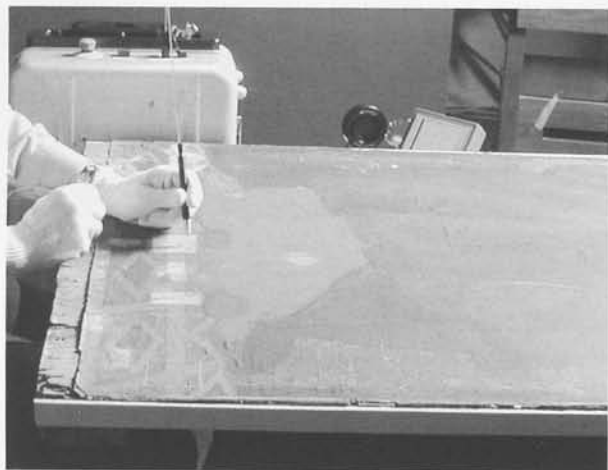


L'ESPERIENZA DELL'OPIFICIO NELLA SPERIMENTAZIONE DEL LASER AD ERBIO PER LA PULITURA DEI DIPINTI

Paola Bracco, Giancarlo Lanterna, Mauro Matteini,
Kyoko Nakahara, Oriana Sartiani

Gli Istituti pubblici come l'Opificio delle Pietre Dure sono certamente attenti alle innovazioni tecnologiche tendenzialmente utili alle operazioni di restauro e aperti al confronto e alla valutazione della loro effettiva applicabilità; occorre tuttavia tenere sempre in debito conto quegli invalicabili limiti di sicurezza dell'intervento sia per quanto riguarda l'opera d'arte che l'operatore.

In tempi relativamente recenti la tecnologia laser si è resa disponibile per operazioni di restauro, in particolare grazie alla sua efficacia nella pulitura delle superfici di manufatti lapidei e in metallo. Per quanto riguarda i dipinti, invece, a causa della natura particolarmente delicata dei sistemi pigmento/legante, consistenti in un composito complesso di materiali organici ed inorganici, i tentativi di restauro con i laser sul mercato si sono dimostrati, per il momento, poco proponibili per l'alta suscettibilità ai cambiamenti dei materiali pittorici. Circa dieci anni or sono l'Opificio stesso, in collaborazione con un prestigioso Istituto fiorentino competente in materia, l'Istituto di Elettronica



Tavole a colori vedi p. 104.

I Il laser a Erbio durante l'operazione di pulitura di un dipinto

Quantistica (IEQ) del CNR, aveva collaborato ai primi tentativi di sperimentazione di pulitura di dipinti con laser a eccimeri, operanti nell'ultravioletto. I risultati allora ottenuti furono ritenuti, dal punto di vista della effettiva applicabilità ai casi reali del restauro, non facilmente esportabili. Diversa è stata invece la valutazione nei confronti di un laser Er:YAG¹ presentato per la prima volta nel convegno LACONA III, tenutosi a Firenze.

Adele de Cruz e Myron Lee Wolbarsht² avevano sviluppato una metodologia di pulitura dei dipinti basata su questo tipo di laser (fig. 1) che emette treni di impulsi alla lunghezza d'onda di 2.94 μm , quindi con una energia associata alla radiazione del vicino infrarosso. La lunghezza d'onda di 2,94 μm cade in una regione spettrale cui corrispondono energie vibrazionali del legame OH, di conseguenza essa è fortemente assorbita da quei composti che contengono gruppi ossidrilici. La profondità di penetrazione nella materia è inversamente proporzionale alla quantità incontrata di tali gruppi: ciò rappresenta un fattore cruciale nella pulitura dei dipinti laddove i gruppi -OH sono contenuti nei materiali superficiali, sede usuale delle stratificazioni su cui occorre operare al momento della pulitura. Nel caso opposto di mancanza, o di carenza di essi, si possono utilizzare comunque liquidi ausiliari che contengono gruppi OH (acqua, alcool o altre miscele) umettando la superficie in modo da arricchirla di gruppi ossidrilici. L'interazione tra la radiazione del laser e le sostanze contenenti gli OH, provoca effetti di tipo termomeccanico che sono in grado di determinare la rimozione di sottilissimi strati di materiali, tanto più sottili quanto più ricco è il contenuto ossidrilico delle sostanze che li compongono.

