

**V. SPIZZICHINO, L. CANEVE, A. PUIU**

Dipartimento Fusione e Tecnologie per la Sicurezza Nucleare  
Divisione Tecnologie Fisiche per la Sicurezza e la Salute  
Laboratorio Diagnostica e Metrologia  
Centro Ricerche Frascati, Roma

**R. D'AMATO**

Dipartimento Fusione e Tecnologie per la Sicurezza Nucleare  
Divisione Tecnologie Fisiche per la Sicurezza e la Salute  
Laboratorio Micro e Nanostrutture per la Fotonica  
Centro Ricerche Frascati, Roma

# **RAPPORTO FINALE SULLE ATTIVITÀ DI LASER CLEANING SVOLTE CON IL SISTEMA LITHO QUANTA SYSTEM NELL'AMBITO DEL PROGETTO COBRA**

RT/2018/21/ENEA



AGENZIA NAZIONALE PER LE NUOVE TECNOLOGIE,  
L'ENERGIA E LO SVILUPPO ECONOMICO SOSTENIBILE

V. SPIZZICHINO, L. CANEVE, A. PUIU

Dipartimento Fusione e Tecnologie per la Sicurezza Nucleare  
Divisione Tecnologie Fisiche per la Sicurezza e la Salute  
Laboratorio Diagnostica e Metrologia  
Centro Ricerche Frascati, Roma

R. D'AMATO

Dipartimento Fusione e Tecnologie per la Sicurezza Nucleare  
Divisione Tecnologie Fisiche per la Sicurezza e la Salute  
Laboratorio Micro e Nanostrutture per la Fotonica  
Centro Ricerche Frascati, Roma

# RAPPORTO FINALE SULLE ATTIVITÀ DI LASER CLEANING SVOLTE CON IL SISTEMA LITHO QUANTA SYSTEM NELL'AMBITO DEL PROGETTO COBRA

RT/2018/21/ENEA



AGENZIA NAZIONALE PER LE NUOVE TECNOLOGIE,  
L'ENERGIA E LO SVILUPPO ECONOMICO SOSTENIBILE

I rapporti tecnici sono scaricabili in formato pdf dal sito web ENEA alla pagina [www.enea.it](http://www.enea.it)

I contenuti tecnico-scientifici dei rapporti tecnici dell'ENEA rispecchiano l'opinione degli autori e non necessariamente quella dell'Agenzia

The technical and scientific contents of these reports express the opinion of the authors but not necessarily the opinion of ENEA.

## **RAPPORTO FINALE SULLE ATTIVITÀ DI LASER CLEANING SVOLTE CON IL SISTEMA LITHO QUANTA SYSTEM NELL'AMBITO DEL PROGETTO COBRA**

V. Spizzichino, L. Caneve, R. D'Amato, A. Puiu

### **Riassunto**

Nell'ambito del progetto regionale Cobra (Sviluppo e diffusione di metodi, tecnologie e strumenti avanzati per la CONservazione dei Beni culturali, basati sull'applicazione di Radiazioni e di tecnologie Abilitanti) sono stati messi a disposizione dell'ENEA e, successivamente testati, due laser (EOS Combo El.En. e LitHo Quanta System) per pulitura di opere artistiche e reperti archeologici. I due apparati sono stati ospitati in una showroom appositamente creata presso il centro di ricerche ENEA di Frascati dove sono stati testati ed utilizzati da PMI e istituzioni pubbliche, in collaborazione con ricercatori e tecnici esperti ENEA. In particolare, sono qui presentati i risultati ottenuti con il sistema LitHo su applicazioni della tecnica di laser cleaning che si differenziano sia per la tipologia di incrostazione rimossa sia per il tipo di substrato ripulito. Nello specifico, il sistema è stato testato per la rimozione di incrostazioni terrose e calcaree su reperti provenienti dalla Domus Valeriorum al Celio (Roma), su forme di biodegrado su marmi storici e per la rimozione di protettivi nanocompositi su lapidei. Il processo di pulitura ed ablazione è stato ottimizzato di volta in volta aggiustando i parametri operativi del sistema in base al tipo di problematica da risolvere. Per la valutazione dell'efficacia e dell'eventuale danno sono state usate tecniche laser di diagnostica non invasiva, in particolare LIF (Laser Induced Fluorescence) e Raman, e microscopia ottica.

**Parole chiave:** pulitura laser, beni culturali, fluorescenza indotta da laser, Ho:YAG.

### **Abstract**

*In the framework of the Cobra regional project (Development and dissemination of methods, technologies and advanced tools for the conservation of cultural heritage, based on the application of radiation and enabling technologies, Latium Region Ir13, n.1031), two lasers were made available to ENEA (EOS Combo El.En. and LitHo Quanta System) and subsequently tested for the cleaning of artworks and archaeological finds. The two systems were hosted in a showroom at the ENEA research centre in Frascati, where they were tested and used by SMEs and public institutions, in collaboration with ENEA researchers and technicians. In particular, here, results obtained with the LitHo system on different kinds of degradation forms and substrates are presented. Specifically, the system was tested for the removal of earthy and calcareous encrustations on finds from the Domus Valeriorum al Celio (Rome), on forms of biodegradation on historical marbles and for the removal of protective nanocomposites on stones. Cleaning and ablation processes have been optimized from time to time by adjusting the operating parameters of the system, according to the characteristics of the samples. Non-invasive diagnostic laser techniques, in particular LIF (Laser Induced Fluorescence) and Raman, and optical microscopy, have been used to evaluate the efficacy of the technique and eventual induced damages.*

