



# **La investigación gallega en la aplicación de la tecnología láser para la limpieza de patrimonio cultural material: estrategias del pasado y del futuro**

## **Galician research on the application of laser technology in the cleaning of material cultural heritage: past and future strategies**

Santiago POZO-ANTONIO<sup>1\*</sup>, Teresa RIVAS<sup>1</sup>, Alberto RAMIL<sup>2</sup>, Ana J. LÓPEZ<sup>2</sup>

<sup>1</sup> GESSMin, CINTECX, Departamento de Enxeñaría dos Recursos Naturais e Medio Ambiente, Universidade de Vigo, 36310, Vigo, España.

<sup>2</sup> Laboratorio de Aplicaciones Industriales del Láser, CITENI, campus Industrial de Ferrol, Universidade da Coruña, 15001, Ferrol, España

\*Autor de contacto: [ipozo@uvigo.es](mailto:ipozo@uvigo.es)

<https://doi.org/10.17979/cadlaxe.2023.45.0.9457>

recibido: 31/10/2022. aceptado: 06/12/2023

### **Abstract**

The cleaning of cultural heritage elements is essential to ensure the durability and transmission of our cultural and artistic legacy. In Galicia, the importance of our stone-built heritage reflects the skill of our masters and artisans and is a symbol of our strength as a community. The difficulty involved in cleaning polymineralic stones such as granites, schists, etc. used on these artworks justifies the need to carry out detailed research on the effectiveness of different cleaning methods, considering both the degree of extraction of the undesirable substance (crust, graffiti, biological colonization, etc.) and the side effects that such cleaning may cause, such as mineral extraction, chromatic changes, etc. For this reason, a group of researchers from the University of Vigo and the University of A Coruña have been working together for 13 years to optimize the application of laser technology as a cleaning tool for these stones. This physical method allows cleaning to be achieved in a selective, gradual, and respectful way with the environment and the workers' health. A sustainable cleaning method is therefore possible. In addition to the innovative use of lasers to clean heritage polymineralic stones, this Galician

research group made progress in this area with the simultaneous application of wavelengths (infrared-1064 nm and ultraviolet-355 nm) and the sequential combination of laser with chemical and mechanical cleaning procedures. These strategies have made it possible to reach high levels of extraction and reduce side effects thanks to the reduction of applied fluence levels.

**Keywords:** conservation, restoration, cultural heritage, stone, cleaning

### **Resumen**

La limpieza de elementos del patrimonio cultural es fundamental para asegurar la durabilidad y transmisión de nuestro legado cultural y artístico. En Galicia, la importancia de nuestro patrimonio construido en roca es reflejo de la habilidad de nuestros maestros y artesanos y es un símbolo de nuestra fortaleza como comunidad. La dificultad que entraña la limpieza de rocas poliminerálicas como son los granitos, esquistos, etc. empleadas en estas obras justifica la necesidad de realizar investigaciones pormenorizadas sobre la eficacia de diversos métodos de limpieza considerando tanto el grado de extracción de la sustancia indeseada (costras, grafiti, colonización biológica, etc.) como los efectos colaterales que puedan ocasionar dichas limpiezas, como por ejemplo extracción de minerales, cambios cromáticos, etc. Por este motivo, un grupo de investigadores e investigadoras de la Universidade de Vigo y la Universidade da Coruña trabajan conjuntamente desde hace 13 años para optimizar la aplicación de la tecnología láser como herramienta de limpieza de estas rocas. Este método físico permite alcanzar limpiezas de un modo selectivo, gradual y respetuoso con el medio ambiente y la salud de los trabajadores. Se posibilita por lo tanto un método de limpieza sostenible. Además de la utilización innovadora del láser para limpiar rocas poliminerálicas del patrimonio, este grupo de investigación gallego realizó avances en este ámbito con la aplicación simultánea de longitudes de ondas (infrarroja-1064 nm y ultravioleta- 355 nm) y la combinación secuencial de procedimientos de limpieza láser, químicos y mecánicos. Estas estrategias han permitido alcanzar altos niveles de extracción y reducir los efectos colaterales gracias a la reducción de los niveles de fluencia aplicados.

**Palabras clave:** conservación, restauración, patrimonio cultural, roca, limpieza

## 1. TECNOLOGÍA LASER APLICADA EN LA LIMPIEZA DEL PATRIMONIO CULTURAL CONSTRUIDO EN ROCA

En los últimos años el rápido desarrollo experimentado por la tecnología LASER (del inglés *Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*-amplificación de luz por emisión estimulada de la radiación-) ha permitido desarrollar diferentes aplicaciones en el campo de la ciencia de la conservación del patrimonio cultural tangible. Se emplea en técnicas analíticas como la espectroscopía Raman para el análisis de los materiales constituyentes del propio bien, los depósitos, pátinas o costras que se desarrollan sobre este o incluso de los productos que se aplican sobre las superficies deterioradas para preservarlas como son consolidantes, hidrófugos, etc. (AGULLÓ-RUEDA, 2010; DOMINGO, 2011) hasta su aplicación como herramienta de limpieza (COOPER et al., 1995; FOTAKIS et al., 2006; POZO-ANTONIO et al., 2016). Con respecto a este último uso, su eficacia se basa en el proceso conocido como ablación y comenzó a utilizarse en 1972 cuando John Asmus, que se encontraba realizando hologramas de piezas escultóricas en Venecia, fue retado por la conservadora del museo a emplear el haz para limpiar costras negras sulfatadas en estatuas en mármol (ASMUS et al., 1974). Sorprendentemente el láser pulsado aplicado, concretamente un láser de rubí permitió que las costras negras absorbentes se sublimasen y apenas se produjesen efectos térmicos en el mármol blanco, encontrándose un nuevo procedimiento de limpieza físico. Ese descubrimiento se transmitió tanto al ámbito científico como al de profesionales de la restauración y conservación del patrimonio iniciándose así una importante línea de investigación centrada en la optimización de los parámetros del procesado láser para alcanzar una mayor eficacia de la limpieza de elementos patrimoniales, principalmente contruidos con roca. La mayor eficacia de limpieza se corresponde con el mayor nivel de extracción del depósito, pátina o costra indeseable y la ausencia de daño en el soporte, como por ejemplo extracción o fusión de material, cambios cromáticos, cambios mineralógicos, etc.