L'operatività strumentale del metodo che si fonda

sul laser a Erblio, vuoi per l'energia assai contenuta della radiazione, in generale tollerata dal sistema della pittura, vuoi per l'azione confinata ed i meccanismi su cui si fonda, è stata valutata assai promettente e agevole. Su queste basi si è stabilita una collaborazione con gli autori sopra citati per un'approfondita sperimentazione dedicata a sondare, in maniera rigorosa e oggettiva, le possibilità d'uso, gli effettivi vantaggi e i possibili limiti del nuovo metodo. In particolare, si è voluto verificare se questo tipo di apparecchiatura laser ed il relativo metodo avrebbero potuto inserirsi a ragione tra gli strumenti efficaci per la pulitura dei dipinti.

Tra tutte le operazioni di restauro la pulitura è infatti una delle più critiche, soprattutto perché con essa si rimuovono irreversibilmente i materiali dalla superficie del dipinto. Dell'intero insieme dei trattamenti che si affrontano in un restauro, essa rappresenta uno dei momenti che debbono essere maggiormente meditati, studiati e messi in atto consapevolmente. La storia e la tradizione critica italiana, a partire da Cesare Brandi e più tardi da Umberto Baldini, ha individuato come scopo della pulitura non il ritorno ad un cosiddetto 'primitivo splendore', ma piuttosto il ripristino della leggibilità dei valori formali del dipinto, fatto salvo il passaggio del tempo e della storia sull'opera, il ben noto 'tempo vita'.³ Per quanto sopra citato, segue che da qualsiasi mezzo adoperato per la pulitura, meccanico, chimico o con strumenti innovativi come il laser, si debbano sempre esigere alcuni requisiti fondamentali. L'azione dello strumento, o meglio il metodo stesso di pulitura adottato, deve risultare sempre controllabile; deve poter essere graduabile e capace di essere interrotto in qualsiasi momento dal restauratore, secondo la sua discrezione e sotto il suo controllo visivo.

Solo in queste condizioni si può pervenire a quella lettura critica dei valori che indispensabile per un risultato metodologicamente corretto.

Anche al laser come agli altri strumenti, vengono richiesti graduabilità, selettività e sicurezza.

Nella applicazione pratica dei principi suddetti occorre porsi e risolvere tre quesiti critici. Il primo è 'cosa togliere', ossia, una volta connotata la com-

posizione – la successione stratigrafica della pittura – decidere su quale materiale operare. Il secondo, di maggiore complessità superiore e cardine dell'approccio italiano alla pulitura, è 'fino a che punto rimuovere', vale a dire, definire il livello di rimozione di uno strato, avendo la possibilità di scegliere tra il suo assottigliamento ovvero la rimozione totale. L'ultimo quesito è 'con quale mezzo', cioè individuare, tra le diverse alternative disponibili, lo strumento o la procedura più appropriata al contesto specifico.

Nella prevalenza dei casi l'oggetto della rimozione è una vernice ingiallita, ma spesso può trattarsi anche di strati più complessi come ridipinture, patinate, patine etc., talvolta anche con spessori elevati.

Il conservatore accorto ha quindi l'oggettiva necessità di disporre di mezzi adeguati che gli consentano di ottenere, di volta in volta, il livello ottimale della pulitura: mezzi che non invadano né alterino le materie contigue. E non è affatto detto che questi mezzi debbano essere in grado di risolvere l'operazione da soli! Di recente si è maturata infatti la consapevolezza che integrare, combinare metodiche varie di pulitura porta ad un risultato più soddisfacente e con maggiori margini di sicurezza.

La verifica sperimentale dei requisiti citati ha avuto il fine di mettere in evidenza gli effetti che la radiazione laser provoca sui materiali pittorici e sulla ricerca di questi meccanismi, anche variando i parametri operativi e le sostanze ausiliarie. Per raggiungere questo risultato è stato necessario redarre un vero e proprio progetto, comprendente sia un piano operativo che un piano diagnostico-analitico.

Per questo scopo è stata appositamente approntata una serie di modelli simulanti tipologie di dipinti antichi, a tempera e a olio, sui quali sono state riportate varie stratificazioni di superficie, quali vernici, patine e ridipinture. L'utilità dei modelli è consistita principalmente:

1. Nell'aver sistemi fisici, appositamente preparati, di composizione e stratigrafia note in modo da verificare con precisione possibili interazioni tra i materiali e la radiazione laser.

Tabella 1. Modelli pittorici, 98 casistiche (in neretto i casi sperimentati fino ad ora). 4 tipologie degli strati pittorici di base; 10 tipologie di stratificazioni superficiali; 25 materiali componenti gli strati superficiali.

