

Chiara Colombo
Lucia Toniolo
Valerio Di Battista
Paolo Gasparoli

Valutazione sperimentale dell'efficacia di metodi di pulitura su materiali lapidei

Experimental evaluation of the efficacy of cleaning methods for stone materials

La pulitura dei materiali lapidei, come fase essenziale degli interventi di conservazione mirati a ridurre la cinetica dei fenomeni di degrado, è una fase critica sia dal punto di vista tecnico che estetico, considerando la valenza storico-artistica delle superfici su cui si opera.

Lo scopo della pulitura è quello di rimuovere i composti e i materiali che possono essere dannosi per il supporto lapideo e la sua conservazione, cioè i prodotti di neoformazione: depositi superficiali, croste e incrostazioni, patine biologiche, sali e prodotti contaminanti.

Il processo di pulitura deve rispettare la natura chimico-fisica dei materiali e salvaguardare il valore documentale delle superfici, specialmente per quanto riguarda le policromie, le patine e le *protezioni* intenzionali.

I principali requisiti di un corretto metodo di pulitura sono indicati nelle linee guida riportate nella Raccomandazione UNI NorMaL [1] che sono di seguito riassunte:

- efficacia nella rimozione dei prodotti del degrado, particolato atmosferico, deiezioni animali, sali solubili, ecc.;
- sicurezza per l'operatore e per l'ambiente, in accordo con le normative europee;
- assenza di prodotti secondari dannosi (composti corrosivi o nocivi) o ulteriori fenomeni di degrado (nuova formazione di microfessure, abrasioni, discontinuità, ecc.);

The cleaning of stone materials, as part of a conservation work aimed at decreasing the decay process speed, is a critical phase both from the technical and formal point of view, particularly for historical buildings. The aim of cleaning is to remove all the compounds and materials that could be dangerous for the substrate and its future conservation, that is all kinds of new formation products: surface deposits, crusts and incrustations, biological patinas, salts and contaminants. The cleaning process should be respectful of the chemical-physical nature of the materials and of the historical value of the surface, especially for what concerns polychromies, natural and intentional patinas and films.

The main requirements of a correct cleaning methodology are described in the guidelines reported in the UNI Normal Italian Protocol [1] and they can be summarized as follows:

- efficacy in removing particulate matter, animal dejection, soluble salts etc. ;
- safety for the operator and the environment according to the EC laws;
- no release of dangerous secondary products (corrosive or harmfulness compounds) or cause further damages (new formation of micro-fractures, abrasion etc.);
- the method should be tunable according to the state of conservation of the surface and respectful of polychromies, films and patinas.

The output of the cleaning operation involves other important aspects related to the restoration theory and to the meaning of the conservation work.

Besides the total respect of the material itself, the values and signs of passing of time should be preserved as they assume in the urban landscape an essential role of the collective memory. In the last decade, owing to very lively polemics born about some cleaning works judged extreme by many critics [2-6], the tendency is toward very careful intervention that allows to preserve the *history* of the surface. In any case, it's worth noting that in the practical operation there are conservers who undertake uncaredful cleaning works to reduce time and costs and who, at the end, are forced to mask the surface aspect with unsuitable artificial treatments. At the same time, the attitude of being too careful can lead to apply a cleaning procedure that leaves some dangerous new formation compounds on the surfaces. Actually, if an extreme cleaning operation produces some not reversible damages, the incomplete removing of the decay products, in combina-

- controllabilità e modulabilità del metodo in funzione dello stato di conservazione della superficie, dell'estensione dei fenomeni e della presenza di strati di finitura, quali policromie e patine naturali e intenzionali.

Il risultato delle operazioni di pulitura coinvolge altri importanti aspetti inerenti la teoria del restauro ed i significati simbolici delle opere restaurate. Oltre al completo rispetto del materiale, devono essere conservati i segni del passaggio del tempo in quanto essi assumono nell'ambiente urbano un ruolo essenziale di mantenimento della memoria collettiva.

Nell'ultimo decennio, in relazione alle vivaci polemiche suscitate a seguito di alcuni lavori di pulitura giudicati *invasivi* da molti critici [2-6], si è affermata la tendenza a condurre interventi più prudenti che permettano di conservare e rispettare la *storicità* della superficie.