Las ventajas de esta tecnología radican en su selectividad y gradualidad (eliminación precisa de capas finas), sin olvidar que al ser luz no existe contacto mecánico con la superficie a limpiar y es respetuosa con el medio ambiente, ya que no requiere la utilización de productos químicos o abrasivos (COOPER et al, 1995; FOTAKIS et al., 2006). Además, esta tecnología ofrece la posibilidad del control y automatización del proceso de limpieza, aunque siempre bajo la supervisión de profesionales que conozcan el valor histórico-artístico del objeto.

Desde la utilización del láser por primera vez como herramienta de limpieza de las costras negras en mármol veneciano en 1972, se han desarrollado numerosas investigaciones sobre la limpieza de rocas comúnmente empleadas en patrimonio con láseres con diferentes modos de trabajo, medios activos, longitudes de onda y duraciones de pulso (COOPER et al., 1995; MARAVELAKI-KALAITZAKI et al.,

2001; MOROPOULOU and KEFALONITOU, 2002; BROMBLET *et al.*, 2003; OUJJA *et al.*, 2005; POTGIETER-VERMAAK *et al.*, 2005; FOTAKIS *et al.*, 2006; CHAPOULIE *et al.*, 2008; IGLESIAS *et al.*, 2008; POULI *et al.*, 2008, 2011; SPERANZA *et al.*, 2013; OSTICOLI *et al.*, 2014; SANZ *et al.*, 2015). Dicha optimización lleva consigo la búsqueda para cada equipo láser de los valores más adecuados de los parámetros de trabajo. En la década de los 70 y los 80, la investigación sobre esta nueva herramienta no fue muy intensa, pero a partir de los 90, gracias al desarrollo tecnológico de los láseres, comenzaron a aparecer diversos grupos de investigación en centros de investigación y universidades centrados en esta nueva disciplina dentro de la conservación del patrimonio cultural (POZO-ANTONIO *et al.*, 2016). De hecho, la primera aplicación en arquitectura monumental fue en 1992 en la fachada occidental de la catedral de Amiens por el Laboratorio de *Recherche des Monuments Historiques* (LRMH) en colaboración con la empresa B.M. Industries (WEEKS, 1998). Esto también se manifestó con la puesta en marcha del congreso internacional LACONA (*Lasers in the Conservation of Artworks*) en 1995 en Heraklion (Creta, Grecia) gracias a la colaboración de John Asmus y personal investigador dedicado a esta actividad como Costas Fotakis, Salvatore Siano, Wolfgang Kautek, Véronique Vergès-Belmin, Martin Cooper, *etc.* y que actualmente se encuentra en su XIII edición (LACONA web, acceso 24 de diciembre 2022). Hasta la primera década del siglo XXI, estos estudios se centraron en rocas carbonatadas como el mármol y la caliza debido a que los grupos dedicados a esta actividad investigadora pertenecían a instituciones en países cuyo patrimonio cultural está construido principalmente por este tipo de rocas como es Grecia o Italia (MARAVELAKI-KALAITZAKI *et al.*, 2001; MOROPOULOU and KEFALONITOU, 2002; FOTAKIS *et al.*, 2006; POULI *et al.*, 2008, 2011; SIANO *et al.*, 2012; SPERANZA *et al.*, 2013; OSTICOLI *et al.*, 2014). En Grecia cabe destacar la actividad desarrollada por el *Institute of Electronic Structure and Laser of the Foundation for Research and Technology-Hellas* (IESL-FORTH) y específicamente por el grupo *Photonics for Heritage Science* (PHS) que cuenta con una experiencia de más de 20 años y que es dirigido por Costas Fotakis y Paraskevi Pouli (PHS web, acceso 24 de diciembre 2022). En Italia se encuentra el grupo liderado por Salvatore Siano en el *Istituto di Fisica Applicata "Nello Carrara"* del *Consiglio Nazionale delle Ricerche* (CNR) en Florencia, Italia (*Nello Carrara* web, acceso 24 de diciembre 2022).

A partir del 2010, considerando los resultados tan satisfactorios empleando rocas carbonatadas, el grupo de investigación formado por los coautores de este artículo comenzó a estudiar la aplicación del láser como herramienta de limpieza en rocas graníticas, por su hegemonía como roca constituyente del patrimonio cultural gallego. Este grupo de investigación gallego está formado por personal investigador del grupo de investigación GESSMin (Gestión Segura y Sostenible de recursos Minerales, GESSMin web, acceso el 24 diciembre del 2022) de la Universidade de Vigo y el grupo LAIL (Laboratorio de Aplicaciones Industriales del Láser, LAIL web, acceso el 24 diciembre del 2022) de la Universidade da Coruña. Este grupo multidisciplinar (biología, ingeniería de minas y física) ha desarrollado su actividad investigadora siempre en