Strati pittorici di base	1.YOET	2. ILET	3. YOLO	4. PBLO
Serie 0 (Senza strati superficiali)	Ocra gialla/Bianco di Piombo (2:1) + Tempera a uovo 0-1)	Indaco/Bianco di Piombo (2:1) + Tempera a uovo 0-2)	Ocra gialla/Bianco di Piombo (2:1) + Olio di lino 0-3)	Blu di Prussia/Bianco di Piombo (1:1) + Olio di lino 0-4)
Strati superficiali- Serie 1: VERNICI NATURALI	1. Mastice 2. Dammar 3. Gomma lacca 1-1)	1. Mastice 2. Dammar 3. Gomma lacca 1-2)	1. Mastice 2. Dammar 3. Gomma lacca 1-3)	1. Mastice - 2. Dammar 3. Gomma lacca 1-4)
Strati superficiali- Serie 2: VERNICI SINTETICHE	1. Acrilica (ParaloidB72) 2. Chetonica. (Laropal K80) 3. Vinilica (Berger's PVA) 2-1)	1. Acrilica (ParaloidB72) 2. Chetonica. (Laropal K80) 3. Vinilica (Berger's PVA) 2-2)	1. Acrilica (ParaloidB72) 2. Chetonica (Laropal K80) 3. Vinilica (Berger's PVA) 2-3)	1. Acrilica (ParaloidB72) 2. Chetonica (Laropal K80) 3. Vinilica (Berger's PVA) 2-4)
Strati superficiali- Serie 3: VERNICI OLEOSE	1. Sandracca + Olio di lino 2. Mastice + Olio di Noce 3. Olio di lino cotto 3-1)	1. Sandracca + Olio di lino 2. Mastice + Olio di Noce 3. Olio di lino cotto 3-2)	1. Sandracca + Olio di lino 2. Mastice + Olio di Noce 3. Olio di lino cotto 3-3)	1. Sandracca + Olio di lino 2. Mastice + Olio di Noce 3. Olio di lino cotto 3-4)
Strati superficiali- Serie 4: PATINE ARTIFICIALI: PATINE PROTEICHE	1. Colla di coniglio + Nero di carbone 2. Uovo + Nero di carbone 4-1)	1. Colla di coniglio + Nero di carbone 2. Uovo + Nero di carbone 4-2)	1. Colla di coniglio + Nero di carbone 2. Uovo + Nero di carbone 4-3)	1. Colla di coniglio + Nero di carbone 2. Uovo + Nero di carbone 4-4)
Strati superficiali- Serie 5: PATINE ARTIFICIALI. PATINE NON PROTEICHE	1. Gomma Arabica + Terra Verde 2. Amido + Nero di Carbone 5-1)	1. Gomma Arabica + Terra Verde 2. Amido + Nero di Carbone 5-2)	1. Gomma Arabica + Terra Verde 2. Amido + Nero di Carbone 3. Ossalato di Calcio 5-3)	1. Gomma Arabica + Terra Verde 2. Amido + Nero di Carbone 3. Ossalato di Calcio 5-4)
Strati superficiali- Serie 6: RIDIPINTURE SCURE	1. ½ Verniciata (Mastice) 2. Terra d'Ombra Bruciata + Olio di lino 3. Terra d'Ombra Bruciata + Caseina 6-1)	1. ½ Verniciata (Mastice) 2. Terra d'Ombra Bruciata + Olio di lino 3. Terra d'Ombra Bruciata + Caseina 6-2)	1. ½ Verniciata (Mastice) 2. Terra d'Ombra Bruciata + Olio di lino 3. Terra d'Ombra Bruciata + Caseina 6-3)	1. ½ Verniciata (Mastice) 2. Terra d'Ombra Bruciata + Olio di lino 3. Terra d'Ombra Bruciata + Caseina 6-4)
Strati superficiali- Serie 7: RIDIPINTURE CHIARE	1. ½ Verniciata (Mastice) 2. Giallo di Napoli+ Olio di lino 3. Giallo di Napoli + Caseina 7-1)	1. ½ Verniciata (Mastice) 2. Giallo di Napoli+ Olio di lino 3. Giallo di Napoli + Caseina 7-2)	1. ½ Verniciata (Mastice) 2. Giallo di Napoli+ Olio di lino 3. Giallo di Napoli + Caseina 7-3)	1. ½ Verniciata (Mastice) 2. Giallo di Napoli+ Olio di lino 3. Giallo di Napoli + Caseina 7-4)
Strati superficiali- Serie 8: RIDIPINTURE SCURE SU STUCCATURA A GESSO/COLLA	1. ½ Verniciata (Mastice) 2. Gesso/Colla di coniglio 3-a Terra d'Ombra Bruciata +Olio di lino 3-b Terra d'Ombra Bruciata + Caseina 8-1)	1. ½ Verniciata (Mastice) 2. Gesso/Colla di coniglio 3-a Terra d'Ombra Bruciata +Olio di lino 3-b Terra d'Ombra Bruciata + Caseina 8-2)	1. ½ Verniciata (Mastice) 2. Gesso/Colla di coniglio 3-a Terra d'Ombra Bruciata +Olio di lino 3-b Terra d'Ombra Bruciata + Caseina 8-3)	1. ½ Verniciata (Mastice) 2. Gesso/Colla di coniglio 3-a Terra d'Ombra Bruciata +Olio di lino 3-b Terra d'Ombra Bruciata + Caseina 8-4)
Strati superficiali- Serie 9: RIDIPINTURE CHIARE SU STUCCATURA A GESSO/COLLA	1. ½ verniciata (Mastice) 2. Gesso/Colla di coniglio 3-a Giallo di Napoli + Olio di lino 3-b Giallo di Napoli + Caseina 9-1)	1. ½ verniciata Mastice) 2. Gesso/Colla di coniglio 3-a Giallo di Napoli + Olio di lino 3-b Giallo di Napoli + Caseina 9-2)	1. ½ verniciata (Mastice) 2. Gesso/Colla di coniglio 3-a Giallo di Napoli + Olio di lino 3-b Giallo di Napoli + Caseina 9-3)	1. ½ verniciata (Mastice) 2. Gesso/Colla di coniglio 3-a Giallo di Napoli + Olio di lino 3-b Giallo di Napoli + Caseina 9-4)
Strati superficiali- Serie 10: RESINE SINTETICHE2	1. Beva 371 (gel) 2. Plexisol P550 3. Plextol B500 10-1)	1. Beva 371 (gel) 2. Plexisol P550 3. Plextol B500 10-2)	1. Beva 371 (gel) 2. Plexisol P550 3. Plextol B500 10-3)	1. Beva 371 (gel) 2. Plexisol P550 3. Plextol B500 10-4)