**Keywords:** laser cleaning, artworks, laser induced fluorescence, Ho:YAG.



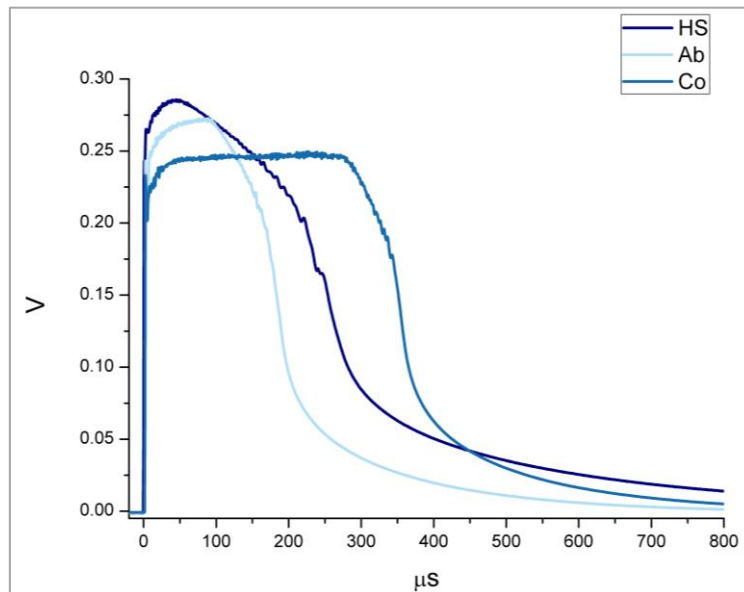
## INDICE

CARATTERIZZAZIONE DELLA SORGENTE Ho:YAG USATA PER I TEST DI ABLAZIONE LASER	7
DOMUS VALERIORUM AL CELIO	8
FRAMMENTI dei MERCATI TRAIANEI	12
NANOCOMPOSITI PROTETTIVI SU MATERIALI LAPIDEI	17
CONCLUSIONI	19
RINGRAZIAMENTI	19



## CARATTERIZZAZIONE DELLA SORGENTE Ho:YAG USATA PER I TEST DI ABLAZIONE LASER

Il Sistema LitHo è un laser impulsato Ho:YAG operante a 2.100  $\mu\text{m}$  della Quanta System, con un profilo gaussiano. Per il trasporto della radiazione è utilizzata una fibra ottica da 600  $\mu\text{m}$ . Per poter valutare i risultati dei test di ablazione è stato necessario misurare i profili temporali degli impulsi nei diversi regimi di funzionamento disponibili per il sistema commerciale fornito. I profili sono mostrati in figura 1.



**Figura 1:** profili temporali dei regimi utilizzati per i test di ablazione.

Per i test sono stati utilizzati tre differenti regimi operativi:

- HS: 3 Hz, 0.5 J per impulso, 1.5 W, 300  $\mu\text{s}$
- Ab: 8 Hz, 0.5 J per impulso, 4 W, 200  $\mu\text{s}$
- Co: 5 Hz, 0.5 J per impulso, 2.5 W, 400  $\mu\text{s}$

Per ciascuno dei regimi è stato misurato il raggio dello spot (distanza di operazione della fibra dalla superficie pari a 8 mm) ed è, così, stata calcolata la fluenza incidente, media e di picco:

$$\text{HS: } F_m = 1.19 \cdot 10^2 \text{ W/cm}^2, F_p = 1.33 \cdot 10^5 \text{ W/cm}^2$$

$$\text{Ab: } F_m = 3.19 \cdot 10^2 \text{ W/cm}^2, F_p = 1.99 \cdot 10^5 \text{ W/cm}^2$$

$$\text{Co: } F_m = 1.99 \cdot 10^2 \text{ W/cm}^2, F_p = 1.00 \cdot 10^5 \text{ W/cm}^2$$

$F_m$  = fluenza media

$F_p$  = fluenza di picco

## DOMUS VALERIORUM AL CELIO

L'ospedale romano San Giovanni-Addolorata-Celio copre un'area di eccezionale interesse archeologico, con testimonianze che coprono un vasto periodo, dall'età della Roma repubblicana, all'Impero, al tardo medioevo. In quest'area si trovava la cosiddetta Domus Valerorum, residenza di origine repubblicana di un'importante famiglia aristocratica romana, la cui presenza era nota già nel sedicesimo secolo, sia dalle fonti storiche che dai ritrovamenti fatti in epoca papale. La residenza fu abbandonata a partire dal quinto secolo d.C., quando i proprietari di allora, Valerius Pinianus e Melania la giovane, non trovarono acquirenti. Dopo il sacco di Alarico del 410 d.C. divenne sede di un ospizio.

Gli scavi, condotti in fasi successive, hanno riportato alla luce molti resti della Domus ed in particolare durante quelli del 2005 (Barbera et al. 2005, Palladino and Paterna 2006, Bottiglieri and Palladino, 2015) è stata rinvenuta una parte di un grande corridoio affrescato, pavimentato in mosaico bianco e nero e aperto con finestre su un *viridarium* (figura 2).



**Figura 2:** corridoio affrescato, pavimentato in mosaico bianco e nero e aperto con finestre su un *viridarium* all'epoca del ritrovamento durante la campagna di scavi iniziata nel 2005.