Tuttavia non si può ignorare che nella pratica di cantiere, vi siano operatori che intraprendono spericolate operazioni di pulitura per ridurre tempi e costi, i quali alla fine sono costretti a mascherare l'aspetto della superficie con patinature e trattamenti artificiali spesso inaccettabili o dannosi.

Allo stesso tempo, però, l'eccessiva prudenza può portare all'applicazione di procedure di pulitura inadeguate che rischiano di lasciare sulla superficie composti di neoformazione derivanti da processi degradativi ancora in atto. Ovviamente, se una operazione di eccessiva pulitura produce danni irreversibili, la rimozione incompleta dei prodotti di degrado, in combinazione con inquinanti atmosferici ed umidità, può stimolare la prosecuzione dei processi di degrado.

La corretta esecuzione dell'intervento conservativo implica un'approfondita indagine diagnostica preliminare ed una fase analitica con approccio sperimentale in situ. La validità dell'intervento di pulitura può essere verificata attraverso una serie di prove di laboratorio ed in situ che permettano di valutare i differenti parametri che regolano l'efficacia del metodo.

Tuttavia è fondamentale riconoscere l'importanza di un'attenta rimozione dei prodotti di degrado, che spesso risultano strettamente legati al supporto lapideo; i composti inquinanti e corrosivi, infatti, possono penetrare in profondità nella struttura cristallina del materiale, così che è sempre necessario un atteggiamento molto attento e scrupoloso.

tion with atmospheric pollutants and humidity, can stimulate the prosecution of the decay process.

The correct development of a conservation work involves a suitable diagnostic and analytical phase with an experimental approach. The cleaning procedure should be verified through a series of tests, tuning the different parameters that can affect the method efficacy.

Nevertheless, it's basic to understand the importance of a careful removing of the decay products so deeply linked to the stone materials; the pollutants and corrosive compounds can penetrate in the crystalline structure of the material so that a very scrupulous attitude is always mandatory.

In this paper a complete experimental evaluation of the effectiveness and harmfulness of different cleaning procedures [7-13] is presented in order to identify the critical parameters for each method and their *damage threshold*.

Therefore, several well established cleaning methods have been selected and tested, in laboratory and in situ:

- chemical methods, nebulized water and chemical poultices with different chemical agents (AB57 mixture and ammonium carbonate solutions);
- physical methods, Nd-YAG Laser induced ablation
- mechanical methods, traditional micro-sandblasting (using calcium carbonate or corundum as blasting material) and vortex micro-sandblasting (Rotec® patented method using calcium carbonate as blasting material).

Candoglia marble, the stone material of the Cathedral of Milan, has been chosen as stone substrate; some small decayed pillars, dismissed from a lateral window of the Cathedral, have been used for the experimental set-up.

The evaluation of the cleaning efficacy is carried out by visual observations (comparison of digital images) and colorimetric measurements (CIELab system) on site; optical and electron microscopy (SEM/EDS), infrared micro-spectroscopy (micro-FTIR), and ion-chromatography (IC) on collected samples (Table 1). The harmfulness evaluation was carried out on new polished marble specimens, carved from Candoglia quarry, by optical microscopy before and after cleaning .

The results of the analytical investigations are summarized in Table 1. As far as the chemical methodologies are concerned, the use of nebulized water is by far the most recommendable to remove the

1. / 2.

Immagini allo stereomicroscopio di provini in marmo di Candoglia da cava: sopra prima della pulitura, sotto dopo la pulitura con acqua nebulizzata per 90 minuti (barra = 500µm)

Candoglia marble samples from quarry. Up: before cleaning, down after cleaning by nebulized water for 90 minutes. (Stereomicroscopy, bar = 500µm)



In questo lavoro viene presentata una completa valutazione sperimentale dell'efficacia e della nocività di alcune tra le metodologie di pulitura comunemente impiegate [7-13], al fine di identificare i parametri critici per ogni metodo e la loro soglia di danno. I metodi selezionati e testati in laboratorio e in situ, sono:

- metodi chimici, acqua nebulizzata e impacchi chimici con differenti agenti pulitori (AB 57 e soluzioni di carbonato d'ammonio);
- metodi fisici, pulitura laser Nd-Yag;
- metodi meccanici, microaerabrasivatura tradizionale (utilizzando carbonato di calcio o corindone come abrasivo) e microaerabrasivatura ad umido a vortice (metodo brevettato Rotec[©] utilizzando carbonato di calcio come abrasivo e acqua deionizzata).