2. Nel testare e scegliere liberalmente i parametri operativi del laser e le sostanze ausiliarie su modelli anche distruttibili, così da poter individuare i livelli ottimali di fluensa, frequenza di impulsi, numero di passaggi e liquidi ausiliari

3. Nell'avere la possibilità di prelevare campioni adeguati, sia quantitativamente che qualitativamente, per le analisi programmate.

4. Nell'acquisire una importante conoscenza sperimentale per trasferire parametri e condizioni operative del metodo verso casi reali di dipinti antichi, appositamente selezionati in base alle problematiche della pulitura.

La serie di tipologie pittoriche approntate è stata realizzata su supporti di ceramica (100x150x4 mm), materiale fisicamente stabile, con una preparazione di gesso/colla sul quale sono stati stesi gli strati pittorici. Tutti i materiali adoperati sono stati scelti di provenienza certa, appartenenti ad uno stesso lotto di fornitura e sono stati testati spettrofotometricamente. La sequenza di strati al disopra del supporto è illustrata in figura 2:

Sulla preparazione è stata stesa un'imprimatura di colla; inoltre si è effettuata la pesatura delle quantità relative dei componenti di ogni strato, sia pittorico sia superficiale.

Le stratificazioni superficiali, ad eccezione delle ridipinture, sono state stese in spessori sottili ed omogenei.

Le ridipinture sono state effettuate con tecniche diverse, a olio e a uovo, con o senza una nuova preparazione, in presenza o meno di uno strato di vernice sottostante.

I pigmenti degli strati pittorici sono stati scelti volutamente in base alla loro suscettibilità a effetti

termici e fotochimici, in modo da evidenziare possibili interazioni con la radiazione laser.

Le serie approntate preparate secondo lo schema di figura 2, sono riportate in tabella 1.

Al momento attuale, la sperimentazione è stata limitata a quelli indicati in grassetto.

Tutti i modelli preparati sono stati invecchiati artificialmente con esposizione a radiazione UV ($\lambda=365\text{nm}$) per 45 giorni, con i provini ad una distanza media di 45 cm dalla sorgente. A questo trattamento è seguito poi l'invecchiamento nelle condizioni ambientali per un lungo periodo (superiore a 8 mesi).

Efficacia, selettività e sicurezza del sistema del laser, nonché la possibilità di una rimozione graduale degli strati superficiali, sono stati valutati da restauratori esperti dell'Opificio in collaborazione con Adele de Cruz. Essi hanno condotto la sperimentazione pratica prima sui modelli pittorici e successivamente su alcuni dipinti antichi che presentavano problematiche significative di pulitura.