In figura 3 è presentata una ricostruzione virtuale del corridoio decorato ad affresco (Bottiglieri e Palladino, 2015) ed è mostrato un frammento di decorazione architettonica con affresco e stucco policromi proveniente dalla parte alta del muro del corridoio.



**Figura 3:** a sinistra una ricostruzione virtuale del corridoio con finestre sul *viridarium*. A destra un frammento della decorazione con affresco e stucco policromi.

Nell'ambito del progetto Cobra alcuni frammenti di affresco sono stati analizzati con differenti tecniche diagnostiche non distruttive e sottoposti a trattamenti di pulitura laser.

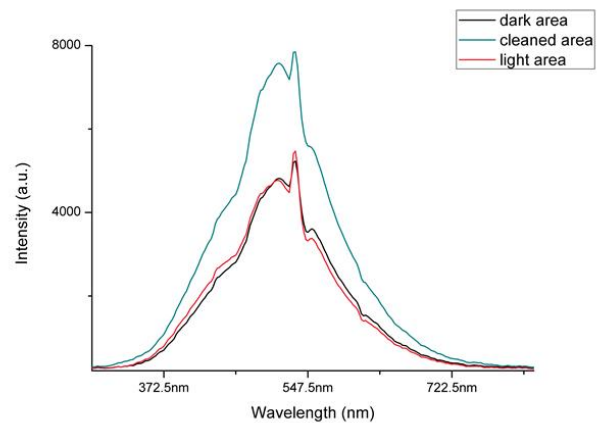
In una prima fase, per una valutazione dell'efficacia del trattamento di laser cleaning e dei potenziali rischi di danneggiamento dei frammenti, sono stati svolti dei test nei laboratori dell'Enea di Frascati con il sistema LitHo in dotazione. I campioni selezionati per tali test, pur pertinenti ai dipinti della Domus e quindi assolutamente rappresentativi delle casistiche oggetto delle indagini, risultavano come residuali delle precedenti campagne di intervento, non avendo trovato collocazione nella ricomposizione dei frammenti di scavo.

Su tali campioni era stata riconosciuta dai restauratori la presenza di una sottile incrostazione bruna, semitrasparente, su gran parte della superficie. Su alcuni di essi erano anche presenti concrezioni (probabilmente di natura terrosa e calcarea) particolarmente resistenti e coese con la superficie pittorica.

A titolo di esempio si riportano i risultati ottenuti su un frammento di intonaco a fondo bianco proveniente dal soffitto della Domus. Come evidente in figura 3 il campione presentava una sottile incrostazione bruna, semitrasparente, su parte della superficie. I test di pulitura laser svolti, come si può osservare in figura 5 (sinistra), hanno prodotto scalfitture sulla superficie del frammento. Si noti che parte dell'incrostazione terrosa presente era stata rimossa prima dei test laser con metodi tradizionali di pulitura. Le analisi di fluorescenza indotta da laser (LIF) fanno supporre che non ci sia differenza rilevante di composizione tra superficie chiara pulita e quella scura originale. Un aumento dell'intensità del segnale di fluorescenza si ha sull'area pulita, dove sono presenti evidenti alcuni microfori provocati dall'impulso laser del LitHo (figura 5 destra).



**Figura 4:** campione di intonaco proveniente dal soffitto della domus, utilizzato per le prove di pulitura laser.



**Figura 5:** Test di pulitura laser: a sinistra fotografia al microscopio ottico dell'area su cui sono stati svolti test; a destra confronto tra spettri LIF delle tre aree investigate.

In base a tali risultati è stato ipotizzato che quelle che apparivano come incrostazioni brune semitrasparenti fossero in realtà dei cambiamenti superficiali di colorazione dovuti all'adsorbimento di materiale estraneo alla decorazione, probabilmente umidità.

Altri test sono stati svolti su alcuni frammenti appartenenti alla parete sud del corridoio. In particolare riportiamo il risultato ottenuto su un frammento con fondo bianco caratterizzato da una fascia in rosso cinabro, parzialmente alterato, con filetti in colore bianco, azzurro, rosso. Il frammento presentava inizialmente una sottile incrostazione bruna, semitrasparente, su gran parte della sua superficie. Su questo campione sono state svolte indagini preliminari LIF e Raman e test di pulitura laser con il sistema LitHo in modalità Hard Stones a 3 Hz ed energia pari a 0.5 J per impulso. I risultati sono mostrati in figura 6.



**Figura 6:** Sinistra: Fotografia con indicazione dell'area trattata con il sistema LtHo. Centro: fotografia al microscopio ottico a basso ingrandimento dell'area soggetta a pulitura laser. Destra: Fotografia al microscopio ottico a grande ingrandimento di un punto di tale area.

Le osservazioni al microscopio hanno permesso di rilevare l'asportazione selettiva dell'incrostazione. Lo strato pittorico viceversa è rimasto inalterato.

