campana en cada una de sus bandas características y la asociada al conjunto difuso *no-coincidencia*, μ_{NCi} , tendrá la forma inversa.

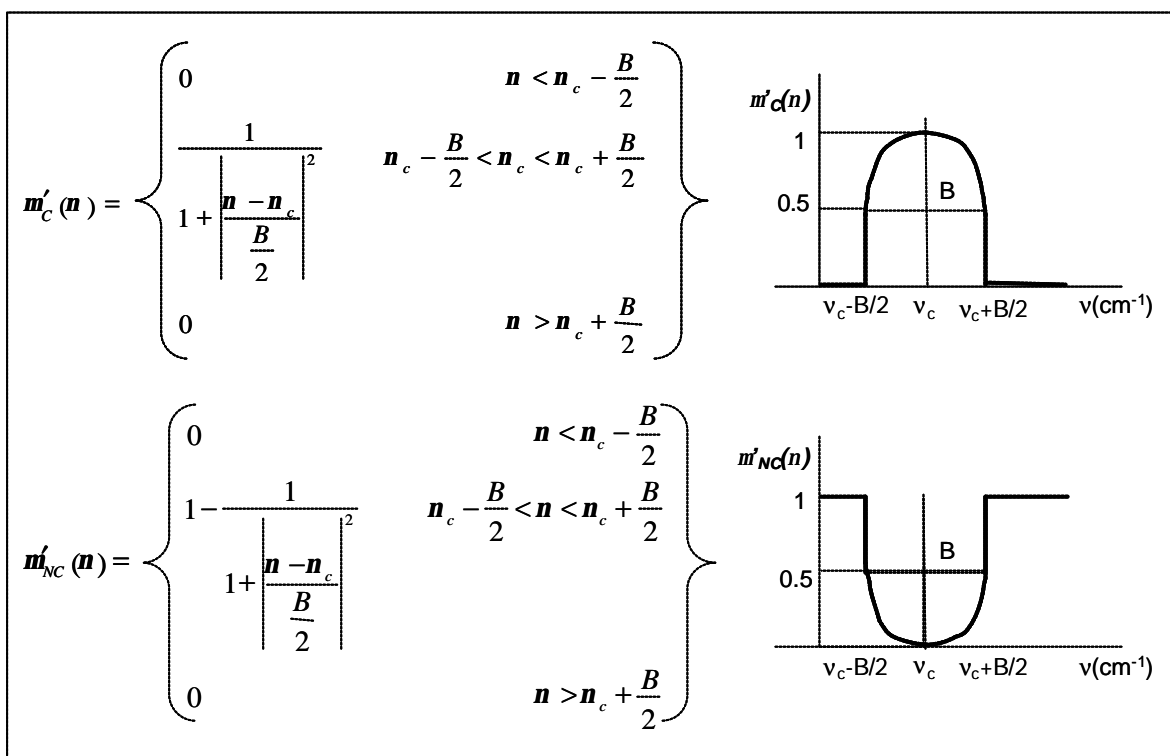


Figura 5.2.1. Expresión matemática y gráfica de cada una de las funciones campana que forman parte de las funciones características de entrada.

En la figura 5.2.1. podemos ver una de las campanas, centrada en una banda característica ν_c y acompañada de su expresión matemática. Vemos que en este caso el valor de c para cada banda será su posición frecuenciale, el valor de a corresponde a la semi-anchura $B/2$, margen de error que permitimos en la posición de la banda, y b se ha elegido igual a la unidad ya que proporciona una campana cuya función coincide exactamente con la de una función lorentziana, que es precisamente una de las funciones más utilizadas para aproximar una banda Raman. Se aprecia también que cuando la función de pertenencia alcanza un grado de 0.5 (o lo que es lo mismo, una anchura de B) la truncamos, para asegurarnos de no permitir un margen de error mayor al elegido.

En la figura 5.2.2 se muestran las funciones características completas de *coincidencia*, obtenida como la suma de las campanas centradas en cada una de las bandas características, y de *no-coincidencia*, inversa de la anterior, para un patrón-*i* con *m* bandas características $\nu_{i_1}, \nu_{i_2}, \dots, \nu_{i_m}$.

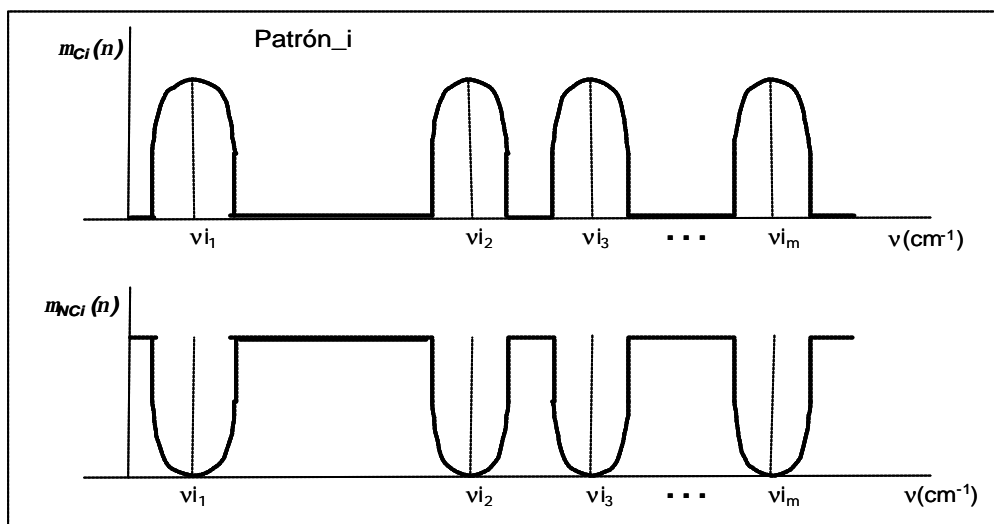


Figura 5.2.2. Funciones características de entrada.

Debido a que los conjuntos difusos y funciones características de entrada, *coincidencia* y *no-coincidencia*, se han definido de forma que resultan independientes para cada patrón, el sistema difuso propuesto puede interpretarse como *N* sistemas difusos, uno para cada patrón, cada uno con dos conjuntos difusos de entrada (*coincidencia* y *no-coincidencia*) y dos funciones características asociadas. En la figura 5.2.3 se muestra cómo sería este sistema para cada uno de los patrones.

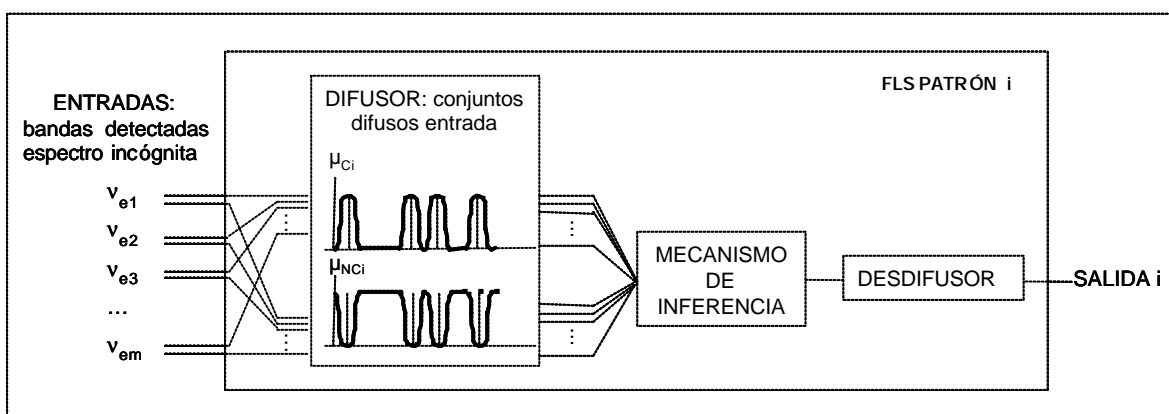


Figura 5.2.3. Sistema difuso independiente para cada patrón

La variable de salida es, por un lado, el nombre del pigmento o los pigmentos, con los que el sistema encuentra coincidencias entre las bandas de entrada y sus bandas

características, por otro lado, lo que denominamos "grado de seguridad" para cada uno de los pigmentos identificados en función del grado de coincidencia de las bandas de entrada con las del patrón y por último el número de bandas coincidentes respecto al número de bandas totales del patrón, expresado en %. Es decir, para cada patrón con el que se encuentra coincidencia entre sus bandas y las de la entrada, el sistema nos proporciona el nombre de ese pigmento, el grado de seguridad obtenido directamente de la inferencia de las reglas, el tanto por ciento de bandas detectadas y además si entre ellas se encuentra la banda o bandas fundamentales. Para calcular el grado de seguridad se propone el conjunto difuso de salida (*grado de seguridad*) para cada patrón, cuyo soporte es un único punto, lo que se conoce con el nombre de "singleton" [20]; la función característica asociada a este conjunto difuso, $\mu_{gr}(P_i)$, es la que se muestra en la figura 5.2.4, una función que toma el valor unidad para el patrón con el que se realiza la comparación en cada momento y cero en cualquier otro caso.