contacto con profesionales del ámbito de la conservación y restauración del patrimonio cultural tal y como se refleja en su contacto con profesores e investigadores de la ESCRBCCG (Escuela Superior de Conservación y Restauración de Bienes Culturales de Galicia, ESCRBCCG web, acceso el 24 de diciembre del 2022). La investigación desarrollada por este grupo ha sido financiada a través de proyectos seleccionados en convocatorias nacionales del gobierno autonómico y nacional y que han permitido la incorporación de investigadores e investigadoras. Esto ha permitido mejorar la metodología seguida y la discusión de los resultados obtenidos en cada uno de ellos. Los proyectos fueron: *Definición de los protocolos más eficaces para la desalación y la limpieza de costras negras en granitos ornamentales* (CTM2010-19584, 2011-2013), *Optimización de la limpieza con láser de patinas desarrolladas sobre granitos y rocas afines. Aplicación a la conservación del patrimonio* (BIA2014-54186-R, 2015-2017) y *Optimización de los procesos de ablación láser para la limpieza y texturizado de superficies en 3D de rocas ornamentales* (BIA2017-85897-R, 2018-2021). Durante estos 13 años este grupo ha colaborado con otros grupos de investigación reconocidos internacionalmente como *Microprocesado de Materiales con Laser* de la Universidad de Salamanca, *Nuevos Materiales* (FA3) de la Universidade de Vigo, *Institute of Electronic Structure and Laser, Foundation for Research and Technology-Hellas* (IESL-FORTH) de Creta en Grecia, *Centro de Recursos Naturais e Ambiente del Instituto Superior Tecnico* (IST- CERENA) de la *Universidade de Lisboa* en Portugal, *Group of Analytical Chemistry for the Conservation of Cultural Heritage* (SCIBEC) de la *Università di Pisa* en Italia, *Centro Conservazione e Restauro La Venaria Reale* en Italia y la *Direção Geral do Patrimônio Cultural* del gobierno portugués.

Los trabajos realizados por este grupo gallego se han centrado en optimizar la limpieza de rocas con diferentes composiciones mineralógicas y sistemas fisurales haciendo hincapié en las rocas graníticas que constituyen el patrimonio construido gallego (granitos *del país* caracterizados por su mayor *labrabilidad* con respecto a otros granitos post-hercánicos como el granito Rosa Porriño).

Las investigaciones realizadas por el grupo se centran en la limpieza de colonizaciones biológicas, tanto de pátinas formadas por algas verdes y cianobacterias hasta costras más complejas formadas por líquenes, costras negras sulfatadas y pinturas de grafiti (diferentes composiciones-aglutinantes y pigmentos orgánicos y cargas inorgánicas-). Es importante indicar que la eficacia de la limpieza siempre se ha evaluado considerando una solución de compromiso entre el nivel de extracción del depósito, costra o pátina y el daño ocasionado en la superficie de la roca desde el punto de vista macroscópico y microscópico en cada uno de los diferentes minerales. Se trata de interrumpir la aplicación del láser en el momento en el que se comiencen a observar daños en la superficie de la roca. Para estudiar la influencia que tiene la roca en la eficacia alcanzada por el láser, se han realizado trabajos empleando rocas con diferente mineralogía y porosidad: granito, caliza, gneis, travertino y esquisto. Incluso se ha trabajado con diferentes variedades de granito (Rosa Porriño, Vilachán, Albero, Silvestre, etc.) para conocer la influencia de su granulometría y textura en la eficacia

alcanzada por diferentes fuentes láser. De hecho, en RIVAS *et al.* (2012) se constató que, en granitos con menor tamaño de grano, la eficacia de la limpieza de pinturas grafiti con un láser Nd:YVO<sub>4</sub> emitiendo a la longitud de onda de 355 nm (radiación ultravioleta) fue menor debido a la penetración de la pintura a través de las fisuras intergranulares dando lugar a la aparición de zonas de sombra inaccesibles al haz láser. La limpieza de grafiti con tres fuentes láser trabajando en diferentes modos resultó más eficiente en travertino que en gneis debido al acabado superficial menos rugoso del primero y a la ausencia de efectos térmicos y mecánicos en superficie (RICCI *et al.*, 2020). Sin embargo, en el gneis como en otras rocas con silicatos (granito y esquistos, RIVAS *et al.*, 2012, 2020; POZO *et al.*, 2014, 2016a-d; RAMIL *et al.*, 2017; BARREIRO *et al.*, 2019), la fusión superficial de la biotita da lugar a costras de fusión, que en algunos casos imposibilita la apreciación de sus planos de exfoliación.

En muchas de las investigaciones realizadas por este grupo gallego, los resultados obtenidos tras la aplicación del láser para limpiar rocas se compararon con los correspondientes a la aplicación de métodos de limpieza más tradicionales como son productos químicos o mecánicos (POZO-ANTONIO *et al.*, 2016a, b,d, 2021a, b; RIVAS *et al.*, 2018; GOMES *et al.*, 2018). Es importante establecer ventajas e inconvenientes entre los diferentes métodos de limpieza disponibles para que los profesionales del campo de la restauración-conservación puedan valorar las diferentes alternativas antes de seleccionar el método de limpieza más adecuado para cada situación en concreto.

En las investigaciones de este grupo se ha considerado no sólo la influencia que ejerce el tipo de soporte en la eficacia de la limpieza de cada una de las costras, pátinas y grafitis considerados, sino que se ha tratado de evaluar el efecto ocasionado por las características propias de cada fuente láser, longitud de onda, duración de pulso, energía por pulso, tasa de repetición de pulsos, etc., así como de los esquemas de procesado (velocidad de barrido, solapamiento de los pulsos, etc.) en la eficacia alcanzada. Considerando estas características intrínsecas al procesado láser se realiza la optimización de la limpieza, es decir se encuentran los valores de fluencia (energía depositada por unidad de área), número de pulsos y solapamiento entre pasadas del haz que permitan alcanzar mejores resultados.

## **2. INFLUENCIA DEL MODO DE TRABAJO, MEDIO ACTIVO, LONGITUD DE ONDA Y DURACIÓN DE PULSO EN LA EFICACIA DE LA LIMPIEZA**

Antes de comenzar a presentar los resultados destacados de este grupo de investigación gallego conviene indicar que la luz láser se genera mediante el proceso de emisión estimulada, fenómeno cuántico mediante el cual un fotón entrante de una frecuencia específica puede interactuar con un electrón atómico excitado (u otro estado molecular excitado), provocando que caiga a un nivel de energía más bajo y emitiendo un nuevo

fotón idéntico al fotón incidente. El proceso es formalmente igual al de la absorción atómica en la que la energía de un fotón absorbido provoca una transición atómica idéntica pero opuesta: del nivel más bajo a un nivel de energía más alto. En medios normales en equilibrio térmico domina la absorción sobre la emisión estimulada, porque hay más electrones en los estados de energía más baja que en los estados de energía más alta. Sin embargo, cuando hay una inversión de población, la tasa de emisión estimulada excede a la de absorción y se puede lograr una amplificación óptica neta como ocurre en los láseres y sus predecesores, los máseres que emiten en el rango de las microondas.