La sperimentazione è stata condotta su pilastri in marmo di Candoglia, dismessi intorno al 1880 da un finestrone laterale del Duomo di Milano.

La valutazione dell'efficacia della pulitura è stata effettuata in situ con osservazioni visive (confronto di immagini digitali) e misurazioni colorimetriche (sistema CIELab); in laboratorio mediante microscopia ottica ed elettronica (SEM-EDS), microspettroscopia (micro-FTIR), e cromatografia ionica (IC) su micro-campioni. La valutazione della nocività dei metodi di pulitura, è stata eseguita su campioni da cava di marmo lucidato mediante microscopia ottica, prima e dopo il trattamento.

La sintesi dei risultati analitici ottenuti è riportata in Tabella 1.

Per quanto concerne le metodologie chimiche, l'uso dell'acqua nebulizzata è di gran lunga il più consigliabile per rimuovere le croste nere senza creare danni alla struttura cristallina della superficie.

Gli impacchi chimici, sia utilizzando carbonato d'ammonio ed EDTA, che con solo carbonato d'ammonio in soluzione, non sono abbastanza

black crusts without any serious damage to the marble surface. The chemical poultices, both with the mixture of ammonium carbonate and EDTA or ammonium carbonate solution, are not enough efficient to remove the very adherent crusts here considered. In fact, these methodologies should be applied in combination with others, to reduce time and reach better and more respectful results.

They generally are useful to clean ornamental or sculptured surfaces, where a great care of the decayed areas is necessary [10-11].

The Laser cleaning is a very powerful method, respectful of the surfaces and easy to control.

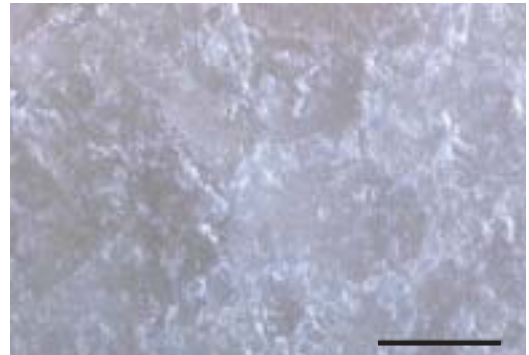
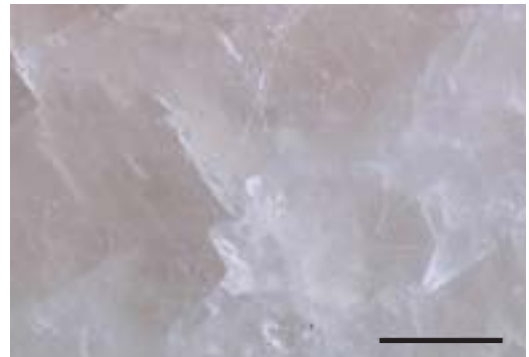
The problem of interaction with the substrate is well documented in literature [12-14] and the choice of the right working parameters should be carefully selected case by case. On the considered marble surface the damage threshold is assessed at about 0.5 J/cm² for both used wavelength (1064 and 532 nm), while to obtain a fairly good efficacy it is necessary to increase the fluency.

Concerning the mechanical methodologies, the study pointed out that the traditional micro-blasting is not enough safe for historical surfaces and doesn't guarantee a durability of the cleaning inter-

3.

Immagini allo stereomicroscopio di provini in marmo di Candoglia da cava: sopra prima della pulitura, sotto dopo la pulitura con microaerabrasivatura a umido, sistema a vortice e carbonato di calcio naturale come abrasivo (condizioni di esercizio P=2 bar e Dimensione media dell'abrasivo 100µm) [barra = 500 µm]

Candoglia marble samples from quarry. Up: before cleaning. Down: after water vortex micro-sandblasting using calcium carbonate as blasting material. Exercise parameters: Pressure = 2 bar, abrasive size = 100µm. [Stereomicroscopy, bar = 500µm]



efficaci per la rimozione delle croste nere particolarmente compatte ed aderenti al substrato, come quelle qui considerate. L'impiego di impacchi chimici, infatti, deve essere combinato con altre metodologie, al fine di ridurre i tempi di contatto con le superfici ed ottenere risultati migliori e meno dannosi. Essi generalmente sono utili per pulire superfici scolpite o decorate dove è necessaria una grande attenzione, in particolare sulle aree più degradate [10-11].