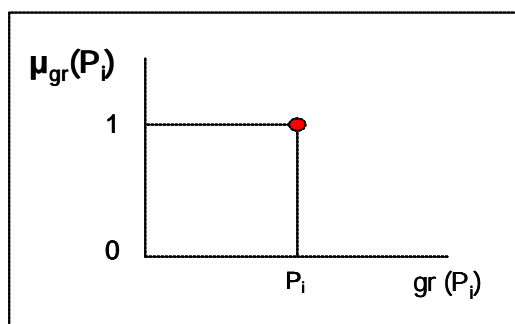


Figura 5.2.4. Función característica de salida para cada patrón

Agrupando la salida para los N patrones considerados en la base de datos, el conjunto difuso de salida sería como se muestra en la figura 5.2.5.

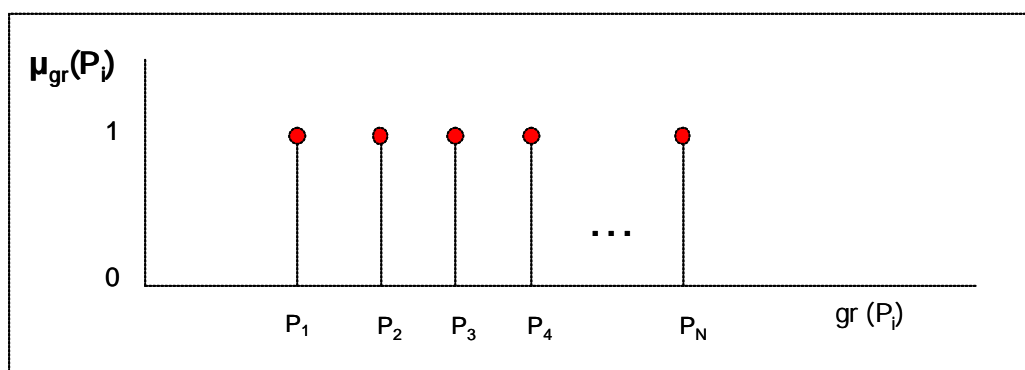


Figura 5.2.5. Función característica de salida completa.

5.3 REGLAS DIFUSAS

Para realizar la comparación de las bandas ve_1, ve_2, \dots, ve_m del espectro incógnita e_i con todos los patrones P_1, P_2, \dots, P_n de la base de datos y llegar a obtener a qué patrón, o patrones (en el caso de que se trate de una mezcla) corresponden las bandas del espectro, se ha establecido una sub-regla base del tipo:

Si ve_1 coincide con P_1 y ve_2 coincide con P_1 y ... y ve_m coincide con P_1
entonces e_i es P_1 con seguridad g_r

En ellas se observa que comparamos cada una de las bandas detectadas con las bandas de un patrón; esto lo repetiremos para cada patrón y por tanto tendremos una sub-regla base como la anterior para cada uno de los N patrones. El número de antecedentes de la sub-regla depende del número de bandas que hayan sido detectadas en el espectro incógnita.

En realidad, como ya hemos visto en los dos capítulos anteriores en los que hemos trabajado con reglas semejantes a esta, la podemos descomponer en tantas reglas como combinaciones posibles existen entre los antecedentes y los conjuntos difusos de entrada. Así, el número de reglas teóricamente posibles P_i para cada patrón (teniendo en cuenta que sólo tenemos un consecuente), al igual que en los dos capítulos anteriores, será:

$$P_i = \prod_m L_m \quad \text{para } m = 1 \dots M;$$

Donde m es el número de antecedentes (en este caso bandas detectadas) y L_m el número de conjuntos difusos posibles para cada antecedente (en este caso dos, *coincidencia y no-coincidencia*).

Entonces, para cada uno de los patrones, tendremos un conjunto de reglas teóricamente posibles semejante al siguiente:

- Si ve_1 coincide con P_1 y ve_2 coincide con P_1 y ... y ve_m coincide con P_1
- Si ve_1 coincide con P_1 y ve_2 coincide con P_1 y ... y ve_m no coincide con P_1
- Si ve_1 coincide con P_1 y ve_2 no coincide con P_1 y ... y ve_m coincide con P_1
- Si ve_1 coincide con P_1 y ve_2 no coincide con P_1 y ... y ve_m no coincide con P_1

...
 ...
 Si ve_1 no coincide con P_1 y ve_2 coincide con P_1 y ... y ve_m coincide con P_1
 Si ve_1 no coincide con P_1 y ve_2 coincide con P_1 y ... y ve_m no coincide con P_1
 Si ve_1 no coincide con P_1 y ve_2 no coincide con P_1 y ... y ve_m coincide con P_1
 Si ve_1 no coincide con P_1 y ve_2 no coincide con P_1 y ... y ve_m no coincide con P_1

entonces e_i es P_1 con seguridad gr

Hay que tener en cuenta que este conjunto de reglas variará en función del número de antecedentes, es decir, del número de bandas detectadas en el espectro bajo estudio. Por otra parte, tal y como ya hemos visto también en capítulos anteriores, de este conjunto de reglas debemos eliminar las que a priori son absurdas o creamos que no pueden ocurrir. En este caso se ha establecido que, si se encuentra coincidencia entre una banda de entrada y una de las bandas del patrón, se considerará que existe la posibilidad de que ese pigmento patrón forme parte del espectro incógnita, aunque con un grado de seguridad que variará en función del grado de coincidencia entre las bandas. Por tanto, la única regla que debe ser eliminada es la última, en la que se afirma que el patrón forma parte de la entrada cuando en realidad ninguna de las bandas de la entrada coincide con las del patrón y por tanto el grado de seguridad en este caso no tiene sentido calcularlo.

Expresado en forma matricial y asociando el 1 a grado de pertenencia de la variable de entrada a la función *coincidencia* y el 0 a grado de pertenencia de la variable de entrada a la función *no-coincidencia*, el conjunto de reglas será:

$$\mathbf{A} = \text{Conjunto de reglas} = \begin{pmatrix} 1 & 1 & \dots & 1 \\ 1 & 1 & \dots & 0 \\ 1 & 0 & \dots & 1 \\ 1 & 0 & \dots & 0 \\ \dots & & & \\ \dots & & & \\ 0 & 1 & \dots & 1 \\ 0 & 1 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & \dots & 1 \end{pmatrix}$$

5.4 MECANISMOS DE INFERENCIA

Vamos a ver ahora cuáles son los operadores elegidos para la traducción matemática de las reglas que modelan el identificador.

- **Conectivos lógicos entre antecedentes**

Elegimos para traducir el conectivo lógico “y” (and), que une los antecedentes, el operador mínimo por similitud con el criterio seguido en el filtro y el localizador y porque, al ser los grados de pertenencia a cada patrón menores o iguales a la unidad, el resultado al utilizar el operador mínimo será mayor que el obtenido mediante el operador producto y obtendremos así mayores grados de seguridad a la salida.

- **Implicación. Superficies de implicación.**

Para realizar la implicación (conectivo lógico “entonces”) podemos elegir entre el operador mínimo y el producto, ya que este tipo de conectivos se traduce por una t-norma. En este caso resulta indiferente la elección de un operador u otro, ya que, al ser el conjunto difuso de salida un singleton, el resultado de realizar la implicación es el mismo: tanto el mínimo como el producto de cualquier valor y la unidad da como resultado el valor que ya teníamos. Es decir que el resultado de realizar la implicación, independientemente del operador utilizado, será el valor calculado al resolver el multi-antecedente de las reglas. En este caso, debido a la singularidad de la forma elegida para el conjunto difuso de salida, la superficie de implicación para cada patrón se convierte en una recta que, para cada valor del multi-antecedente, toma ese mismo valor a la salida (figura 5.4.1).

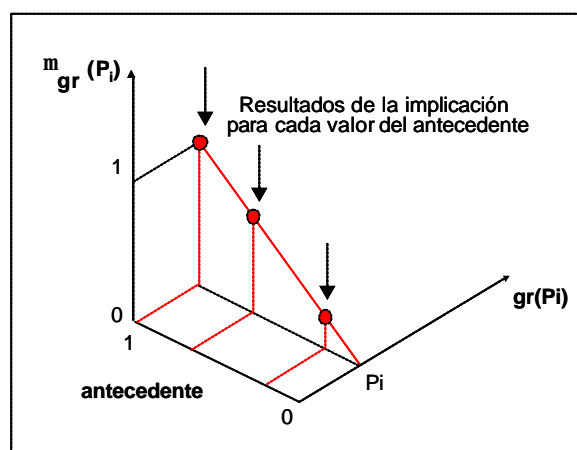


Figura 5.4.1. Superficie de implicación.

· Agregación

Para realizar la agregación de las reglas, como ya hemos visto en capítulos anteriores, elegiremos entre las dos t-conormas más habituales; el operador máximo o el operador suma. En este caso, al igual que ya hicimos en los anteriores sistemas diseñados, utilizaremos el operador máximo por simplicidad de cálculo.

Realizaremos la agregación del conjunto de reglas que tienen el mismo consecuente, es decir, en este caso el conjunto de reglas anteriormente propuesto para cada patrón.