Un láser consta de tres partes fundamentales: i) un medio activo en el cual ocurren los procesos de excitación mediante bombeo de energía, emisión espontánea y emisión estimulada de radiación. Si bien casi cualquier material puede utilizarse como medio activo, solo algunas decenas de materiales son utilizados eficientemente para producir láseres. Entre ellos: los de estado sólido, como el primer láser, el láser de rubí, que fue construido por Theodore Maiman en 1960; los de estado líquido, como los láseres de colorante; los gaseosos como el láser de CO<sub>2</sub>; los de excímero como el LASIK que se utiliza en cirugía ocular. En la limpieza del patrimonio cultural, los láseres más utilizados son los de estado sólido que tienen un cristal dieléctrico aislante o de vidrio amorfo de tierra rara dopado con un mineral también de tierra rara como es por ejemplo el láser de ortovanadato de itrio dopado con neodimio (Nd:YVO<sub>4</sub>) o el láser de granate de itrio y aluminio dopado con neodimio (Nd:YAG), siendo este el más común en limpieza de elementos patrimoniales. ii) un sistema de bombeo para aportar la energía necesaria para inducir la excitación del medio activo y la inversión de población. Y iii) una cavidad resonante o resonador óptico en el cual se produce la amplificación de la luz generada por emisión estimulada. La longitud de onda del haz vendrá determinada por la separación entre los espejos. Como resultado, la luz láser puede emitirse como un haz monocromático, dirigido y coherente y puede enfocarse en un spot.

La emisión puede hacerse de modo continuo o en forma de pulsos. Los láseres continuos no son recomendables en la limpieza de materiales patrimoniales debido a los efectos térmicos ocasionados como la fusión del material, lo que pondrá en juego la legibilidad y la integridad de la obra. Dentro de los láseres pulsados tenemos diferentes tipos: i) el modo *Q-switch* (QS) que permite la generación de pulsos con energías de milijulio (mJ), duraciones de pulso típicamente en el rango de nanosegundos (ns) y tasas de repetición entre unos cuantos hercios y cientos de kilohercios; ii) el *long Q-switched* (LQS), que corresponde a un régimen en el que la duración del pulso alcanza los 100 ns y el *short free running* (SFR), con una duración de pulso en el rango de los 100 microsegundos ( $\mu$ s). Además, existe el modo *mode-locking* que se utiliza para la generación de pulsos ultracortos (con una duración típica de picosegundos-ps- o femtosegundos-fs-), tasas de repetición de megahercios (MHz) o gigahercios (GHz) y energías de pulso moderadas del orden de picojulios (pJ) a nanojulios (nJ). En RICCI et al. (2020b) se limpiaron con tres Nd:YAG portátiles trabajando a 1064 nm (cada uno con un modo de operación distinto: QS-8 ns-, LQS-100 ns- y SFR-110  $\mu$ s-) pinturas grafiti alquídicas de dos soportes rocosos diferentes (travertino y gneis) y se observó

que, de los tres modos de operación, el SFR fue el menos efectivo, ya que trabajando a una fluencia con la que no se consiguió la extracción de pintura, algunos minerales ya mostraron señales de daño (fusión de las biotitas). Los otros dos modos (QS y LQS) alcanzaron resultados similares. El mayor efecto térmico se asoció a la mayor duración de pulso del láser SFR que ocasiona una mayor transferencia del calor al material en comparación con los láseres de duraciones de pulso menores.

Este grupo de investigación ha estudiado la aplicación de diferentes medios activos en la limpieza de rocas: un láser de ortovanadato de itrio dopado con neodimio (Nd:YVO<sub>4</sub>) con 6 ns y 355 nm, un láser Ti:Zafiro con 120 fs y dos longitudes de onda (395 y 790 nm), dos láseres de granate de itrio y aluminio dopado con neodimio (Nd:YAG) con 10 ns y cuatro longitudes de onda (1064, 532, 355 y 263 nm), y un láser de granate de itrio y aluminio dopado con erbio (Er:YAG) con 250  $\mu$ s y 2940 nm para extraer diferentes patinas, por ejemplo: grafitis, costras negras sulfatadas o diferentes tipos de colonización biológica. Hay que tener en cuenta que los láseres empleados, como ya tienen un medio activo, un modo de trabajo específico y una duración de pulso determinado, sólo en dos de ellos fue posible cambiar las longitudes de onda: los Nd:YAG y el Ti:Zafiro.

En RIVAS *et al.*, 2013, se emplearon dos láseres con diferente medio activo pero trabajando en la región electromagnética del ultravioleta: i) un Nd:YVO<sub>4</sub> a 355 nm con una duración de pulso de nanosegundo (25 ns) y ii) un Ti:Zafiro a 395 nm con una duración de pulso de femtosegundos (120 fs). Se emplearon para limpiar una pátina de colonización biológica formada por algas verdes y cianobacterias poco adheridas a la superficie. A pesar de que se consiguió obtener la optimización de los parámetros, es decir la fluencia, el número de pulso y el solapamiento, para las dos fuentes láser, el láser Ti:Zafiro respetó con mayor intensidad la morfología original de la superficie ya que evitó las modificaciones del relieve debido a los efectos térmicos ocasionados por el láser Nd:YVO<sub>4</sub>, como son el aplanamiento debido a la fusión de los minerales, principalmente de las biotitas que formaron intensas costras de fusión. En la superficie irradiada con el láser Ti:Zafiro sí se encontró un texturizado a escala nanométrica de los planos de exfoliación de las biotitas, pero sin producirse la fusión de los planos como sí se encontró en la superficie irradiada con el Nd:YVO<sub>4</sub>. Este hecho se convierte en una importante ventaja de este láser con duración de pulso en el rango de los femtosegundos (fs). Precisamente es esta duración de pulso, ultrarrápida, la que evita una mayor transferencia del calor y reduce los efectos térmicos en los minerales formadores del granito. Considerando láseres que trabajan en el infrarrojo, en BARREIRO *et al.* (2019) donde se empleaba un láser Nd:YAG trabajando a 1064 nm y el láser Er:YAG a 2940 nm, se observó que, para niveles de extracción similares, el segundo provocó un mayor grado de daño en la superficie debido a la fusión de las biotitas. La mayor duración de pulso presentada por este láser, asociada a su modo de trabajo SFR, se consideró la causante de este mayor nivel de fusión debido a la mayor propagación del calor a través de la roca.