È stato necessario, elaborare preventivamente, un programma delle indagini da effettuare per le verifiche scientifiche delle operazioni. Questo non è stato un compito semplice, poiché il laser può provocare potenzialmente trasformazioni di natura completamente diversa:

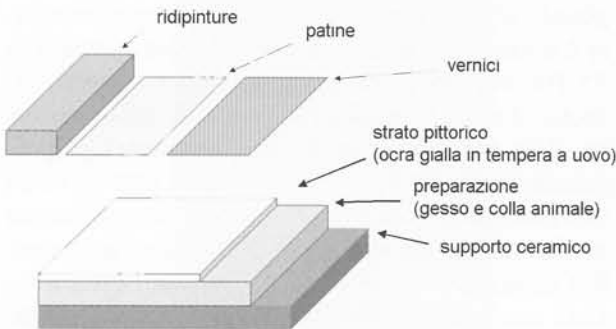
- di natura cromatica, quindi viraggi di colore
- morfologiche, quindi modificazioni dell'aspetto fisico

- di natura chimica, quindi variazioni nella composizione.

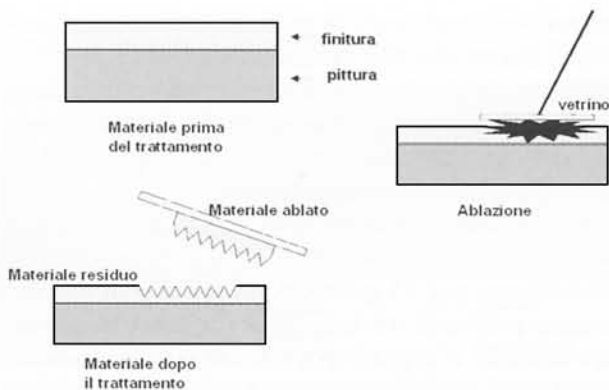
Ecco quindi che la scelta dei mezzi di indagine si è focalizzata su queste tre direttrici.

Per quanto riguarda il colore sono state effettuate misurazioni spettrofotometriche, secondo il metodo CIE L^*a^*b , con una sonda colorimetrica applicata alle superfici prima e dopo l'irraggiamento variando le impostazioni dei parametri laser.

La seconda verifica, quella morfologica, ha comparato lo stato fisico delle superfici dopo varie condizioni di esposizione: energie diverse, numero crescente di passaggi e liquidi ausiliari con differenti concentrazioni di gruppi ossidrilici. A tale fine è stata utilizzata la microscopia ottica, sia in luce visibile che in UV, poiché molti dei materiali del-



2 Schema stratigrafico dei provini della serie con ocra gialla in tempera a uovo (serie dei modelli YOET)



la sperimentazione, (le vernici e le patine in particolare) sono fluorescenti (tav. I). La loro presenza o rimozione dalla superficie può quindi più facilmente essere osservata e documentata in UV. Oltre a questo livello di studio della morfologia è stato utilissimo ed interessante valutare il profilo delle superfici stesse, per constatare quanto il laser asporta dello strato superficiale e ciò che lascia (tav. II). A tale scopo sono stati prelevati, praticamente da tutti provini artificiali e in qualche caso ritenuto opportuno, anche ai dipinti antichi, alcuni piccoli frammenti comprensivi di tutta la sequenza. Questi sono poi stati inglobati in resina poliestere per ottenerne delle sezioni stratigrafiche, successivamente esaminate sia con la microscopia ottica che con la microscopia elettronica. Si è potuto così verificare effettivamente l'impatto dell'impulso laser, sia a secco che con i vari liquidi ausiliari utilizzati per umettare le superfici durante le operazioni di pulitura (tav. III).

Infine, le eventuali trasformazioni di composizione delle sostanze della superficie pittorica ossia le verifiche più propriamente chimiche, sono state studiate attraverso prelievi molto selettivi ottenuti direttamente dal laser. Infatti, la radiazione laser assorbita dai materiali superficiali, ne provoca l'ablazione e la successiva condensazione sulla faccia inferiore del vetrino. Questa raccoglie dunque solo le sostanze dello strato più esterno rimosse dalla superficie venendo a costituire un campione di materiale stratigraficamente selezionato.

I campioni così ottenuti sono stati analizzati con la Spettrofotometria Infrarossa a Trasformata di Fou-

rier, che permette l'analisi dei materiali inorganici organici ivi comprese alcune loro trasformazioni. Più approfonditamente, grazie alla collaborazione con la professoressa Maria Perla Colombini del Dipartimento di Chimica dell'Università Milano 2 - Bicocca, e di Alessia Andreotti del Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale dell'Università di Pisa, è stato possibile effettuare analisi gascromatografiche con Spettrometria di Massa sui materiali organici.⁴

È stato di fondamentale importanza poter comparare con le stesse tecniche analitiche tre aspetti della materia: la condizione prima dell'irraggiamento, quella dopo l'esposizione alla radiazione laser e l'ultima relativa ai materiali ablati dal laser e condensati sul vetrino (fig. 3). Si è potuto così acquisire una panoramica sufficientemente ampia sulle sostanze organiche contenute sulla superficie e sulle loro eventuali trasformazioni indotte dal laser. I dati risultanti sono stati confrontati e discussi per pervenire a un livello interpretativo adeguato circa gli effetti del laser sui materiali pittorici. Inoltre si sono potuti definire, per ogni tipologia materica, i parametri operativi più idonei, come compromesso tra l'efficacia, la sicurezza e la salvaguardia dell'opera, per l'applicazione della metodologia di pulitura con il laser ad Erblio.