*Attività svolta in collaborazione con L.Caneve e A.Puiu (FSN-TECFIS-DIM).*

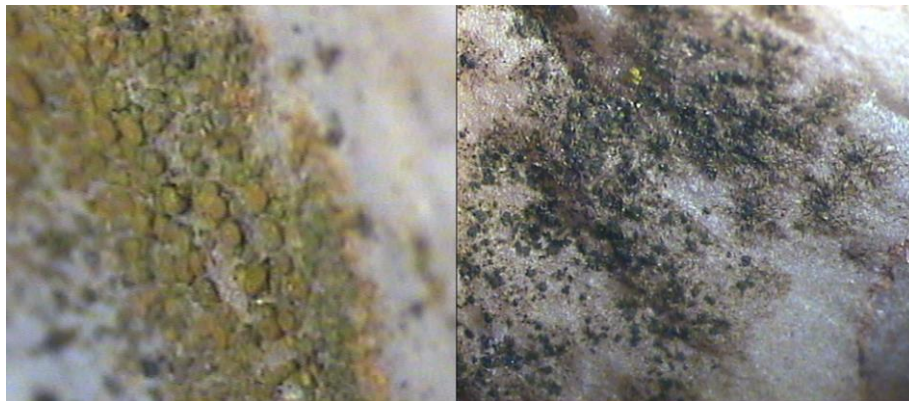
*Bene sotto la tutela della Soprintendenza Speciale per il Colosseo e l'Area archeologica centrale di Roma.  
(Funzionario archeologo: S.Morretta, Direttore dei Lavori e R.U.P.: G.Bandini).*

*Restauratori: F.Aloisio, G.Casari.*

## FRAMMENTI dei MERCATI TRAIANEI

Constatato il potenziale interesse nella zona archeologica centrale di Roma, in particolare nei Fori, per applicazioni di pulitura laser di marmi e travertini affetti, non solo da croste carboniose dovute allo smog, ma anche da biodegrado, è iniziata un'attività preliminare di test di pulitura laser, dapprima di campioni moderni e successivamente di frammenti lapidei privi di valore storico-artistico provenienti dall'area dei Mercati di Traiano.

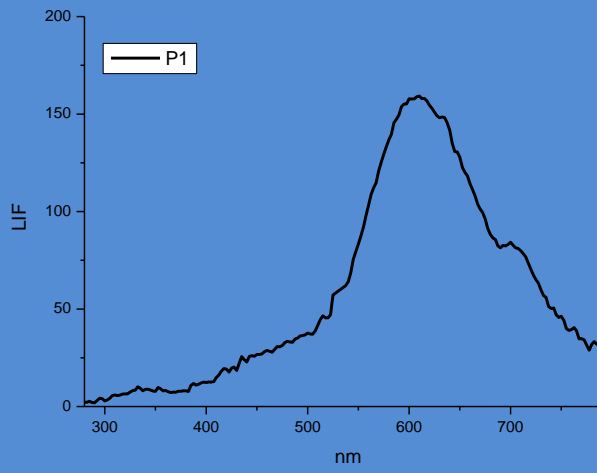
I test sono stati svolti con il sistema laser LitHo nei regimi Hard Stones e Ablation nelle modalità operative più blande su una ampia gamma di forme di degrado biologico, di cui sono riportati degli esempi in figura 7.



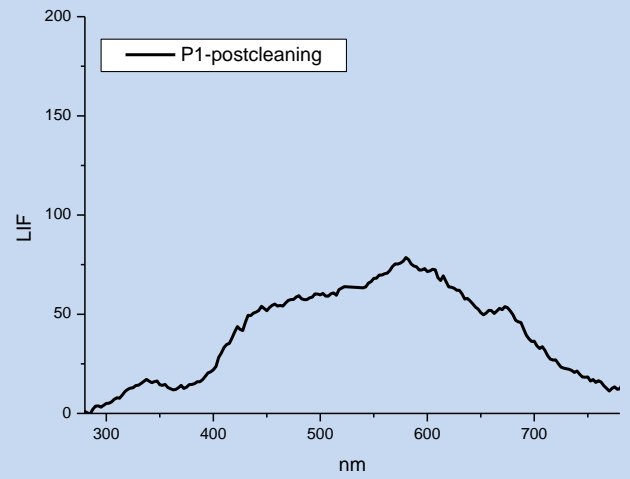
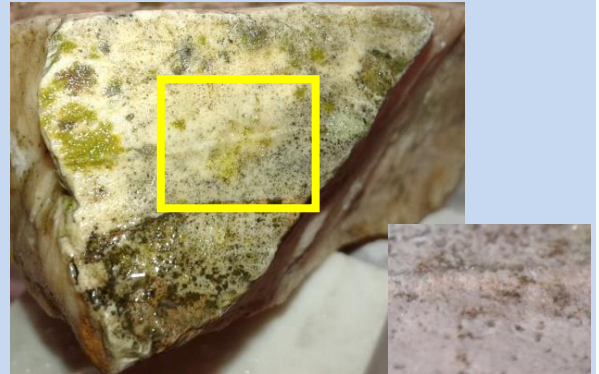
**Figura 7:** esempi di forme di degrado biologico oggetto dei test di pulitura laser con sistema LitHo.