Atendiendo a la influencia de la longitud de onda del láser en la eficacia de la limpieza, se trabajó con un láser Nd:YAG (6 ns) con varias longitudes de onda (1064, 532, 355 y 266 nm) para extraer costra negra sulfatada de un granito de dos micas (POZO et al., 2013) y colonización biológica formada por algas verdes y cianobacterias de un granito *del país* (BARREIRO et al., 2020). En los dos escenarios, los mejores resultados se obtuvieron con la longitud de onda infrarroja a 1064 nm. En el caso de la limpieza de costras negras, a pesar de que la longitud de onda de 1064 nm permitió la extracción total de la coloración negra de estas costras debido a la acumulación de partículas carbonáceas, la extracción del yeso constituyente de estas costras no fue total ya que mucha cantidad de yeso continuaba en superficie y retenida en las fisuras y huecos de la roca. Esta ineficacia en la extracción de yeso se debe al diferente nivel de absorción del láser por parte de los componentes de la costra.

Considerando estos trabajos, a pesar de que se consiguieron determinar las condiciones que permitieron niveles de limpieza mayores para cada uno de los láseres disponibles, se encontraron dificultades en la extracción de las costras sulfatadas, de las pinturas grafiti y de los líquenes. Con respecto a las costras negras, a pesar de que se consiguió la extracción total de las partículas carbonáceas no fue posible la remoción total de los cristales de yeso, que permanecieron sobre la superficie y retenidos en fisuras. En el caso de las pinturas grafiti, la limpieza láser fue satisfactoria en pinturas de naturaleza alquídica (pinturas rojas, azul y negra) mientras que la pintura de color plateado (pintura tipo polietileno) dejó una capa translúcida sobre la superficie dándole un aspecto más oscuro a la roca. Con respecto a los líquenes, no fue posible extraerlos del todo, ya que restos de la médula quedaron retenidos en las fisuras de la roca. Estos retos fueron afrontados por el equipo de investigación y diferentes alternativas indicadas en el siguiente apartado fueron investigadas.

### **3. RECIENTES APLICACIONES DEL LASER COMO HERRAMIENTA DE LIMPIEZA DEL PATRIMONIO CULTURAL TANGIBLE**

Con el objetivo de mejorar la extracción de costras negras ricas en yeso y grafiti sobre granitos del patrimonio gallego, se aplicó la estrategia de limpieza diseñada por el grupo *Photonics for Heritage Science* (PHS) del *Institute of Electronic Structure and Laser of the Foundation for Research and Technology-Hellas* (IESL-FORTH). Gracias a la colaboración de este grupo con el Servicio de Restauración de la Acrópolis (YSMA) y el Museo de la Acrópolis, desde 2002 se realiza la limpieza de elementos de la Acrópolis como las Cariátides, con la aplicación simultánea de dos longitudes de onda de un láser Nd:YAG, concretamente de la longitud infrarroja a 1064nm y la ultravioleta a 355 nm. Gracias a la colaboración del grupo de investigación gallego con el PHS a través de un proyecto nacional, se pudo aplicar la misma metodología de limpieza. Dicho procedimiento de actuación permitió alcanzar mejores niveles de extracción y menores daños colaterales. Los resultados fueron mejorados con la humectación previa de las costras con agua. En el caso de la limpieza de costras negras ricas en yeso, se

lograron resultados satisfactorios al realizar la aplicación simultánea de las dos longitudes de onda en una relación  $F_{IR}/F_{UV}$  de 1/1 con una fluencia de  $F_{IR} = F_{UV} = 0,3 \text{ J cm}^{-2}$  (POZO-ANTONIO *et al.*, 2019a). En el caso de grafitis, la aplicación de esta metodología de trabajo permitió mejorar el grado de extracción del grafiti plateado reduciendo la presencia de la capa translúcida que permanecía en la roca cuando únicamente se aplicaba una longitud de onda (POZO-ANTONIO *et al.*, 2018). En este caso, las extracciones se alcanzaron aplicando las longitudes de onda con la siguiente relación  $F_{IR}/F_{UV} = 1/3$  ya que se consiguió disminuir cualquier efecto colateral como la pérdida de la característica coloración amarillenta de este granito, el aumento de rugosidad y la fusión de biotita. También se realizó la aplicación de esta metodología para limpiar dos grafitis diferentes sobre la caliza portuguesa conocida como Lioz (POZO-ANTONIO y ANTONIO FONTÁN, 2021c).

Otra de las estrategias investigadas por este grupo fue la combinación secuencial del láser con métodos de limpieza químicos y mecánicos para extraer pinturas grafiti sobre gneis y travertino (RICCI *et al.*, 2020a,b) y costras líquénicas sobre granito (POZO-ANTONIO *et al.*, 2021b). En RICCI *et al.* (2020a) se evaluó la aplicación de una solución ternaria de baja toxicidad seguida de la aplicación de un láser Nd:YAG con una duración de pulso de 8 ns trabajando a 532 nm. En este caso la aplicación previa de la mezcla de solventes de baja toxicidad permitió una eliminación parcial de la capa de pintura y la siguiente aplicación del láser mejoró el resultado final, eliminando la mayoría de los restos de pintura, excepto los que se encuentran en las fisuras del gneis y los huecos en el travertino. En el caso de la investigación presentada en RICCI *et al.* (2020b), para extraer las mismas pinturas grafiti indicadas en la investigación previa también sobre gneis y travertino, en primer lugar, se aplicó el láser y a continuación la mezcla de solventes de baja toxicidad. Se evaluó esta combinación evaluando diferentes láseres (QS, LQS y SFR), siendo seleccionados como los más eficientes las combinaciones de los láser QS y LQS con las mezclas de solventes. Esta estrategia de limpieza implicó un proceso de limpieza en dos pasos: 1) extracción de la capa de pintura con ablación láser y 2) refinamiento de la limpieza con la aplicación de una mezcla ternaria de baja toxicidad. La combinación de métodos con el láser permite ahorrar tiempo de aplicación y, en consecuencia, costes, y prevenir el daño de la superficie de la roca.