Parametri e condizioni operative utilizzati nella sperimentazione

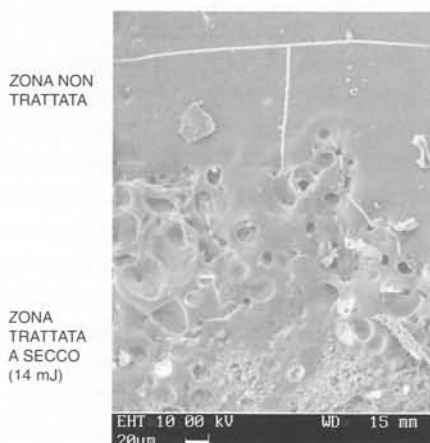
Durante ogni operazione della fase sperimentale, sono stati annotati: potenza (W), frequenza (Hz), energia (mJ), numero di impulsi, distanza tra la superficie da trattare e l'uscita del raggio; presenza o l'assenza di liquidi ausiliari contenenti OH. Riguardo alla frequenza di ripetizione degli impulsi, si è ritenuto opportuno usare un valore costante di 15 Hz, che consente un'azione più omogenea rispetto alle altre frequenze disponibili sulla macchina (5Hz e 10Hz). L'energia, direttamente proporzionale alla potenza, è stata registrata attraverso un oscilloscopio. Il numero d'impulsi è stato registrato mediante il contatore d'impulsi installato nel laser. Per quanto concerne i liquidi ausiliari, è stata testata una serie preliminare di fluidi contenenti di-

3 Schema del campionamento selettivo del materiale ablatato tramite l'impulso laser.

verse concentrazioni di gruppi ossidrilici; fra questi si è scelto di operare con le seguenti miscele, riportate in ordine decrescente di quantità di gruppi OH:

- WT: acqua distillata con 2% di tensioattivo non ionico (Tween 20)
- WE: acqua distillata/etanolo (1:1)
- WS: white spirits, denaturato con 15% di di-etilen-glicole.

Le condizioni operative di questo laser, sviluppate da Adele de Cruz, e affinate nel corso della presente sperimentazione, risultano essere assai pratiche per l'operatore. Gli impulsi vengono guidati attraverso un tubo cavo di vetro di circa 1m di lunghezza e del diametro di 1 mm, ricoperto internamente da una lamina metallica riflettente. Esso termina con un accessorio a forma di penna, che permette di muoverlo agevolmente irraggiando specifiche aree (un impulso interessa un'area del diametro di circa 1 mm). Ciò consente a chi opera di agire con precisione e indirizzare l'azione di ablazione solo sulla zona interessata. Tutte le prove con il laser sono state effettuate con l'ausilio del microscopio a visione stereoscopica, utilizzando ingrandimenti opportuni. È stato sempre impiegato un vetrino coprioggetto da microscopia, di misura 15x15 mm, interposto tra la superficie da trattare ed il terminale del manipolo, in modo da poter campionare il materiale ablato ed evitare che esso contaminasse l'estremità del tubo di vetro; è stato notato, tuttavia, che a energie relativamente basse è possibile evitare l'uso di vetrini interposti.



4 Microfotografia al SEM della superficie di un provino trattato a secco con impulsi laser di 14 mJ (Er YAG laser e solvent-gel)

Sono comunque allo studio sistemi per migliorare l'operatività, come una terminale dotato di un inserto porta-vetrini che consenta di poter mantenere l'effetto barriera e l'intercambiabilità di questi ultimi.

Sperimentazione sui modelli pittorici

Per ogni tipologia degli strati superficiali si è ricercata innanzitutto la soglia ottimale d'energia. I criteri della valutazione sono stati l'efficacia, la selettività e l'inalterabilità dello strato pittorico sottostante. Ogni esperimento è stato eseguito effettuando dei piccoli tasselli di prova preliminare, iniziando con energie basse e procedendo in ordine crescente con intervalli da 1 a 5 mJ. Raggiunta l'energia ritenuta ottimale, sono stati utilizzati i liquidi ausiliari umettando la superficie omogeneamente con un piccolo tampone imbevuto; si sono poi analizzati i risultati conseguiti. Per valutare ogni effetto introdotto dal laser, sono stati anche valutati gli effetti di un'energia maggiore rispetto alla soglia ottimale che garantiva l'inalterabilità.