La pulitura Laser è un metodo molto efficace, rispettoso delle superfici e facilmente controllabile. Il problema dell'interazione con il supporto è ben documentato in letteratura [12-14] e la scelta dei parametri esecutivi più corretti deve essere attentamente condotta caso per caso. Sulla superficie in esame, la soglia di danno è stata definita a circa 0,5 J/cm² per entrambe le lunghezze d'onda utilizzate (1.064 e 532 nm), mentre per ottenere una migliore efficacia è necessario aumentare la fluenza.

Per quanto riguarda le metodologie meccaniche lo studio dimostra che la microaerabrasivatura tradizionale non è abbastanza sicura per superfici storiche e non garantisce l'efficacia e la durabilità dell'intervento. L'impatto dell'abrasivo sulla superficie marmorea è inefficace e causa un serio danno ai cristalli di calcite; infine la microaerabrasivatura a umido a vortice, con l'utilizzo di carbonato di calcio come abrasivo, mostra una elevata efficacia nella rimozione delle croste nere e delle pellicole. Sicuramente i parametri di lavoro devono essere attentamente controllati per minimizzare i danni provocati dall'impatto meccanico dell'abrasivo sulla compagine cristallina (dimensione media dell'abrasivo < 100 µm e pressione di esercizio < 0,25 bar). L'uso combinato dell'abrasivo e dell'acqua nel metodo a vortice (brevetto Rotec®) può essere dannoso: il metodo risulta non facilmente control-

vention. The impact of abrasive on the marble surface is ineffective and causes a serious damage on the stone crystals. Finally, the vortex micro-sandblasting using calcium carbonate as abrasive shows a high effectiveness in removing black crusts and films. Surely the working parameters have to be carefully controlled to minimize the mechanical impact on the marble (abrasive average size < 100 µm and working pressure < 0.25 bar). The combined use of abrasive and water in the vortex system can be quite dangerous: the method becomes not easily controllable and the treatment can cause severe surface decay if the pressure is rose up over the threshold of damage; therefore, the high efficiency of cleaning can compromise the complete success of the treatment and the durability of the conservation work.

The cleaning is a critical phase of the conservation work which affects the whole success and durability of the intervention, as far as a further damage to the surfaces can cause a new decay formation in very close time intervals.

labile ed il trattamento può causare un marcato danno superficiale se la pressione di esercizio viene aumentata oltre la soglia; quindi, l'elevata efficacia della pulitura può compromettere il completo successo del trattamento e la durabilità dell'intervento di conservazione.

La pulitura è dunque una delle fasi più critiche dell'intervento che può determinare il successo dell'intera operazione di restauro; l'incompleta rimozione dei prodotti del degrado e i danni di una pulitura inadeguata, possono innescare la formazione di nuovi processi degradativi.

METODOLOGIE DI PULITURA	SOGLIA DI DANNO	EFFICACIA DELLA PULITURA
Metodi chimici acqua nebulizzata impacco chimico AB57 impacco chimico NH ₄ CO ₃	> 180' 30' >60'	250' / /
Metodi fisici Laser Nd-YAGλ 1064 nm Laser Nd-YAGλ 532 nm	0,5 J/cm ² 0,5 J/cm ²	1 J/cm ² 0,5 J/cm ²
Metodi meccanici microaerabrasivatura (carbonato di calcio) microaerabrasivatura (corindone) microaerabrasivatura a secco con carbonato di calcio microaerabrasivatura ad umido a vortice con carbonato di calcio	100μm - 0,25 bar 500μm - < 0,25 bar 100μm - < 0,25 bar 100μm - 0,25 bar 500μm - < 0,25 bar 100μm - 0,25 bar 500μm - < 0,25 bar	/ / 0,25 bar 0,25 bar / 0,25 bar /

[Tabella 1 – Sintesi dei risultati analitici della sperimentazione: comparazione delle metodologie di pulitura per la rimozione delle croste nere dal marmo di Candoglia].

[Table 1 - Summary of the analytical results of the experimental work: comparison of cleaning methodologies to remove black crusts from Candoglia marble].