La limpieza de líquenes sobre un granito *del país* se llevó a cabo con la combinación de un método tradicional (químico o bisturí) seguido de un láser Nd:YVO<sub>4</sub> a 355 nm (POZO-ANTONIO *et al.*, 2021b). La eficacia de la limpieza estuvo influenciada por el color y el grado de cobertura del líquen. La aplicación del biocida comercial seguida del láser fue el método que presentó un mayor nivel de extracción de los líquenes y menor efectos secundarios (cambios cromáticos y fusión de los minerales).

#### **4. FUTURAS LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN EN LA APLICACIÓN DEL LÁSER COMO HERRAMINETA DE LIMPIEZA DEL PATRIMONIO CULTURAL TANGIBLE**

Con el objetivo de aplicar la metodología de trabajo desarrollada durante estos 13 años en la limpieza de patrimonio cultural construido en roca, este grupo de investigación gallego junto con personal investigador del Departamento de Mineralogía y Petrología de la Universidad de Granada, del *Centro de Recursos Naturais e Ambiente del Instituto Superior Tecnico* (IST- CERENA) de la Universidade de Lisboa en Portugal, del *Group of Analytical Chemistry for the Conservation of Cultural Heritage (SCIBEC)* de la *Università di Pisa* en Italia y del *Centro Conservazione e Restauro La Venaria Reale* en Italia están llevando a cabo un proyecto centrado en el estudio de la interacción del láser con pinturas al temple, frescos y rupestres. En todas ellas se emplean como pigmentos, minerales inorgánicos que se mezclan con un aglutinante (yema de huevo o cola de conejo en los temples, cal en los fresco y resinas vegetales en las pinturas rupestres). Se trata del proyecto *Limpieza sostenible del Patrimonio Pictórico: optimización de los procesos de ablación láser* (LASERING-PH), financiado por el Ministerio de Ciencia e Innovación del gobierno español (PID2021-123395OA-I00) y la Xunta de Galicia (ED431F 2022/07) desde 2022 al 2026. En este proyecto se conocerá cómo interaccionan diferentes fuentes laser (diferente modo de trabajo, medio activo, duración de pulso y longitud de onda) con cada uno de los componentes pictóricos y con dosímetros con los que se recrean pinturas. Además, se optimizarán sus limpiezas para extraer la suciedad derivada de la contaminación industrial.

AGRADECIMIENTOS: J.S. Pozo-Antonio agradece al Ministerio de Ciencia e Innovación su contrato RYC2020-028902-I. Todos los coautores agradecen a los proyectos del Ministerio de Ciencia e Innovación PID2021-123395OA-I00 y de la Xunta de Galicia ED431F 2022/07.

## BIBLIOGRAFÍA:

- Agulló-Rueda, F., 2010. Espectroscopía Raman. En Egidio, M. D. y Calderón, T. (eds.). *La Ciencia y el Arte. Ciencias experimentales y conservación del Patrimonio Histórico*. 117-125. IPHE, Ministerio de Cultura de España, Madrid. <http://www.calameo.com/read/00007533584c6b757a9fb>
- Asmus, J.F., Murphy, C.G., Munk, W.H., 1974. En: Wuerker, R.F. (Ed.), *Studies on the Interaction of Laser Radiation With Art Artifacts*. Annu. Tech. Symp., International Society for Optics and Photonics, pp. 19–30 <http://dx.doi.org/10.1117/12.953831>
- Barreiro, P., González, P., Pozo-Antonio, J.S., 2019. IR irradiation to remove a sub-aerial biofilm from granitic stones using two different laser systems: An Nd: YAG (1064 nm) and an Er:YAG (2940 nm). *Science of the Total Environment* 688, 632-641. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.06.306>
- Barreiro, P., Andreotti, A., Colombini, M. P, González, P., Pozo-Antonio, J.S.. 2020. Influence of the Laser Wavelength on Harmful Effects on Granite Due to Biofilm Removal. *Coatings* 10(3), 196. <https://doi.org/10.3390/coatings10030196>
- Bromblet, P., Laboure, M., Oriol, G., 2003. Diversity of the cleaning procedures including laser for the restoration of carved portals in France over the last 10 years.