Como ya se comentó en los capítulos anteriores, en la traducción matemática de las reglas se hace uso de las propiedades de conmutatividad de los operadores elegidos [54] y, para simplificar el cálculo, se realiza en primer lugar la agregación de las reglas: se halla el máximo de los valores escalares resultantes de los antecedentes, que llamaremos λ_{pi} puesto que tendremos un valor de λ para cada patrón, y después se realiza la implicación. Esto es:

$$\lambda_{pi} = \max \{ \min \{ \mu_{A_{jk}} (v_{ei_j}) : j=1, \dots, m \} : k=1, \dots, P_i \}$$

donde A_k representa en la regla k-ésima, el conjunto difuso asociado a la variable de entrada j-ésima: si $A_{jk}=1$ el conjunto difuso asociado es el de *coincidencia*, y si $A_{jk}=0$ el conjunto difuso asociado es el de *no-coincidencia*.

Este valor λ_{pi} es el que modificará, según el operador elegido, la función característica del conjunto difuso de salida *grado de seguridad* al realizar la implicación

$$\mu'_{gr} = \text{prod } \text{ó } \min \{ \lambda_{pi}, \mu_{gr} \} = \lambda_{pi}$$

En este caso hemos visto que, independientemente del operador utilizado, la implicación se traduce en conservar el valor que se había obtenido antes de realizarla, ya que la función característica μ_{gr} toma el valor unidad para un solo punto. Es decir, el resultado de la inferencia será el obtenido de resolver el multi-antecedente y realizar la agregación.

Como resultado final de aplicar el conjunto de reglas, la función característica de salida propuesta μ_{gr} quedará modificada y convertida en μ'_{gr} tal y como se muestra en la figura 5.4.2.

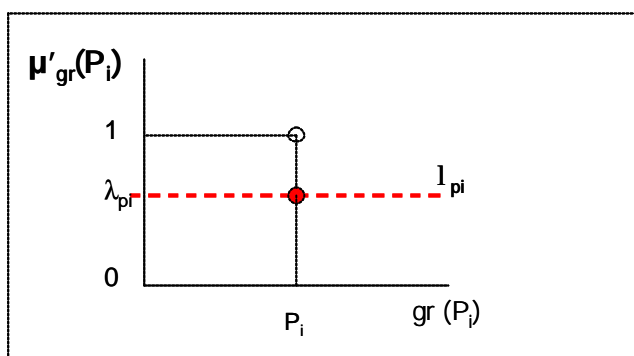


Figura 5.4.2. Función característica resultante a la salida para cada patrón.

Finalmente podemos unir los resultados obtenidos para cada uno de los patrones como se muestra en la figura 5.4.3.

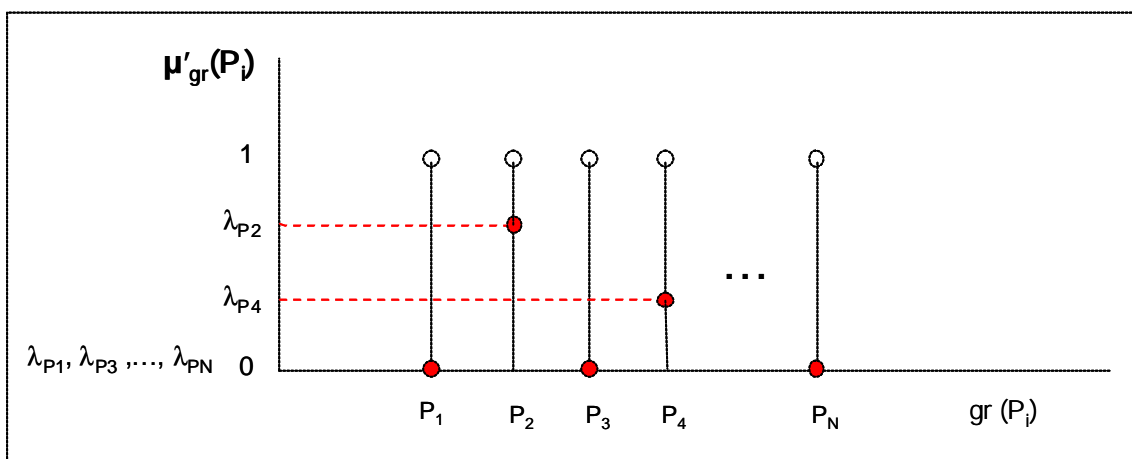


Figura 5.4.3. Función característica completa resultante a la salida.

5.5 DESDIFUSOR

Al tratarse el conjunto difuso de salida de un singleton no es necesario realizar desdifusión sino que directamente el valor que obtenemos a la salida es el resultado de la inferencia. Este valor es el que hemos llamado grado de seguridad y nos da una idea de con qué fiabilidad podemos afirmar que el espectro incógnita corresponde a ese pigmento, en función del grado de coincidencia entre las bandas de la entrada y las del patrón.

5.6 ESTRUCTURA FINAL DEL SISTEMA DISEÑADO

A modo de resumen se presentan a continuación los principales parámetros elegidos para su diseño.

- **Variables de entrada y salida:**
 - **entrada:** posiciones frecuenciales de las bandas detectadas en el espectro incógnita
 - **salida:** grado de seguridad de la correspondencia del patrón con el espectro incógnita

- **Funciones características:**
 - **Número:**
 - **entrada:** 2 funciones características para la variable de entrada **coincidencia y no-coincidencia** de las bandas de la entrada a cada patrón
 - **salida:** 1 función característica para la variable de salida **grado de seguridad**
 - **Forma:**
 - **entrada:** función campana ($a=v_c$; $b=2.5\text{cm}^{-1}$; $c=1$)
 - **salida:** singleton

- **Reglas** que contribuyen a la identificación de los pigmentos presentes en el espectro bajo estudio:
Conjunto de reglas = [1 1...1, 1 1...0, 1 0 ... 1, 1 0 ... 0, 0 1 ... 1, 0 1 ... 0, 0 0 ...1];
Regla no utilizada = [0 0 ... 0];

- **Mecanismo de inferencia:** la traducción matemática de las reglas se realiza mediante los siguientes operadores matemáticos:
 - el operador lógico **y** entre antecedentes: se traduce al operador **mín**
 - la **implicación lógica** que en este caso es **entonces**: es indiferente ya que lo que hace es conservar el valor ya obtenido
 - la **agregación de las reglas**: se realiza mediante el operador **máx**

- **Desdifusor:** en este caso no es necesario realizar desdifusión ya que el conjunto difuso de salida está formado por un solo punto.

El diagrama de bloques del sistema es el que se presenta a continuación (figura 5.6.1)

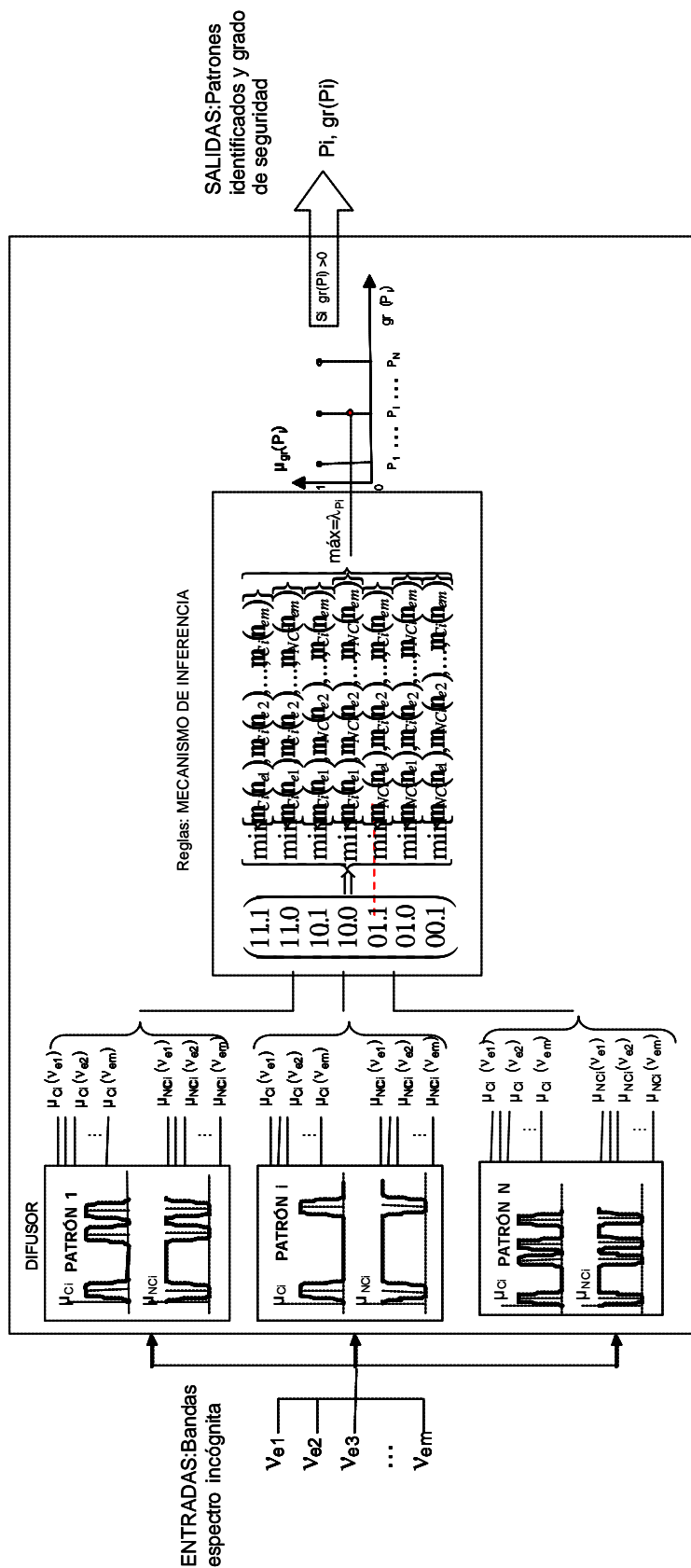


Figura 5.6.1 Diagrama de bloques del sistema.