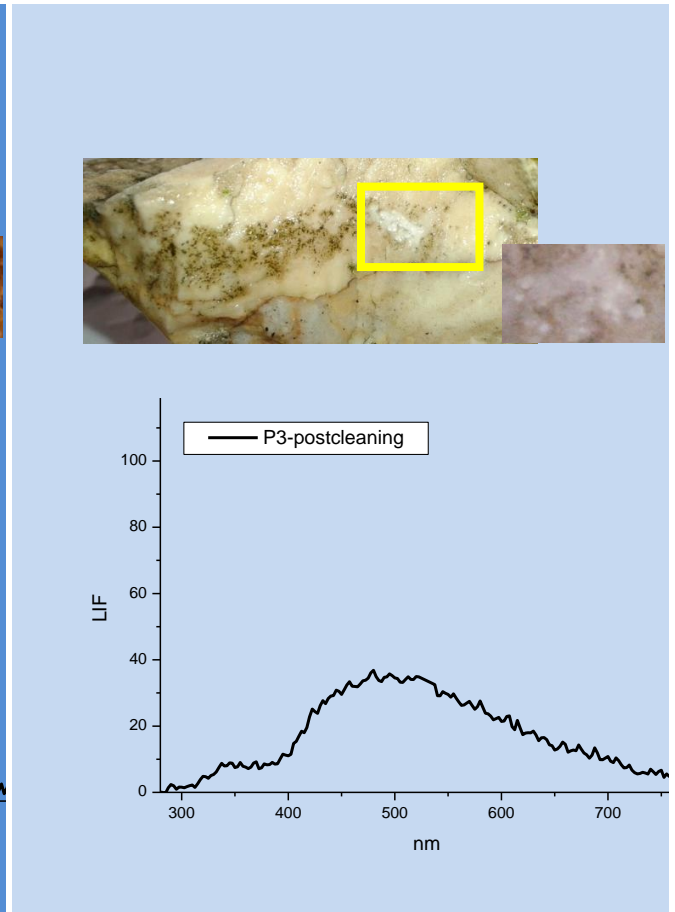
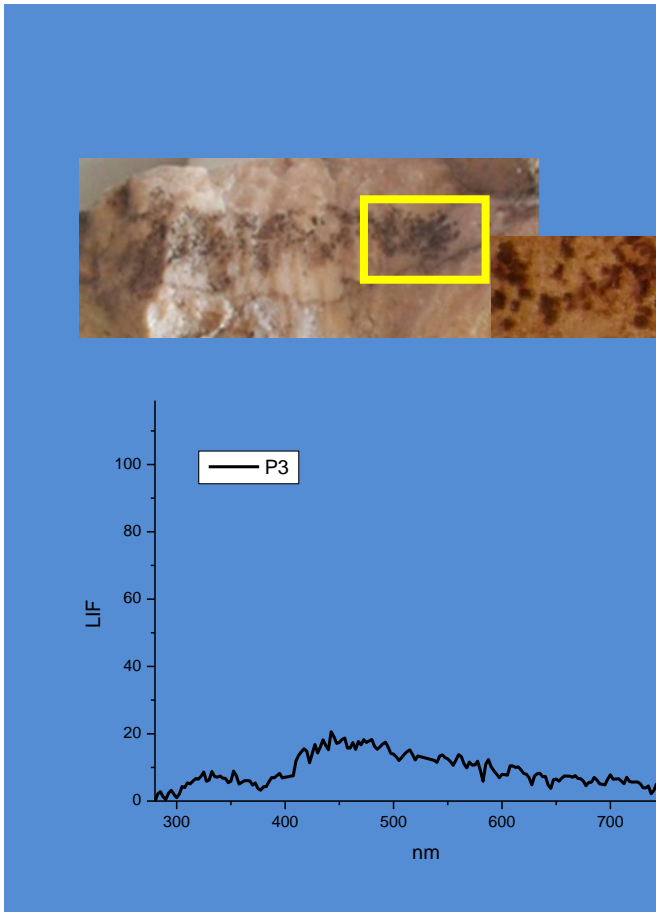
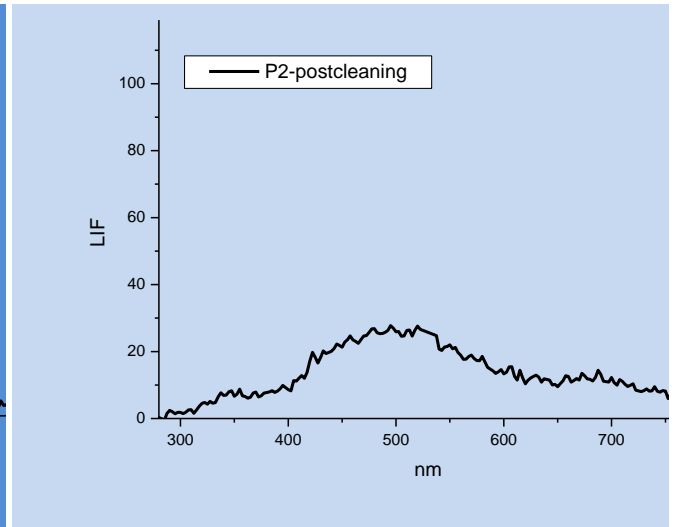
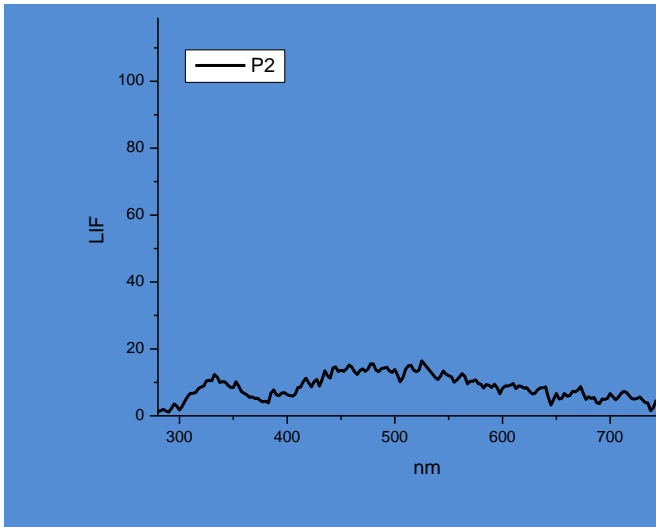
I risultati ottenuti hanno messo in evidenza, in base alle osservazioni al microscopio ottico e alle analisi LIF, l'efficacia del processo di pulitura nel caso di utilizzo del sistema LitHo, in modalità ablation (wet). Nella tabella di seguito sono riportate a sinistra foto (generale e in dettaglio) con relativa misura LIF dell'area selezionata prima dei test di pulitura, a destra foto (generale e in dettaglio) con relativa misura LIF della stessa area dopo i test di pulitura, per cinque differenti campioni.