- Journal of Cultural Heritage* 4, 17S–26S. [https://doi.org/10.1016/S1296-2074\(02\)01222-0](https://doi.org/10.1016/S1296-2074(02)01222-0)
- Chapoulie, R., Cazenave, S., Duttine, M., 2008. Laser cleaning of historical limestone buildings in Bordeaux appraisal using cathodoluminescence and electron paramagnetic resonance. *Environmental Science and Pollution Research* 15, 237–243. <https://doi.org/10.1065/espr2007.07.436>
- Cooper, M.I., Emmony, D.C., Larson, J., 1995. Characterization of laser cleaning of limestone. *Optics & Laser Technology* 27, 69–73. [http://dx.doi.org/10.1016/0030-3992\(95\)93962-Q](http://dx.doi.org/10.1016/0030-3992(95)93962-Q)
- Domingo, C., 2011. Técnicas de espectroscopía Raman aplicadas en conservación. En Egido, M. D. y Juanes, D. (eds.). *La Ciencia y el Arte III*. Madrid: IPCE, MCU.
- ESCRBBCCG web, acceso el 24 de diciembre del 2022. <https://escolaconservacion.gal/?lang=es>
- Fiorucci, M.P., López, A.J., Ramil, A., Pozo S., Rivas, T., 2013. Optimization of graffiti removal on natural stone by means of high repetition rate UV laser. *Applied Surface Science* 278, 268–272. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.10.092>
- Fotakis, C., Anglos, D., Zafiropoulos, V., Georgiou, S., Tornari, V., 2006. *Lasers in the Preservation of Cultural Heritage: Principles and Applications*. London: Taylor & Francis.
- GESSMin web, acceso el 24 diciembre del 2022. <http://gessmin.webs.uvigo.es/gl/>
- Gomes, V., Dionisio, A., Pozo-Antonio, J.S., Rivas, T., Ramil, A., 2018. Mechanical and laser cleaning of spray graffiti paints on a granite subjected to a SO<sub>2</sub>-rich atmosphere. *Construction and Building Materials* 188, 621–632. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.08.130>
- LACONA web, acceso 24 de diciembre 2022. <http://www.lacona13.eu/>
- LAIL web, acceso el 24 diciembre del 2022. <https://cit.udc.es/grupos-investigacion-cit/laboratorio-aplicaciones-industriales-laser/>
- López, A.J., Lamas, J., Pozo-Antonio, J.S., Rivas, T., Ramil, A., 2020. Development of processing strategies for 3D controlled laser ablation: Application to the cleaning of stonework surfaces. *Optics and Lasers in Engineering* 126, 105897. <https://doi.org/10.1016/j.optlaseng.2019.105897>
- Maravelaki-Kalaitzaki, P., Anglos, D., Kilikoglou, V., Zafiropoulos, V., 2001. Compositional characterization of encrustation on marble with laser induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 56, 887–903. [http://dx.doi.org/10.1016/S0584-8547\(01\)00226-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0584-8547(01)00226-9)
- Moropoulou, A., Kefalonitou, S., 2002. Efficiency and counter effects of cleaning treatment on limestone surfaces - investigation on the Corfu Venetian Fortress. *Building and Environment* 37, 1181–1191. [http://dx.doi.org/10.1016/S0360-1323\(01\)00059-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0360-1323(01)00059-2)
- Nello Carrara web, acceso 24 de diciembre 2022. <http://www.ifac.cnr.it/>
- Osticioli, I., Mascalchi, M., Pinna, D., Siano, S., 2014. Removal of *Verrucaria nigrescens* from Carrara marble artefacts using Nd:YAG lasers: comparison among different pulse durations and wavelengths. *Applied Physics A - Materials Science & Processing* 118, 1517–1526. <http://dx.doi.org/10.1007/s00339-014-8933-y>

- Oujja, M., Rebollar, E., Castillejo, M., Domingo, C., Cirujano, C., Guerra-Librero, F., 2005. Laser cleaning of terracotta decorations of the portal of Palos of the Cathedral of Seville. *Journal of Cultural Heritage* 6, 321–327. <http://dx.doi.org/10.1016/j.culher.2005.05.001>
- PHS web, acceso 24 de diciembre 2022. <https://www.iesl.forth.gr/en/research/phonics-heritage-science>
- Potgieter-Vermaak, S.S., Godoi, R.H.M., Van Grieken, R., Potgieter, J.H., Oujja, M., Castillejo, M., 2005. Micro-structural characterization of black crust and laser cleaning of building stones by micro-Raman and SEM techniques. *Spectrochimica Acta, Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 61, 2460–2467. <http://dx.doi.org/10.1016/j.saa.2004.09.010>
- Pouli, P., Fotakis, C., Hermosin, B., Saiz-Jimenez, C., Domingo, C., Oujja, M., Castillejo, M., 2008. The laser-induced discoloration of stonework; a comparative study on its origins and remedies. *Spectrochimica Acta, Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 71, 932–945. <http://dx.doi.org/10.1016/j.saa.2008.02.031>
- Pouli, P., Oujja, M., Castillejo, M., 2011. Practical issues in laser cleaning of stone and painted artefacts: optimisation procedures and side effects. *Applied Physics A - Materials Science & Processing* 106, 447–464. <http://dx.doi.org/10.1007/s00339-011-6696-2>
- Pozo, S., Barreiro, P., Rivas, T., Gonzalez, P., Fiorucci, M.P., 2014. Effectiveness and harmful effects of sulphated black crust removal from granite using Nd:YAG nanosecond pulsed laser. *Applied Surface Science* 302, 309–313. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.10.129>
- Pozo-Antonio, J.S., Fiorucci, M.P., Ramil, A., López-Díaz, A.J., Rivas, T., 2015. Evaluation of the effectiveness of laser crust removal on granites by means of hyperspectral imaging techniques. *Applied Surface Science* 347, 832–838. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.04.182>
- Pozo-Antonio, J.S., Rivas, T., Fiorucci, M.P., López A.J., Ramil, A., 2016a. Effectiveness and harmfulness evaluation of graffiti cleaning by mechanical, chemical and laser procedures on granite. *Microchemical Journal* 125, 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2015.10.040>
- Pozo-Antonio, J.S., Ramil, A., Fiorucci, M.P., López, A.J., Rivas, T., 2016b. The use of hyperspectral imaging technique to detect the most suitable graffiti-cleaning procedure. *Color Research and Application*. <https://doi.org/10.1002/col.22032>
- Pozo-Antonio, J.S., Fiorucci, M. P., Rivas, T., López, A.J., Ramil, A., Barral, D., 2016c. Suitability of hyperspectral imaging technique to evaluate the effectiveness of the cleaning of a crustose lichen developed on granite. *Applied Physics A - materials science & processing*, 122, 100. <https://doi.org/10.1007/s00339-016-9634-5>
- Pozo-Antonio, J.S., Ramil, A., Rivas, T., López, A.J., Fiorucci, M.P., 2016d. Effectiveness of chemical, mechanical and laser cleaning methods of sulphated black crusts developed on granite. *Construction and Building Materials* 112, 682–690. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.02.195>