Una vez establecido el diseño del sistema difuso para la identificación de pigmentos, vamos a hacer un estudio del funcionamiento del sistema diseñado, probándolo con espectros simulados, lo que en este caso quiere decir con conjuntos de bandas de prueba, y después lo probaremos con algunos de los resultados obtenidos con el localizador de bandas y mostrados en el capítulo anterior. Para ello es necesario determinar previamente la base de datos de pigmentos patrones con la que se va a realizar la comparación de las bandas Raman detectadas.

5.7 BASE DE DATOS FORMADA POR BANDAS RAMAN DE PIGMENTOS DE REFERENCIA

Una base de datos de pigmentos puede establecerse de muchas maneras: por épocas de utilización, por colores, por técnicas artísticas en las que se utiliza, por composición, por origen geográfico del pigmento, por fabricante, etc... El laboratorio de espectroscopía Raman de la UPC cuenta con una extensa colección de pigmentos de diversas épocas y diferentes fabricantes (figura 5.7.1).

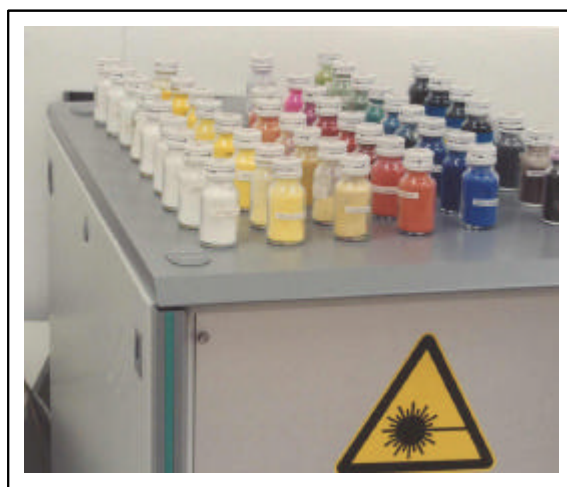


Figura 5.7.1. Una parte de la colección de pigmentos del laboratorio Raman de la UPC

Si se dispone de información sobre la obra bajo estudio, presunto autor, época de ejecución o lugar en el que se pintó, se puede reducir la base de datos a los pigmentos patrones que se ajustan a esa información. Esto resulta muy útil ya que en realidad la búsqueda en cualquier base de datos es tanto más efectiva cuando ésta contiene todos los posibles pigmentos a los que la muestra desconocida puede corresponder y no más. Por ejemplo si realizamos un estudio sobre un cuadro presuntamente atribuido

a Velázquez, podemos trabajar con una base de datos reducida a tres pigmentos azules (lapislázuli, azurita y esmalte), un pigmento amarillo (amarillo de plomo estaño), dos rojos (bermellón y laca), un negro (negro de hueso), un blanco (blanco de plomo) y cuatro tierras (tierra verde, tierra roja, ocre marrón y ocre amarillo) ya que estos son los pigmentos encontrados en los estudios realizados sobre algunos de sus cuadros [14].

Por todo lo dicho anteriormente, el software diseñado para el identificador de pigmentos permite cambiar la base de datos siempre que sea necesario, añadir o quitar pigmentos de tal manera que se pueda ir ajustando a las necesidades del estudio que se realiza en ese momento. La base de datos que vamos a utilizar en este trabajo no contiene todos los pigmentos de los que disponemos, que son muchísimos, sino que se compone de 14 pigmentos, es decir de sus bandas Raman características, seleccionados entre los que más frecuentemente aparecen en los cuadros que habitualmente se analizan.

Utilizaremos una base de datos de 14 patrones, de los que hemos almacenado las posiciones frecuenciales (en cm^{-1}) de sus bandas Raman características. Para obtener estas bandas se ha preparado previamente una muestra de cada patrón: se ha mezclado el pigmento en polvo (figura 5.7.2) con agua y con aceite de linaza como aglutinantes, reproduciendo así las dos técnicas pictóricas más habituales: óleo y acuarela.



Figura 5.7.2. Pigmentos en polvo.

Una vez preparados los patrones se ha medido el espectro de cada uno de ellos, tanto con agua como con aceite, obteniéndose normalmente mejores resultados con la muestra de pigmento aglutinado con agua ya que el aceite de linaza presenta un elevado nivel de fluorescencia (ocurre con frecuencia en los compuestos de origen orgánico) y en cambio el agua tiene un espectro Raman muy débil. De los espectros se han extraído las bandas Raman características pertenecientes a cada uno de los pigmentos patrones y se han almacenado en la base de datos. Estos 14 patrones corresponden a los colores de la paleta básica de un pintor: blanco, amarillo, rojo y azul.

Los patrones seleccionados son:

- **Blanco de plomo** ($[2\text{PbCO}_3(\text{OH})_2]$, carbonato básico de plomo): fue sintetizado ya en la antigüedad (anterior al año 500 a.C.) y está considerado uno de los pigmentos artificiales más antiguos. Hasta la mitad del siglo XIX fue el único pigmento blanco utilizado en pintura al óleo, y su empleo no disminuyó con la aparición de los nuevos blancos [62].
- **Anatasa** (dióxido de titanio, TiO_2): este pigmento apareció en pintura tras la Iª Guerra Mundial y fue de uso común entre ambas guerras mundiales hasta la aparición del rutilo a partir de 1939 (también dióxido de titanio pero con distinta cristalización), que presenta mejores cualidades en pintura al óleo [62], [64], [65].
- **Amarillo de plomo estaño tipo I** (Pb_2SnO_4 , estannato de plomo): este pigmento fue utilizado por los pintores europeos entre 1450 y 1750 [62], aunque Ashok Roy sitúa casi el 100% de su uso hasta finales del siglo XVII [64].
- **Amarillo Ternario** ($\text{Pb}_2(\text{Sn}_x\text{Sb}_{2-x})\text{O}_{7-x/2}$, triple óxido de plomo estaño y antimonio): pigmento utilizado por los artistas del s.XVII, principalmente en el entorno de Roma, que ha sido confundido con el amarillo de Nápoles y el de plomo-estaño hasta la publicación de Roy y Berrie (1998), de la National Gallery de Londres y la National Gallery de Washington, que aporta la formulación de este pigmento triple óxido de plomo-estaño-antimonio, basándose en los estudios de Cascales [66].

- **Amarillo de Nápoles** ($Pb_3(SbO_4)$, antimoniato de plomo): se obtiene calcinando litargirio con trióxido de antimonio. Se fabrica artificialmente al menos desde el siglo XV. Fue sustituido por el amarillo de cadmio a mediados del siglo XIX [63].
- **Amarillo de Cromo** ($PbCrO_4$, cromato de plomo): aunque existe un raro mineral, denominado crocoíta, que contiene cromato de plomo, nunca fue utilizado como pigmento. El pigmento amarillo de cromo fue fabricado por primera vez entre 1797 y 1809, aproximadamente, y fue introduciéndose progresivamente en pintura. Los materiales de cromo fueron sustituidos por diferentes pigmentos sintéticos modernos (Cd, Ti) introducidos a lo largo del siglo XX [62], [63].
- **Amarillo de Cadmio** (CdS, sulfuro de cadmio): en 1830 se pintaba ya con amarillo de cadmio, pero hasta el año 1849 no se fabricó en grandes cantidades. El mineral greenoquita, un sulfuro de cadmio natural que se encuentra muy raramente, no ha sido, que se sepa, utilizado como pigmento [62].
- **Minio de Plomo** (Pb_3O_4 , peróxido de plomo): parece que el actual minio de plomo, llamado en ocasiones rojo de saturno, se aplicaba antiguamente en la pintura al fresco. A partir del Renacimiento se encuentra en la pintura de caballete. Es un pigmento que acelera el secado del aceite pero su solidez a la luz es muy mala [62].
- **Minio de hierro** (Fe_2O_3 , óxido férrico): este pigmento se utiliza desde la antigüedad más temprana. Se presenta en forma natural como mena o mineral de hierro y se designa también con el nombre de hematites. Mezclado con arcilla y cuarzo, también se denomina rojo de óxido o rojo de Persia. Si se prepara por precipitación es lo que conocemos como rojo de Marte [62].
- **Bermellón** (HgS, sulfuro de mercurio): existe como mineral (cinabrio) desde la antigüedad. Sin embargo, la versión sintética (que data del siglo VIII en las referencias europeas) es la normalmente utilizada desde hace muchos siglos. Este pigmento fue utilizado hasta principios del siglo XX en que fue desplazado por los rojos de cadmio [62].