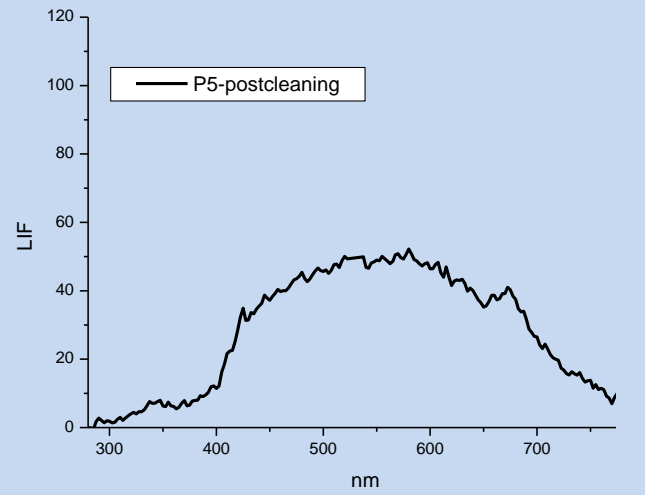
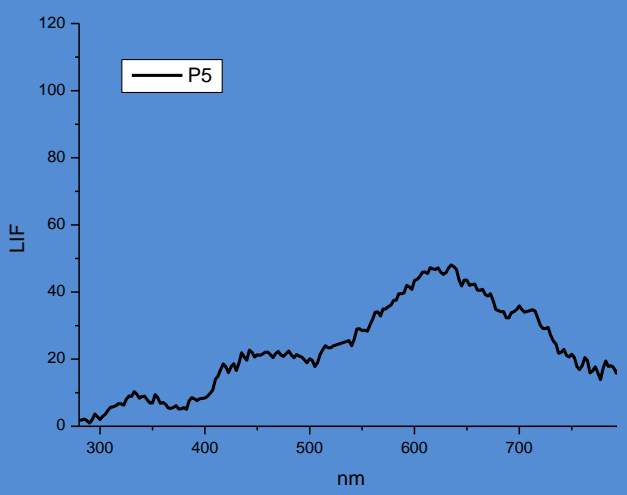
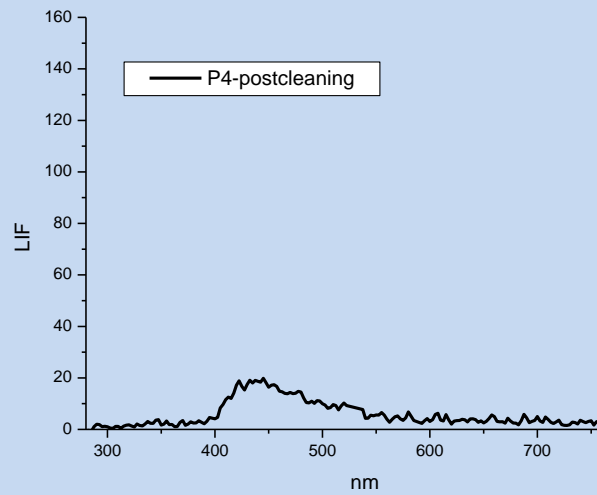
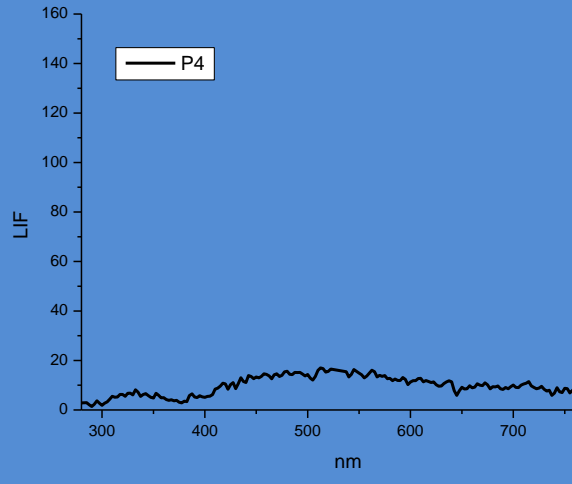
PRIMA



DOPO







**Tabella 1:** Immagini prima e dopo i test di pulitura con i relativi spettri LIF delle aree interessate.

La completa o parziale pulitura è evidenziata dalla comparsa nel segnale di fluorescenza di una banda larga tra 400 e 500 nm attribuibile al substrato lapideo.