Ad esempio per lo strato di spessore circa 15 mm di vernice dammar, sono state provate energie comprese tra 8mJ e 20 mJ. È stata constatata la possibilità di assottigliamento con 10 mJ, senza liquido ausiliare, senza provocare alcuna alterazione cromatica visibile dello strato pittorico sottostante, costituito da ocre gialla e bianco di piombo in tempera a uovo. Nella zona trattata con questa energia si è osservato al microscopio stereoscopico un'ablazione uniforme che interessa solo lo strato superficiale. Nella stratigrafia ricavata da un campione prelevato nella medesima zona, è stato evidenziato un graduale assottigliamento dello strato in questione all'aumentare della fluensa. L'immagine frontale della superficie trattata mostra un aspetto della superficie che fa pensare a un materiale 'fuso' (fig. 4). Dalla misurazione dei valori colorimetrici mediante il sistema CIE L*a*b è stato rilevato un incremento della luce diffusa, imputabile all'aumento di rugosità della superficie trattata. Ciò è comunque un fenomeno comune dopo la pulitura, con qualsiasi mezzo meccanico o a solvente si operi. Nella morfologia dei campioni

osservati al M.O. e SEM si individuano inclusioni di micro-bolle e micro-crateri imputabili al rigonfiamento e alla decomposizione parziale dei materiali organici, poco polimerizzati in questi modelli artificiali, a causa dell'invecchiamento non sufficiente. Le analisi di prelievi selettivi superficiali e del materiale ablatato dei vetri eseguite con FTIR e GC-MS non hanno evidenziato cambiamenti sostanziali nella composizione nei materiali organici. Si deduce quindi che l'energia in gioco è sufficiente per l'ablazione dei materiali superficiali senza provocare significative modificazioni chimiche.

In linea generale, l'analisi GC-MS ha permesso di rilevare positivi risultati, che vengono di seguito riassunti:

- nessuna variazione significativa è stata osservata nel pattern amino-acidico delle proteine appartenenti ai leganti nelle ridipinture a colla; ciò è stato osservato in tutti i campioni;
- nei campioni contenenti vernici resinose e oleo-resinose è stato osservato un decremento dei contenuti di acido oleico, dovuto con molta probabilità alla sua trasformazione in acidi dicarbossilici e a componenti epossidici, che si rilevano incrementati nel materiale ablatato;
- non è stato rilevato alcun cambiamento nella composizione degli acidi resinici nelle vernici resinose, tranne una lieve diminuzione nella quantità dei componenti ossidrilici nel materiale ablatato;
- le analisi dei materiali ablatati dal modello pittorico verniciato con Paraloid riportano un segnale strumentale complessivamente molto debole, ipotizzabile col fatto che solo piccole quantità di materiale vengono condensate sul vetrino.

Quanto alla verifica analitica con spettrometria FT-IR le osservazioni dedotte sono le seguenti:

- in generale non è stato constatato alcun significativo cambiamento della composizione tra il materiale residuo sulla superficie trattata e la contigua superficie non trattata;
- minime variazioni sono state osservate nella quantità relativa di alcune sostanze polari, leggermente più concentrate nella frazione di materiale ablatato rispetto a quella della superficie non trattata;
- piccoli spostamenti verso lunghezze d'onda più corte sono stati osservati nella fascia d'assorbi-

mento degli esteri (1650-1700 cm^{-1}) nel materiale ablatato da superfici contenenti vernici resinose e oleo-resinose.

Uno dei materiali che meglio si è prestato alla valutazione delle condizioni operative del metodo con laser Er:YAG è stata la vernice dammar. Operando all'interno dell'energia massima consentita, a secco intorno ai 12 mJ, si è notato la superficie divenire opaca, rugosa, ma omogenea e libera da viraggi di colore. Operando invece a energie superiori alla soglia ottimale a secco – nel caso in questione ad esempio 20mJ – si è notato immediatamente che la radiazione interessa anche lo strato pittorico provocandone l'alterazione cromatica. L'ocra gialla, un silicato contenente ossidi idrati di ferro, perde infatti parte dell'acqua di idratazione divenendo più scura, rossastra.

Le prove con i liquidi ausiliari, sempre nel caso della vernice dammar, hanno mostrato un'efficacia di rimozione crescente passando da WS a WE a WT. Si è confermato così l'aumento di assorbimento della radiazione al crescere del contenuto ossidrilico della miscela umettante. Il liquido ausiliario contenente il gruppo -OH aumenta, secondo la teoria, l'efficacia di azione, e permette di ottenere un effetto equivalente, con energie inferiori rispetto alla soglia a secco. Ciò è stato confermato anche nella successiva sperimentazione del laser sui dipinti antichi.