- **Azurita** ($2\text{CuCO}_3\text{Cu}(\text{OH})_2$, carbonato básico natural de cobre con contenido de agua de cristalización): la azurita, utilizada desde la antigüedad, fue desapareciendo de la paleta de los pintores en Europa a principios del siglo XVIII coincidiendo con la invención del azul de Prusia en 1704 [62].
- **Azul ultramar** ($(\text{Na}_{10}\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_4\text{S}_2)_x$, silicato de aluminio y sodio con azufre): como mineral (lapislázuli) es conocido desde la antigüedad y se fabrica como pigmento sintético desde aproximadamente 1828 [62].
- **Azul de Índigo** (tinte orgánico): el azul de índigo natural, que no es un pigmento sino un tinte, ya en los tiempos de la antigüedad, y de forma especial en la India (de donde procede su nombre), se obtenía a gran escala a partir de la planta *indigofera tinctoria*. En Europa fue empleado desde el siglo XIV, y muy especialmente en el siglo XVII, época en que era importado por las grandes compañías de la Indias Orientales. Parece, según las referencias, que desapareció de la pintura al óleo en el siglo XVIII para ser utilizado sólo en acuarela. Al igual que el esmalte de cobalto, fue desplazado en pintura al óleo por el azul de Prusia. [62] Por lo que respecta al azul de índigo artificial, fue sintetizado por primera vez en 1870 por Bayer & Emmerling [64].
- **Azul de Prusia** ($[(\text{CN}_6)_3 \cdot 14-16\text{H}_2\text{O}]$, ferrocianuro férrico): en el año 1704 se descubrió este pigmento fuertemente colorante y de azul profundo. Desde el año 1730 se emplea en escala creciente [63], [64].

Las bandas características de estos patrones son las que se presentan en la siguiente tabla (Tabla 5.7.3). Las bandas acompañadas de las letras vs (very strong) o de una s (strong) son las de mayor intensidad normalmente denominadas fundamentales, las acompañadas de una m (medium) son las de intensidad media y las acompañadas por una w (weak) o una vw (very weak) son las de intensidad débil o muy débil.

PIGMENTO	BANDAS CARACTERÍSTICAS					
Blanco de plomo	104 s	409 w	1050 vs			
Anatasa	141 s	194 vw	395 w	514 w	636 w	
Amarillo de plomo- estaño I	130 s	196 s	276 m	292 m	305 w	338w
	459 s	527 m	616 vw			
Amarillo de Nápoles	138 vs	309 m	343 m	510 m	660 m	753 w
Amarillo Ternario	140 vs 770 vw	299 w	336 s	373 w	452 w	509 m
Amarillo de cromo	138 w	362 m	846 s			
Amarillo de Cadmio	305 s	609 s				
Bermellón	256 s	347 m	376 vw			
Minio de plomo	122 vs	150 m	223 w	313 w	391 w	479 vw
	551 vs					
Minio de hierro	220 vs	286 vs	402 m	491 w	601 w	
Azul ultramar	258 m	287 w	549 s	590 m	811 m	1096 s
Azurita	145 w	180 w	250 m	284 w	335 w	403 vs
	545 w	746 w	767 m	839 m	940 w	1098 m
	1432 m	1459 w	1580 m	1623 vw		
Azul de Prusia	282 vw	538 vw	2012 m	2154 vs		
Azul de Índigo	550 m	600 m	755 m	1150 s	1256 s	1310 m
	1368 vs	1576 vs	1596 vs	1634 m	1698 s	

Tabla 5.7.3. Pigmentos patrones y bandas características

Sin embargo, en la práctica es difícil que en una medida sobre una obra real aparezcan las bandas etiquetadas como débiles (y a veces, en presencia de fluorescencia, incluso las medias). Por ello hemos simplificado nuestra base de datos (Tabla 5.7.4.), tomando de cada pigmento las bandas fundamentales o más intensas y las bandas medias, y sólo las débiles en el caso de que no haya medias o exista confusión con otros pigmentos debido a que tengan bandas coincidentes.

BASE DE DATOS						
PIGMENTO	BANDA/S FDAMNTAL/ES		BANDAS MEDIAS			
Blanco de plomo	104	1050	409 w			
Anatasa	141		395 w	514 w	636 w	
Amarillo de plomo- estaño I	130	196	276 m	292 m	527 m	
	459					
Amarillo de Nápoles	138		2309m	343 m	384 m	510 m 660 m
Amarillo Ternario	140		336 m	509 m		
Amarillo de cromo	846		362 m			
Amarillo de Cadmio	305	609				
Bermellón	256		347 m			
Minio de plomo	122	551	150 m	223 w	313 w	391 w 479 vw
Minio de hierro	220	286	402 m			
Azul ultramar	549		258 m	590 m	811 m	1096 s
Azurita	403		250 m	767 m	839 m	1098 m 1432 m
			1580 m			
Azul de Índigo	1368	1576	1150 s	1256 s	1698 s	
	1596					
Azul de Prusia	2154		2012 m			

Tabla 5.7.4. Patrones y bandas características consideradas en la base de datos del identificador.

5.8 ESTUDIO TEÓRICO DEL FUNCIONAMIENTO DEL IDENTIFICADOR

Con el objetivo de probar la bondad del sistema diseñado, se han realizado diversas pruebas con la base de datos propuesta y entradas elegidas reproduciendo distintas situaciones con las que nos podemos encontrar en la práctica al trabajar con entradas procedentes de espectros experimentales. A continuación se detallan los distintos resultados.

· Coincidencia exacta de la entrada con un patrón

Probamos el sistema con las dos bandas más fuertes del pigmento azul de Prusia situadas en 2012 y 2154 cm^{-1} .

El identificador nos devuelve el siguiente resultado:

Entrada (cm-1): 2012, 2154

El sistema de medición ha detectado correspondencia con el/los patrón/es:

- Azul de Prusia [(CN₆)₃.14-16H₂O] (patrón 9):

Se han detectado 2 bandas de las 2 que tiene el patrón (un 100%):

- 2012 cm^{-1} , correspondiente a la(s) banda(s) 2012 cm^{-1} del patrón.

- 2154 cm^{-1} , correspondiente a la(s) banda(s) 2154 cm^{-1} del patrón. (Banda fundamental).

Grado con el que se puede asegurar que las bandas coincidentes se corresponden con el patrón (siendo 1 la completa seguridad y 0 la seguridad nula): 1 sobre 1.

Vemos que el pigmento ha sido identificado correctamente a partir de sus bandas.

· Presencia de una banda falsa entre las bandas detectadas

Probamos ahora el sistema con las mismas bandas que en el caso anterior pero introduciendo una banda falsa en la posición 2100 cm^{-1} .

El identificador entrega el siguiente resultado:

Entrada (cm-1): 2012, 2100, 2154

El sistema de medición ha detectado correspondencia con el/los patrón/es:

- Azul de Prusia [(CN6)3.14-16H2O] (patron 9):

Se han detectado 2 bandas de las 2 que tiene el patron (un 100%):

- 2012 cm-1, correspondiente a la(s) banda(s)2012 cm-1 del patron.

- 2154 cm-1, correspondiente a la(s) banda(s)2154 cm-1 del patron. (Banda fundamental).

Grado con el que se puede asegurar que las bandas coincidentes se corresponden con el patron (siendo 1 la completa seguridad y 0 la seguridad nula): 1 sobre 1.

El resultado es el mismo que en el caso anterior. Vemos que la banda falsa ha sido completamente ignorada y la identificación ha resultado correcta. Por tanto, las bandas falsas no afectarán al sistema diseñado

· **Detección únicamente de la banda fundamental**

En este caso la entrada es la banda fundamental del bermellón, situada en 253 cm⁻¹ suponiendo una situación muy frecuente en la que, debido a la fluorescencia solo se detecta la banda de mayor intensidad, quedando las demás totalmente enmascaradas. El resultado del identificador es:

Entrada (cm-1): 253

El sistema de medicion ha detectado correspondencia con el/los patron/es:

- Bermellón [HgS Cinabrio] (patron 6):

Se han detectado 1 bandas de las 2 que tiene el patron (un 50%):

- 253 cm-1, correspondiente a la(s) banda(s)253 cm-1 del patron. (Banda fundamental).

Grado con el que se puede asegurar que las bandas coincidentes se corresponden con el patron (siendo 1 la completa seguridad y 0 la seguridad nula): 1 sobre 1.

Vemos que el grado de seguridad de la banda detectada es 1, es decir, coincide perfectamente. El resultado también especifica que se ha detectado 1 de las 2 bandas que tiene el patrón, es decir un 50%; el identificador expresará en tanto por ciento el número de bandas detectadas en función del número de bandas que tiene el patrón.