In alcuni casi, al microscopio si è osservato che la pulitura laser non ha rimosso completamente il biodegrado. Tale risultato può essere dovuto al fatto che alcuni microorganismi hanno la capacità di penetrare all'interno della struttura cristallina del materiale rendendo difficile la loro completa rimozione.

I risultati sono stati, inoltre, confrontati con quelli relativi a test svolti con un sistema per il laser cleaning operante a 1064 nm. Per il sistema LitHo le osservazioni al microscopio e gli spettri di fluorescenza hanno evidenziato risultati più soddisfacenti ed una maggiore efficacia del trattamento anche su diverse tipologie di biodegrado.

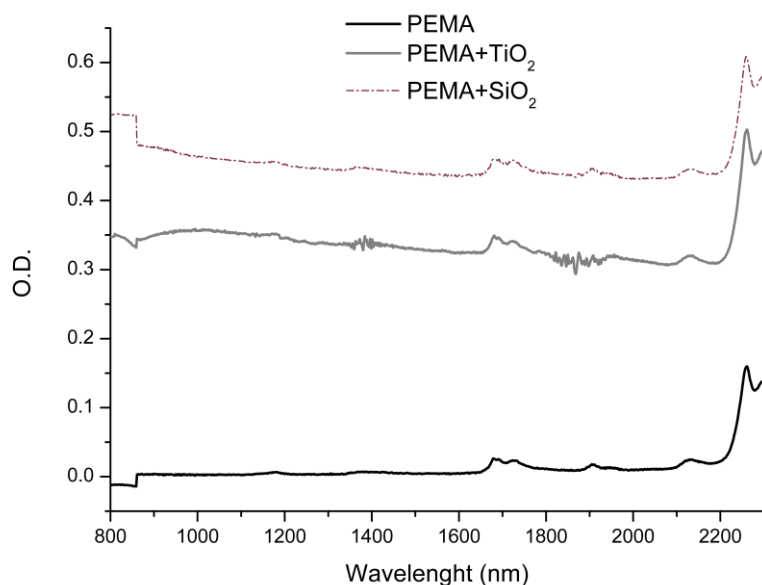
*Attività svolta in collaborazione con L.Caneve e A.Puiu (FSN-TECFIS-DIM).*

*Bene sotto la tutela della Soprintendenza Capitolina ai Beni Culturali (Curatore archeologo L.Ungaro, Curatore Beni Culturali M.Milella).*

## NANOCOMPOSITI PROTETTIVI SU MATERIALI LAPIDEI

Nell'ultimo semestre del progetto è stata ulteriormente sviluppata l'attività riguardante lo studio sistematico dell'interazione tra il laser impulsato Ho:YAG a 2,100  $\mu\text{m}$  (LitHo Quanta System) e materiali polimerici puri e dopati con nanoparticelle di  $\text{SiO}_2$  e  $\text{TiO}_2$ .

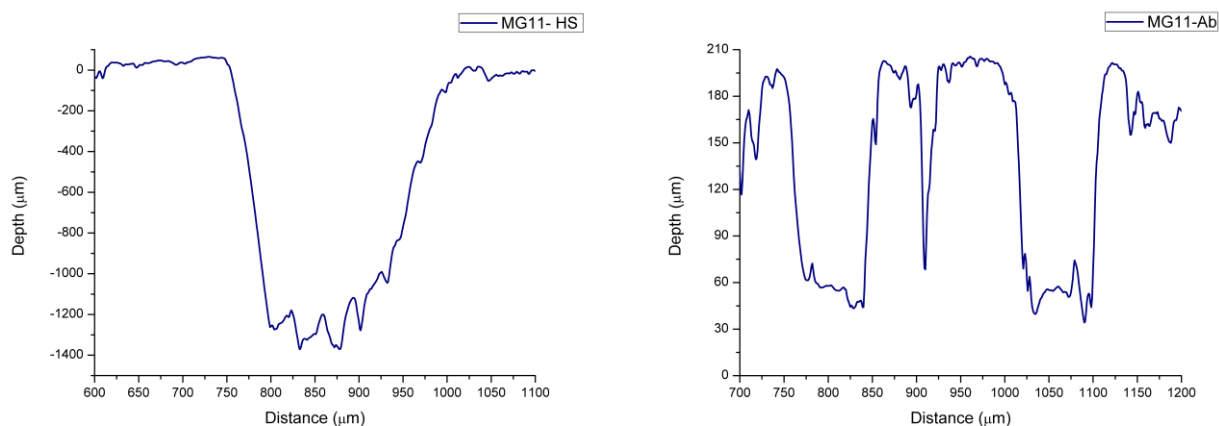
Per fare ciò è stata svolta una caratterizzazione ottica alla lunghezza d'onda in cui opera il laser per i polimeri puri, i nanocompositi e le nanoparticelle tal quali. In particolare è stata misurata la trasmittanza ottica ad incidenza normale nel range spettrale 800 - 2300 nm (con risoluzione di 1 nm) tramite uno spettrofotometro Perkin-Elmer Lambda 950 a doppio fascio e doppio monocromatore. Inoltre, sono state svolte misure FT-IR con uno spettrometro Vortex70 (Bruker) con unità ATR con cristallo di diamante nel range spettrale 400-4000  $\text{cm}^{-1}$ . Come mostrato in figura 8 nel caso dei nanocompositi, le misure di densità ottica hanno messo in evidenza che le nanoparticelle di silice presentano una base line più elevata rispetto a quelle di  $\text{TiO}_2$ , indicando perdite elastiche più pronunciate. Inoltre, sebbene i profili delle nanoparticelle divergano nell'intervallo spettrale 2000-2300 nm, questo effetto è trascurabile negli spettri dei nanocompositi, a causa delle basse concentrazioni in cui esse sono qui presenti.