- Pozo-Antonio, J.S., Fiorucci, M.P., Ramil, A., Rivas, T., López, A.J., 2016e. Hyperspectral imaging as a non destructive technique to control the laser cleaning of graffiti on granite. *Journal of nondestructive evaluation* 35, 44. <https://doi.org/10.1007/s10921-016-0361-9>
- Pozo-Antonio, J.S., Rivas, T., Fiorucci, M.P., Ramil, A., López, A.J., 2016f. Effectiveness of granite cleaning procedures in cultural heritage: a review. *Science of the Total Environment* 571, 1017–1028. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.07.090>
- Pozo-Antonio, J.S., Papanikolaou, A., Melessanaki, K., Rivas, T., Pouli, P., 2018. Laser assisted removal of graffiti from granite: advantages of the simultaneous combination of two wavelengths. *Coatings* 8, 4 124. <https://doi.org/10.3390/coatings8040124>
- Pozo-Antonio, J.S., Papanikolaou, A., Philippidis, A., Melessanaki, K., Pouli, P., Rivas, T., 2019a. Cleaning of gypsum black crusts on granite using a dual wavelength Nd:YAG laser. *Construction and Building Materials* 226, 721–733. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.07.298>
- Pozo-Antonio, J.S., Barreiro, P., González, P., Paz-Bermúdez, G., 2019b. Nd:YAG and Er:YAG laser cleaning to remove *Circinaria hoffmanniana* (Lichenes, Ascomycota) from schist located in the Côa Valley Archaeological Park. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 144, art. no. 104748. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2021.105276>
- Pozo-Antonio, J.S., Barreiro, P., Paz-Bermúdez, G., González, P., Batarda, A.P., 2021a. Effectiveness and durability of chemical-and laser-based cleanings of lichen mosaics on schists at archaeological sites. *International Biodeterioration and Biodegradation* 163, 105276. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2021.105276>
- Pozo-Antonio, J.S., Rivas, T., López de Silanes, M.E., Ramil A., López, A.J., 2021b. Dual combination of cleaning methods (scalpel, biocide, laser) to enhance lichen removal from granite. *International Biodeterioration and Biodegradation* 168, 105373. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2021.105276>
- Pozo-Antonio, J.S., Antonio Fontán, N. 2021c. Aplicación de un láser Nd:YAG para retirar grafiti de la caliza Lioz: influencia de los parámetros láser (longitud de onda, fluencia y número de pulsos) y la composición del grafiti. *Cadernos do Laboratorio Xeoloxico de Laxe* 43, 17–40. <https://doi.org/10.17979/cadlaxe.2021.43.0.8751>
- Ramil, A., Pozo-Antonio, J.S., Fiorucci, M. P., López, A.J., Rivas, T., 2017. Detection of the optimal laser fluence ranges to clean graffiti on silicates. *Construction and Building Materials* 148, 122–130. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.05.035>
- Ricci, C., Gambino, F., Nervo, M., Piccirillo, A., Scarcella, A., Zenucchini, F., Pozo-Antonio, J.S. 2020a. Developing New Cleaning Strategies of Cultural Heritage Stones: Are Synergistic Combinations of a Low-Toxic Solvent Ternary Mixtures Followed by Laser the Solution?. *Coatings* 10 (5), 466; <https://doi.org/10.3390/coatings10050466>
- Ricci, C., Gambino, F., Nervo, M., Piccirillo, A., Scarcella, A., Zenucchini, F., Ramil, A., Pozo-Antonio, J.S., 2020b. Enhancement of graffiti removal from heritage stone

- by combining laser ablation and application of a solvent mixture. *Construction and building materials* 262, 119934. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.119934>
- Rivas, T., Pozo, S., Fiorucci, M.P., López, A.J., Ramil, A., 2012. Nd:YVO<sub>4</sub> laser removal of graffiti from granite. Influence of paint and rock properties on cleaning efficacy. *Applied Surface Science* 263, 563–572. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.09.110>
- Rivas, T., Lopez, A.J., Ramil, A., Pozo, S., Fiorucci, P., López de Silanes, M.E., García, A., Vazquez de Aldana, J.R., Romero, C., Moreno, P., 2013. Comparative study of ornamental granite cleaning using femtosecond and nanosecond pulsed lasers. *Applied Surface Science* 278, 226–233. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.12.038>
- Rivas, T., Pozo-Antonio, J.S., López de Silanes, M.E., Ramil, A., López, A.J., 2018. Laser versus scalpel cleaning of crustose lichen on granite. *Applied Surface Science* 440, 467–476. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.01.167>
- Rivas, T., Pozo-Antonio, J.S., Ramil, A., López, A.J., 2020. Influence of the weathering rate on the response of granite to nanosecond UV laser irradiation. *Science of the Total Environment* 706, 135999. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135999>
- Sanz, M., Oujja, M., Ascaso, C., de los Ríos, A., Pérez-Ortega, S., Souza-Egipsy, V., Wierzechos, J., Speranza, M., Cañamares, M.V., Castillejo, M., 2015. Infrared and ultraviolet laser removal of crustose lichens on dolomite heritage stone. *Applied Surface Science* 346, 248–255. <https://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.04.013>
- Siano, S., Agresti, J., Cacciari, I., Ciofini, D., Mascalchi, M., Osticioli, I., Mencaglia, A.A., 2012. Laser cleaning in conservation of stone, metal, and painted artifacts: state of the art and new insights on the use of the Nd:YAG lasers. *Applied Physics A - Materials Science & Processing* 106, 419–446. <http://dx.doi.org/10.1007/s00339-011-6690-8>
- Tserevelakis, G.J., Pozo-Antonio, J.S., Siozos, P., Rivas, T., Pouli, P., Zacharakis, G., 2019. On-line photoacoustic monitoring of laser cleaning on stone: evaluation of cleaning effectiveness and detection of potential damage to the substrate. *Journal of Cultural heritage* 35, 108–115. <https://doi.org/10.1016/j.culher.2018.05.014>
- Weeks, C., 1998. The 'Portail de la Mere Dieu' of Amiens Cathedral: Its polychromy and conservation. *Studies in Conservation* 43 (2), 101–108. <https://doi.org/10.2307/1506646>