· **Desplazamiento pequeño de una de las bandas**

Vamos a probar ahora con una entrada compuesta por las cuatro bandas de la anatasa, 141, 395, 514, y 636 cm^{-1} pero una de ellas, la fundamental, ligeramente desplazada a 143 cm^{-1} . De esta manera simulamos que, a causa del ruido, el localizador de bandas sitúe alguna de las bandas ligeramente desplazada. El resultado del identificador es:

Entrada (cm^{-1}): 143, 395, 514, 636

El sistema de medición ha detectado correspondencia con el/los patrón/es:

- Anatasa (patrón 2):

Se han detectado 4 bandas de las 4 que tiene el patrón (un 100%):

- 143 cm^{-1} , correspondiente a la(s) banda(s) 141 cm^{-1} del patrón. (Banda fundamental).

- 395 cm^{-1} , correspondiente a la(s) banda(s) 395 cm^{-1} del patrón.

- 514 cm^{-1} , correspondiente a la(s) banda(s) 514 cm^{-1} del patrón.

- 636 cm^{-1} , correspondiente a la(s) banda(s) 636 cm^{-1} del patrón.

Grado con el que se puede asegurar que las bandas coincidentes se corresponden con el patrón (siendo 1 la completa seguridad y 0 la seguridad nula): 0.60976 sobre 1.

Como se puede apreciar el desplazamiento de las bandas afecta al grado de seguridad que en este caso ya no es 1 sino 0.60976, y será tanto menor cuanto más desplazada esté la banda de la del patrón. Sin embargo todas las bandas siguen siendo identificadas (100%), siempre que la banda o bandas desplazadas lo estén menos de $B/2$ a cada lado de la posición de la banda. En estas pruebas el valor de B se ha establecido de 5 cm^{-1} , el menor ancho de banda para una banda Raman. Esto significa que el sistema sigue identificando la banda con un desplazamiento menor o igual a 2.5 cm^{-1} a cada lado de la posición real de la banda.

· **Desplazamiento importante de una de las bandas**

Vamos ahora a trabajar con la misma entrada que en el caso anterior pero desplazando la fundamental en 6 cm^{-1} , un valor muy superior a los 2.5 cm^{-1} que el sistema permite para seguir detectando la banda.

Entrada (cm-1): 147, 395, 514, 636

El sistema de medición ha detectado correspondencia con el/los patrón/es:

- Anatasa (patrón 2):

Se han detectado 3 bandas de las 4 que tiene el patrón (un 75%):

- 395 cm-1, correspondiente a la(s) banda(s) 395 cm-1 del patrón.

- 514 cm-1, correspondiente a la(s) banda(s) 514 cm-1 del patrón.

- 636 cm-1, correspondiente a la(s) banda(s) 636 cm-1 del patrón.

Grado con el que se puede asegurar que las bandas coincidentes se corresponden con el patrón (siendo 1 la completa seguridad y 0 la seguridad nula): 1 sobre 1.

En este caso vemos que la banda desplazada es interpretada como una banda falsa que no coincide con el patrón y por tanto se identifican tres bandas de las cuatro, esto es un 75%. El grado de seguridad, al ser eliminada la banda desplazada, vuelve a ser 1 ya que las otras tres sí coinciden con las del patrón.

· **Desplazamiento pequeño de varias bandas**

Vamos a coger ahora el blanco de plomo y a desplazar sus dos bandas principales, situadas en 104 y 1050, una cantidad menor a B/2 para que puedan ser detectadas, por ejemplo 2 cm⁻¹. El resultado es:

Entrada (cm-1): 102, 1048

El sistema de medición ha detectado correspondencia con el/los patrón/es:

- Blanco de plomo (patrón 1):

Se han detectado 2 bandas de las 2 que tiene el patrón (un 100%):

- 102 cm-1, correspondiente a la(s) banda(s) 104 cm-1 del patrón. (Banda fundamental).

- 1048 cm-1, correspondiente a la(s) banda(s) 1050 cm-1 del patrón. (Banda fundamental).

Grado con el que se puede asegurar que las bandas coincidentes se corresponden con el patrón (siendo 1 la completa seguridad y 0 la seguridad nula): 0.60976 sobre 1.

El sistema nos dice que han podido detectar las dos bandas del patrón aunque el grado de seguridad es de 0.60976 debido al desplazamiento.

· **Desplazamiento importante de varias bandas**

Vamos a ver que ocurre si repetimos el caso anterior pero con un desplazamiento mayor a $B/2$, que en estos ejemplos es $2,5 \text{ cm}^{-1}$, y por ejemplo desplazamos las bandas 4 cm^{-1} de su posición real. El resultado es el siguiente:

Entrada (cm-1): 100, 1046

No se han encontrado correspondencias con ninguno de los patrones.

Observamos que si desplazamos las bandas más de $B/2$, los $2,5 \text{ cm}^{-1}$ permitidos, el sistema ya no encuentra coincidencia entre las bandas y no identifica ningún pigmento.

· **Bandas desplazadas en sentidos opuestos**

Vamos a probar ahora qué ocurre si el desplazamiento no es debido a la calibración sino a una mala localización a causa del ruido; desplazamos la banda de 104 a 103 cm^{-1} y la de 1050 a 1052 cm^{-1} . El resultado es el siguiente:

Entrada (cm-1): 103, 1052

El sistema de medición ha detectado correspondencia con el/los patrón/es:

- Blanco de plomo (patrón 1):

Se han detectado 2 bandas de las 2 que tiene el patrón (un 100%):

- 103 cm^{-1} , correspondiente a la(s) banda(s) 104 cm^{-1} del patrón. (Banda fundamental).

- 1052 cm^{-1} , correspondiente a la(s) banda(s) 1050 cm^{-1} del patrón. (Banda fundamental).

Grado con el que se puede asegurar que las bandas coincidentes se corresponden con el patrón (siendo 1 la completa seguridad y 0 la seguridad nula): 0.60976 sobre 1.

Vemos que en este caso el resultado es el mismo que en el caso visto en el apartado 5.8.2.6, las bandas son identificadas ya que el desplazamiento es menor que $B/2$, pero el grado de seguridad no es 1 debido al desplazamiento.

· **Banda común a dos pigmentos**

Existen pigmentos que tienen alguna banda característica en posiciones muy cercanas. Este es el caso por ejemplo del azul ultramar y el minio: el azul ultramar tiene su banda fundamental en 549 cm^{-1} y el minio de plomo una de las más fuertes en 551 cm^{-1} . Vamos a ver que ocurre si detectamos una banda en una posición muy cercana a ambas bandas:

Entrada (cm-1): 550.5

El sistema de medición ha detectado correspondencia con el/los patrón/es:

- Minio de Plomo (patrón 5):

Se han detectado 1 bandas de las 6 que tiene el patrón (un 16.6667%):

- 550.5 cm-1, correspondiente a la(s) banda(s) 551 cm-1 del patrón. (Banda fundamental).

Grado con el que se puede asegurar que las bandas coincidentes se corresponden con el patrón (siendo 1 la completa seguridad y 0 la seguridad nula): 0.96154 sobre 1.

- Azul ultramar (patrón 8):

Se han detectado 1 bandas de las 5 que tiene el patrón (un 20%):

- 550.5 cm-1, correspondiente a la(s) banda(s) 549 cm-1 del patrón. (Banda fundamental).

Grado con el que se puede asegurar que las bandas coincidentes se corresponden con el patrón (siendo 1 la completa seguridad y 0 la seguridad nula): 0.73529 sobre 1.

Se puede observar que, como el desplazamiento con respecto a las bandas reales de los dos patrones es menor a $B/2$, ambas bandas son identificadas. Los grados de coincidencia son diferentes ya que la banda de 550.5 está más cercana a la de 551 del minio que a la de 549 del azul ultramar. En esta situación, será inevitable que el identificador encuentre coincidencia con ambos pigmentos ya que esta coincidencia es real. En estos casos tendremos que ayudarnos del tanto por ciento de bandas detectadas, del grado de coincidencia y de si la banda coincidente es la fundamental o no para decidir si corresponde a un patrón u otro.

· **Bandas fundamentales de dos pigmentos distintos**

Veamos que ocurre si se detectan sólo dos bandas y corresponden a fundamentales de pigmentos diferentes, por ejemplo al bermellón, cuya fundamental se encuentra en 253 cm^{-1} y al azul de Prusia, con banda fundamental en 2154 cm^{-1} .

Entrada (cm-1): 253, 2154

El sistema de medición ha detectado correspondencia con el/los patrón/es:

- *Bermellón [HgS Cinabrio] (patrón 6):*

Se han detectado 1 banda de las 2 que tiene el patrón (un 50%):

- *253 cm-1, correspondiente a la(s) banda(s) 253 cm-1 del patrón. (Banda fundamental).*

Grado con el que se puede asegurar que las bandas coincidentes se corresponden con el patrón (siendo 1 la completa seguridad y 0 la seguridad nula): 1 sobre 1.

- *Azul de Prusia [(CN6)3.14-16H2O] (patrón 9):*

Se han detectado 1 banda de las 2 que tiene el patrón (un 50%):

- *2154 cm-1, correspondiente a la(s) banda(s) 2154 cm-1 del patrón. (Banda fundamental).*

Grado con el que se puede asegurar que las bandas coincidentes se corresponden con el patrón (siendo 1 la completa seguridad y 0 la seguridad nula): 1 sobre 1.