**Figura 8:** densità ottica per polimero puro e dopato con nanoparticelle di silice e titania.

Test di ablazione sono stati eseguiti su film di polimero puro e nanocompositi applicati (a pennello) su marmo grigio di Carrara variando differenti parametri sperimentali (durata dell'impulso, energia, fluenza, frequenza di ripetizione, ...). Gli effetti sono stati valutati sia tramite metodi ottici e spettroscopici che tramite profilometria.

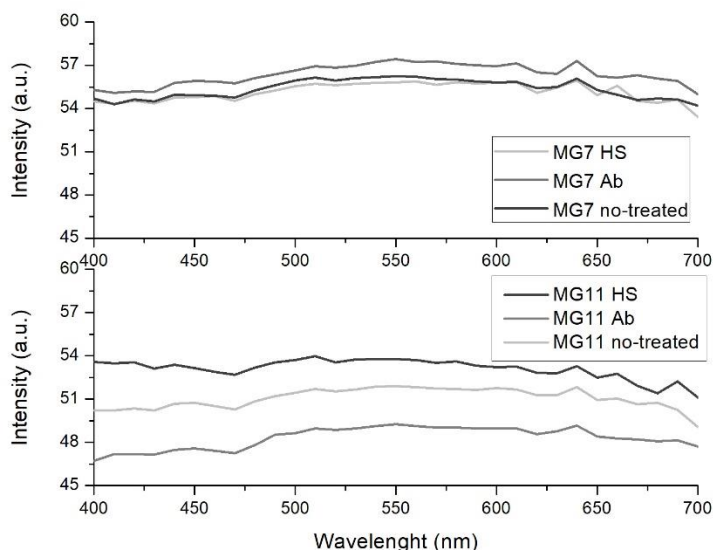
In figura 9 sono mostrati i profili di crateri da singolo shot per due dei regimi utilizzati per i test (Hs a Ab).



**Figura 9:** profili dei crateri per il campione MG11 (film di polimero puro su marmo) post test di ablazione a singolo impulso nei due differenti regimi HS (sinistra) e Ab (destra).

I risultati di LIF, colorimetria e profilometria sono in accordo tra loro, evidenziando che gli effetti di ablazione sono molto più accentuati, a parità di condizioni, sui film di nanocompositi rispetto ai film di polimero puro. Come risultato esemplificativo si riportano in figura 10 gli spettri di riflettanza per i due campioni MG7 (film di polimero puro su marmo) e MG11 (film di nanocomposito su marmo) prima e dopo i test di ablazione laser ai due regimi HS e Ab.

I risultati sono stati, inoltre, confrontati con quelli relativi ad analoghi test svolti con un sistema per il laser cleaning operante a 1064 nm (con regimi di SFR e LQS). Le osservazioni al microscopio non hanno mai evidenziato nelle aree trattate con il sistema LitHo variazioni cromatiche della superficie del substrato, largamente presenti, invece, nelle aree trattate con il laser a 1064. L'effetto di enhancement sopra citato, inoltre, sembra risultare più evidente e regolare nei test svolti con il LitHo.



**Figura 10:** spettri di riflettanza sui campioni MG7 (alto) e MG11 (basso) prima e dopo test di ablazione laser.

*Attività svolta in collaborazione con la dott.ssa R.D'Amato (FSN-TECFIS-MNF).*

*Per le misure al profilometro si ringraziano il dott. S.Scaglione e la dott.ssa R. Chierchia di ENEA-Casaccia.*

*Per le misure FTIR si ringrazia la dott.ssa Cestelli Guidi dell'INFN di Frascati.*

## **Conclusioni**

Il sistema laser LitHo è stato testato ed impiegato su diversi campioni di interesse per i Beni Culturali con differenti problematiche inerenti la loro conservazione, in cui le tecniche più classiche di pulitura non avevano avuto effetto o non erano state ritenute idonee per la particolare tipologia di reperti. In ciascun caso applicativo sono state individuate le più efficienti condizioni operative, discusse nei precedenti paragrafi.

## **Ringraziamenti**

L'attività è stata finanziata dal progetto regionale COBRA (Regione Lazio lr13, n.1031). Si ringrazia la Quanta System SpA per aver reso disponibile il sistema LitHo per l'intera durata del progetto Cobra ed in particolare il dott. A.Raspa per la sua competenza e disponibilità. Si ringraziano le Sovrintendenze competenti per ciascuno dei beni oggetto di test ed interventi: la Sovrintendenza Capitolina ai Beni Culturali (Curatore archeologo L.Ungaro, Curatore Beni Culturali M.Milella) per i reperti provenienti dai mercati di Traiano, la Soprintendenza Speciale per il Colosseo e l'Area archeologica centrale di Roma (Funzionario archeologo: S.Morretta, Direttore dei Lavori e R.U.P.: G.Bandini) per i reperti provenienti dalla Domus dei Valerii.

ENEA  
Servizio Promozione e Comunicazione  
[www.enea.it](http://www.enea.it)

Stampa: Laboratorio Tecnografico ENEA - C.R. Frascati  
gennaio 2019