Ringraziamenti

Gli Autori desiderano ringraziare la Veneranda Fabbrica del Duomo di Milano per la collaborazione e la fornitura del materiale lapideo (campioni di marmo da cava e pilastrini degradati).

Aknowledgements

The Authors wish to thank the Veneranda Fabbrica del Duomo di Milano for the collaboration and supplying the marble and the decayed pillars.

4.
 Prove di pulitura su piastrino
 in marmo di Candoglia: meto-
 do Laser Nd-YAG
 Marble sample cleaned by
 Nd-YAG



**BIBLIOGRAFIA /
 BIBLIOGRAPHY**

- [1]
 Normal 20/85, Interventi conservativi: progettazione, esecuzione e valutazione preventiva, Raccomandazioni NORMAL, Alterazione dei Materiali Lapidei e Trattamenti Conservativi, Proposte per l'Unificazione dei Metodi Sperimentali di Studio e di Controllo, CNR-ICR, centri di studio di Milano e Roma, 1985
- [2]
 Beck J., La mia carta dei diritti delle opere d'arte, in : ANAΓKH , n° 1, 1993
- [3]
 Beck J., Sul restauro degli affreschi: l'arte di sponsorizzare l'Arte, in: ANAΓKH, n°6, 1994
- [4]
 Panza P., Il battistero di Parma: dramma in quattro atti con prologo ed epilogo in: ANAΓKH , n° 1, 1993
- [5]
 Baldini U., Il battistero di Parma: un 'restauro critico', in: ANAΓKH , n° 2, 1993
- [6]
 Emiliani A., Parma: una storia senza fine, in: ANAΓKH, n° 3, 1993
- [7]
 Lazzarini, L.; Laurenzi Tabasso, M., Il restauro della pietra, Padova, casa ed. Dott. Antonio Milani CEDAM, 1986
- [8]
 Ashurst, J.; Dimes, F. G., Conservation of building and decorative stone, Londra, Butterworth Heinemann, 1990
- [9]
 Biscontin, G.; Bakolas, A.; Longega, G.; Moropoulou, A.; Zendri, E., Proposta di una metodologia per la valutazione della pulitura di superfici lapidee in AAVV, La conservazione dei monumenti nel bacino del Mediterraneo, Proceedings of the 3rd international Symposium, Venezia 1994, a cura di Fassina, V.; Ott, H.; Zezza, F., Soprintendenza ai Beni Artistici e storici di Venezia, Albignasego, La Photograph
- [10]
 De Witte, E.; Dupas, M., Cleaning poultices based on EDTA in AAVV, Proceedings of the 7th international congress on deterioration and conservation of stone: held in Lisbon, Portugal, 15-18 june 1992, a cura di Henriques, F.; Jeremias, F.T.
- [11]
 Ashurt, N., Cleaning Historic buildings, London, Donhead, 1994
- [12]
 Realini, M.; Sansonetti, A.; Toniolo, L.; Valentini, G., Valutazione in laboratorio dell'efficacia di pulitura e dell'interazione con il substrato di sorgenti laser a neodimio, erbio ed eccimeri in AAVV, Science and technology for the safeguard of cultural heritage in the mediterranean basin, 1st international congress, November 27-December 2, 1995, Catania, Siracusa, a cura di Guarino, A., Palermo, Tipolitograph, 1998
- [13]
 Pasetti, A.; Bouineau, A.; J. Delgado, R., Pulitura dei materiali lapidei con metodo "laser". Valutazione dell'efficacia e della dannosità" AAVV, Protection and conservation of the cultural Heritage of the mediterranean cities, 5th International Symposium on the conservation of Monuments in the Mediterranean Basin, Seville, 2000, a cura di Galan E., Departamento de cristallografia, Mineralogia y Quimica Agrícola Facultad de Química, Universidad de Seville, Siviglia, casa editrice Editorial Kronos
- [14]
 Mazzinghi, P.; Salimbeni, R.; Morgheri, F.; Matteini, M.; Aldovrandi, A.; Laser cleaning of stone with a short pulse free running, Nd-Yag laser in AAVV, Science and technology for the safeguard of cultural heritage in the mediterranean basin, 1st international congress, November 27-December 2, 1995, Catania, Siracusa, a cura di Guarino, A., Palermo, Tipolitograph, 1998