Comprobamos que el sistema funciona correctamente y detecta los dos pigmentos indicando la coincidencia exacta de las bandas mediante un grado de seguridad igual a 1 y aunque nos dice que sólo una de las bandas ha sido detectada, nos especifica en ambos casos que se trata de la fundamental.

· **Mezcla de dos pigmentos**

Probemos ahora con las mismas entradas que en el caso anterior, bermellón y azul de Prusia, pero en este caso con todas sus bandas características.

Entrada (cm-1): 253, 344, 2012, 2154

El sistema de medición ha detectado correspondencia con el/los patrón/es:

- *Bermellón [HgS Cinabrio] (patrón 6):*

Se han detectado 2 bandas de las 2 que tiene el patron (un 100%):

- 253 cm⁻¹, correspondiente a la(s) banda(s)253 cm⁻¹ del patron. (Banda fundamental).

- 344 cm⁻¹, correspondiente a la(s) banda(s)344 cm⁻¹ del patron.

Grado con el que se puede asegurar que las bandas coincidentes se corresponden con el patron (siendo 1 la completa seguridad y 0 la seguridad nula): 1 sobre 1.

- Azul de Prusia [(CN₆)₃.14-16H₂O] (patron 9):

Se han detectado 2 bandas de las 2 que tiene el patron (un 100%):

- 2012 cm⁻¹, correspondiente a la(s) banda(s)2012 cm⁻¹ del patron.

- 2154 cm⁻¹, correspondiente a la(s) banda(s)2154 cm⁻¹ del patron. (Banda fundamental).

Grado con el que se puede asegurar que las bandas coincidentes se corresponden con el patron (siendo 1 la completa seguridad y 0 la seguridad nula): 1 sobre 1.

Vemos que la identificación es total, los dos pigmentos son identificados correctamente: el 100% de las bandas de ambos y un grado de seguridad de las bandas de 1 en los dos casos.

5.9 RESULTADOS DE IDENTIFICACIÓN DE PIGMENTOS ARTÍSTICOS A PARTIR DE ESPECTROS EXPERIMENTALES

Vamos ahora a aplicar el sistema diseñado a algunos de los conjuntos de bandas detectados en espectros Raman y presentados como resultados experimentales en el capítulo anterior.

· Espectro I

El conjunto de bandas resultantes de la localización automática es:

141.3926, 194.1392, 394.9467, 512.7783, 635.5454 cm⁻¹.

El resultado del identificador es:

Entrada (cm⁻¹): 141.3926, 194.1392, 394.9467, 512.7783, 635.5454

El sistema de medición ha detectado correspondencia con el/los patrón/es:

- Anatasa (patrón 2):

Se han detectado 4 bandas de las 4 que tiene el patrón (un 100%):

- 141.3926 cm⁻¹, correspondiente a la(s) banda(s) 141 cm⁻¹ del patrón. (Banda fundamental).

- 394.9467 cm⁻¹, correspondiente a la(s) banda(s) 395 cm⁻¹ del patrón.

- 512.7783 cm⁻¹, correspondiente a la(s) banda(s) 514 cm⁻¹ del patrón.

- 635.5454 cm⁻¹, correspondiente a la(s) banda(s) 636 cm⁻¹ del patrón.

Grado con el que se puede asegurar que las bandas coincidentes se corresponden con el patrón (siendo 1 la completa seguridad y 0 la seguridad nula): 0.80723 sobre 1.

- Amarillo de Plomo-Estaño (patrón 11):

Se han detectado 1 bandas de las 6 que tiene el patrón (un 16.6667%):

- 194.1392 cm⁻¹, correspondiente a la(s) banda(s) 196 cm⁻¹ del patrón. (Banda fundamental).

Grado con el que se puede asegurar que las bandas coincidentes se corresponden con el patrón (siendo 1 la completa seguridad y 0 la seguridad nula): 0.6435 sobre 1.

- Amarillo ternario (patrón 13):

Se han detectado 1 bandas de las 3 que tiene el patrón (un 33.3333%):

- 141.3926 cm⁻¹, correspondiente a la(s) banda(s) 140 cm⁻¹ del patrón. (Banda fundamental).

Grado con el que se puede asegurar que las bandas coincidentes se corresponden con el patrón (siendo 1 la completa seguridad y 0 la seguridad nula): 0.76319 sobre 1.

A la vista de los resultados que nos proporciona el identificador decidiríamos que se trata de la anatasa ya que se detectan todas las bandas de este pigmento, incluida la fundamental y con un grado de coincidencia de 0.80723, ya que alguna está ligeramente desplazada respecto al valor tabulado.

La banda situada en 194.13 cm⁻¹ también pertenece a la anatasa pero es una banda muy débil y no la hemos utilizado al confeccionar la base de datos. Además, el pigmento amarillo de plomo-estaño tiene una banda muy próxima a ésta situada en 196 cm⁻¹ y así se refleja en el resultado. En este caso no habría duda, ya que del pigmento amarillo solo se detecta una banda de cinco y con un grado de coincidencia de 0.6.

El amarillo ternario tiene la banda fundamental en 140 cm^{-1} muy próxima a la de la anatasa que se encuentra en 141 cm^{-1} , por tanto no podremos evitar que si en la entrada aparece esta banda los dos pigmentos sean identificados; sin embargo del ternario se ha detectado una sola banda de tres y de la anatasa cuatro de cuatro, lo cual nos lleva a decidir correctamente que se trata de anatasa.

· **Espectro II**

El conjunto de bandas resultantes del localizador automático son:

128.9099, 194.4376, 271.6012, 289.9734, 377.5479, 455.0177, 523.0971 y 612.1006 cm^{-1} . El resultado del identificador es el siguiente:

Entrada (cm-1): 128.9099, 194.4376, 271.6012, 289.9734, 377.5479, 455.0177, 523.0971, 612.1006

El sistema de medición ha detectado correspondencia con el/los patrón/es:

- Amarillo de Plomo-Estaño (patrón 11):

Se han detectado 3 bandas de las 6 que tiene el patrón (un 50%):

- 128.9099 cm^{-1} , correspondiente a la(s) banda(s) 130 cm^{-1} del patrón. (Banda fundamental).

- 194.4376 cm^{-1} , correspondiente a la(s) banda(s) 196 cm^{-1} del patrón. (Banda fundamental).

- 289.9734 cm^{-1} , correspondiente a la(s) banda(s) 292 cm^{-1} del patrón.

Grado con el que se puede asegurar que las bandas coincidentes se corresponden con el patrón (siendo 1 la completa seguridad y 0 la seguridad nula): 0.60345 sobre 1.

El sistema sólo ha encontrado coincidencias con el patrón del amarillo de plomo estaño. La identificación se ha realizado correctamente a pesar de que las bandas sufrían un desplazamiento importante con respecto al patrón, algunas superior a 2.5 cm^{-1} . Esta es la razón de que se detecten tres de las seis bandas del patrón y de que el grado de seguridad sea de 0.60345.

· **Espectro III**

El resultado del localizador de bandas es:

120.5595, 150.5335, 222.7709, 313.2924, 390.9251, 479.6482, 550.3868 cm^{-1} .

El resultado del identificador es:

Entrada (cm-1): 120.5595, 150.5335, 222.7709, 313.2924, 390.9251, 479.6482, 550.3868

El sistema de medición ha detectado correspondencia con el/los patrón/es:

- Minio de Plomo (patrón 5):

Se han detectado 6 bandas de las 6 que tiene el patrón (un 100%):

- 120.5595 cm^{-1} , correspondiente a la(s) banda(s) 122 cm^{-1} del patrón. (Banda fundamental).*
- 222.7709 cm^{-1} , correspondiente a la(s) banda(s) 223 cm^{-1} del patrón.*
- 313.2924 cm^{-1} , correspondiente a la(s) banda(s) 313 cm^{-1} del patrón.*
- 390.9251 cm^{-1} , correspondiente a la(s) banda(s) 391 cm^{-1} del patrón.*
- 479.6482 cm^{-1} , correspondiente a la(s) banda(s) 479 cm^{-1} del patrón.*
- 550.3868 cm^{-1} , correspondiente a la(s) banda(s) 551 cm^{-1} del patrón. (Banda fundamental).*

Grado con el que se puede asegurar que las bandas coincidentes se corresponden con el patrón (siendo 1 la completa seguridad y 0 la seguridad nula): 0.75075 sobre 1.

- Azul ultramar (patrón 8):

Se han detectado 1 banda de las 5 que tiene el patrón (un 20%):

- 550.3868 cm^{-1} , correspondiente a la(s) banda(s) 549 cm^{-1} del patrón. (Banda fundamental).*

Grado con el que se puede asegurar que las bandas coincidentes se corresponden con el patrón (siendo 1 la completa seguridad y 0 la seguridad nula): 0.76469 sobre 1.

Vemos que el identificador encuentra coincidencias con dos patrones: el minio de plomo y el azul ultramar. Estos dos pigmentos tienen una banda fundamental muy próxima, el minio en 551 cm^{-1} y el ultramar en 549 cm^{-1} , y como ya hemos comentado anteriormente siempre que la entrada contenga esta banda serán detectados ambos pigmentos. La diferencia principal está en que se han detectado todas las bandas del minio, es decir seis (remarcando que la séptima banda de la entrada también pertenece al minio pero al ser muy débil no le hemos contemplado en la base de datos), y sólo una del azul ultramar, ya que los grados de coincidencia son semejantes

en los dos pigmentos. Por tanto decidiríamos correctamente que se trata de minio de plomo.

· **Espectro IV**

Las bandas resultantes de la localización automática son:

261.1, 336.5, 549.3, 587.5, 807.5, 814.3, 1096.4 cm^{-1} .

El resultado del identificador es el siguiente:

Entrada (cm-1): 261.1, 336.5, 549.3, 587.9, 807.5, 814.3, 1096.4

El sistema de medicion ha detectado correspondencia con el/los patron/es:

- *Minio de Plomo (patron 5):*

Se han detectado 1 bandas de las 6 que tiene el patron (un 16.6667%):

- 549.3 cm-1, correspondiente a la(s) banda(s)551 cm-1 del patron. (Banda fundamental).

Grado con el que se puede asegurar que las bandas coincidentes se corresponden con el patron (siendo 1 la completa seguridad y 0 la seguridad nula): 0.68381 sobre 1.

- *Azurita (patron 7):*

Se han detectado 1 bandas de las 7 que tiene el patron (un 14.2857%):

- 1096.4 cm-1, correspondiente a la(s) banda(s)1098 cm-1 del patron.

Grado con el que se puede asegurar que las bandas coincidentes se corresponden con el patron (siendo 1 la completa seguridad y 0 la seguridad nula): 0.70942 sobre 1.

- *Azul ultramar (patron 8):*

Se han detectado 3 bandas de las 5 que tiene el patron (un 60%):

- 549.3 cm-1, correspondiente a la(s) banda(s)549 cm-1 del patron. (Banda fundamental).

- 587.9 cm-1, correspondiente a la(s) banda(s)590 cm-1 del patron.

- 1096.4 cm-1, correspondiente a la(s) banda(s)1096 cm-1 del patron.

Grado con el que se puede asegurar que las bandas coincidentes se corresponden con el patron (siendo 1 la completa seguridad y 0 la seguridad nula): 0.5863 sobre 1.

- *Amarillo ternario (patron 13):*

Se han detectado 1 bandas de las 7 que tiene el patron (un 14.2857%):

- 336.5 cm-1, correspondiente a la(s) banda(s)336 cm-1 del patron.

Grado con el que se puede asegurar que las bandas coincidentes se corresponden con el patron (siendo 1 la completa seguridad y 0 la seguridad nula): 0.96154 sobre 1.

Vemos que en este caso el identificador encuentra coincidencias con cuatro patrones. La coincidencia con el azul ultramar es de tres bandas sobre cinco, entre ellas la fundamental. Además, si nos fijamos, hay dos bandas más en 261.1 cm^{-1} y en 814.3 cm^{-1} que no se han detectado como pertenecientes al ultramar porque sufren un desplazamiento mayor a 2.5 cm^{-1} . Las bandas que sí son detectadas también sufren un ligero desplazamiento con respecto al patrón y esto hace que el grado de seguridad sea de 0.5863. Por otro lado, como ya sabíamos, el ultramar tiene una banda muy próxima a una del minio de plomo y el identificador así lo refleja en el resultado; sin embargo, sólo se detecta una de las seis bandas del minio lo cual nos llevaría a pensar que simplemente hay una banda coincidente entre estos dos pigmentos. Ocurre lo mismo con el azul ultramar y la azurita: el azul ultramar tiene una banda en 1096 cm^{-1} muy próxima a la que la azurita tiene en 1098 cm^{-1} . También en este caso descartaríamos la azurita ya que sólo se detecta una de sus siete bandas, y aunque el grado de coincidencia es elevado, no es la fundamental, lo cual nos hace sospechar que se trata sólo de una banda cercana a alguna de las del azul ultramar. El ternario es identificado debido a la banda en 336.5 cm^{-1} , que es en realidad el resto de un rayo cósmico muy ancho que no ha sido eliminado del todo por el filtrado, y que por casualidad coincide con una banda secundaria de este pigmento. En este caso, sólo se detecta una banda de siete y tampoco es la fundamental, o sea que el ternario también quedaría descartado. Por tanto, con la información que nos proporciona el identificador, decidiríamos correctamente que se trata de azul ultramar.

· **Espectro V**

Las bandas detectadas por el localizador son:

141.8199, 180.5092, 337.0802, 451.3347, 509.9733, 747.5501 y 773.5445 cm^{-1} .

El resultado del identificador:

Entrada (cm-1): 141.8199, 180.5092, 337.0802, 451.3347, 509.9733, 747.5501, 773.5445

El sistema de medicion ha detectado correspondencia con el/los patron/es:

- Anatasa (patron 2):

Se han detectado 1 bandas de las 4 que tiene el patron (un 25%):

- 141.8199 cm⁻¹, correspondiente a la(s) banda(s)141 cm⁻¹ del patron. (Banda fundamental).

Grado con el que se puede asegurar que las bandas coincidentes se corresponden con el patron (siendo 1 la completa seguridad y 0 la seguridad nula): 0.90289 sobre 1.

- Amarillo de Nápoles (patron 3):

Se han detectado 1 bandas de las 6 que tiene el patron (un 16.6667%):

- 509.9733 cm⁻¹, correspondiente a la(s) banda(s)510 cm⁻¹ del patron.

Grado con el que se puede asegurar que las bandas coincidentes se corresponden con el patron (siendo 1 la completa seguridad y 0 la seguridad nula): 0.99989 sobre 1.

- Amarillo ternario (patron 13):

Se han detectado 4 bandas de las 7 que tiene el patron (un 57.1429%):

- 141.8199 cm⁻¹, correspondiente a la(s) banda(s)140 cm⁻¹ del patron. (Banda fundamental).

- 337.0802 cm⁻¹, correspondiente a la(s) banda(s)336 cm⁻¹ del patron.

- 451.3347 cm⁻¹, correspondiente a la(s) banda(s)452 cm⁻¹ del patron.

- 509.9733 cm⁻¹, correspondiente a la(s) banda(s)509 cm⁻¹ del patron.

Grado con el que se puede asegurar que las bandas coincidentes se corresponden con el patron (siendo 1 la completa seguridad y 0 la seguridad nula): 0.65363 sobre 1.

El identificador encuentra coincidencia con tres patrones, pero si nos fijamos se debe a que estos patrones tiene bandas muy próximas entre ellos. Se detecta una de las cuatro bandas de la anatasa ya que este pigmento tiene la banda fundamental en 141 cm⁻¹ muy cercana a la del ternario en 140 cm⁻¹. Del ternario se detectan cuatro bandas de siete, entre ellas la fundamental. Y del amarillo de Nápoles se detecta una banda secundaria en 510 cm⁻¹ ya que está muy próxima a una secundaria que el ternario tiene en 509 cm⁻¹. En este caso decidiríamos correctamente que se trata del amarillo ternario.

· **Espectro VI**

Las bandas detectadas por el localizador son:

360.4, 547.5, 844.5, 991.3 y 1094.1 cm⁻¹.

El resultado del localizador:

Entrada (cm-1): 360.4, 547.5, 844.5, 991.3, 1094.1

El sistema de medición ha detectado correspondencia con el/los patrón/es:

- Amarillo de Cromo (patrón 4):

Se han detectado 2 bandas de las 2 que tiene el patrón (un 100%):

- 360.4 cm-1, correspondiente a la(s) banda(s)362 cm-1 del patrón.

- 844.5 cm-1, correspondiente a la(s) banda(s)846 cm-1 del patrón. (Banda fundamental).

Grado con el que se puede asegurar que las bandas coincidentes se corresponden con el patrón (siendo 1 la completa seguridad y 0 la seguridad nula): 0.70942 sobre 1.

- Azul ultramar (patrón 8):

Se han detectado 2 bandas de las 5 que tiene el patrón (un 40%):

- 547.5 cm-1, correspondiente a la(s) banda(s)549 cm-1 del patrón. (Banda fundamental).

- 1094.1 cm-1, correspondiente a la(s) banda(s)1096 cm-1 del patrón.

Grado con el que se puede asegurar que las bandas coincidentes se corresponden con el patrón (siendo 1 la completa seguridad y 0 la seguridad nula): 0.63387 sobre 1.

El sistema de medición podría estar mal calibrado; se ha detectado cierto desplazamiento para el/los patrón/es:

- Amarillo de Cromo (patrón 4)

La identificación es correcta ya que la muestra corresponde a una mezcla de amarillo de cromo y azul ultramar; la banda situada en 991 corresponde probablemente a la barita (o a que en la fabricación del amarillo de cromo se utilizó bario) y no se ha identificado ya que este patrón no ha sido introducido en la base de datos.

A la vista de los resultados vemos que el identificador funciona correctamente, incluso detecta los desplazamientos debidos a mala calibración, indicando a qué pigmento pueden corresponder las bandas. El hecho de que se identifiquen varios pigmentos cuando éstos tienen alguna banda muy próxima será inevitable y deberemos tener en cuenta principalmente en el número de bandas detectadas y en si la banda detectada es la fundamental o no y, si es necesario, en el grado de seguridad de la identificación para decidir a qué patrón corresponde el espectro incógnita.