Per quanto riguarda i test della rimozione dello strato di ridipintura a olio dello spessore di circa 30 μm , composto da terra d'ombra bruciata e olio di lino cotto, sono state testate fluenze tra 10 e 50 mJ a secco. È stato constatato che una fluenza di 45 mJ è capace di intaccare lo spessore della ridipintura, lasciando molto rugoso e irregolare lo strato superficiale. Su questo residuo si può intervenire molto facilmente con bisturi e tamponi per operare la rimozione.

Un risultato migliore e più in sicuro si ottiene eseguendo molteplici passaggi del laser con l'ausilio della miscela WE. In questo caso lo strato di ridipintura viene ablatato meno profondamente, lasciando comunque la superficie molto rugosa. Essa risulta molto più reattiva alla prassi di pulitura tradizionale con solventi. Si può così completare la

rimozione anche con bisturi e tamponi di solventi blandi. In questo caso il liquido ausiliario che ha dato l'esito più soddisfacente dal punto di vista operativo è stata il WE (acqua distillata/etanolo 1:1). Durante l'operazione si è osservato un cambiamento cromatico dello strato di ridipintura in fase di ablazione, ma non è stata rilevata alcuna alterazione cromatica dello strato di colore originale.

A conclusione della sperimentazione sui modelli pittorici, il confronto con i primi risultati effettuati su piccole aree di dipinti antichi (frammenti di tela dipinta etc.) ha portato a verificare su questi ultimi un comportamento più omogeneo e limitato in profondità rispetto ai provini preparati. Questo ha portato alla conclusione che, per quanto possa essere prolungato l'invecchiamento artificiale di sistemi così complessi stratigraficamente, non si riesce ad ottenere una risposta aderente al comportamento di un sistema reale di pittura poiché l'assessamento chimico anche reciproco dei diversi materiali pittorici in un dipinto antico non è riproducibile in tempi limitati. Malgrado questo limite, grazie ai modelli pittorici a composizione nota, abbiamo comunque potuto verificare che il laser può essere utilizzato in modo graduale e selettivo se l'energia scelta rimane entro i valori delle soglie ottimali. Possiamo anche confermare che i materiali organici qui esaminati, generalmente, mantengono la loro composizione chimica dopo esposizione agli impulsi laser nelle condizioni operative usate per i test.

Sperimentazione sui dipinti antichi

Stabilite dunque le soglie di sicurezza di energia, si è proceduto ad estendere i test su superfici selezionate di dipinti antichi, significative per la rappresentatività delle casistiche da affrontare, ovvero, rimozione di ridipinture e assottigliamento di vernici.

Il primo caso è stato un dipinto a olio su tela del XVII secolo, una copia dell'*Incoronazione di spine* di Caravaggio, proveniente dalla chiesa di S. Bartolomeo della Certosa di Rivarolo, a Genova, temporaneamente presso i Laboratori di Restauro dell'Opificio per essere restaurato.

La problematica di questo dipinto era dovuta all'estrema difficoltà a rimuovere ridipinture di varia natura che si presentava con i metodi sia chimici a solvente che meccanici. La prima prova con il laser è stata eseguita nella zona della schiena del manigoldo in primo piano, in cui un sottile strato di ridipintura rosa chiaro era stato eseguito su una stuccatura a gesso e colla che a sua volta copriva in parte anche strati pittorici originali. La presenza di uno spesso strato di stuccatura ha permesso di provare diversi gradi di energia con margini di sicurezza. Sono state provate fluenze variabili tra 10 e 30mJ utilizzando la miscela WE (acqua distillata/etanolo 1:1) come liquido ausiliare. L'energia risultata più appropriata è di 20-25 mJ, tuttavia, questo livello dell'energia non sembrava essere così selettivo e sicuro per lo strato sottostante. La seconda prova è stata effettuata su un'altra zona della ridipintura situata sul colore originale del pannello rosa. Per individuare la soglia ottimale sono stati eseguiti piccoli saggi nelle zone circostanti, molto degradate. È stata ricercata innanzitutto, la soglia di sicurezza per lo strato pittorico originale effettuando diverse applicazioni dell'energia, anche più basse rispetto a quella ottimale, evitando di operare ad un'energia elevata in un'unica applicazione. È stato eseguito un tassello di pulitura di dimensione 15x15 mm applicando il laser in vari passaggi a varie energie (4 passaggi a 13 mJ e ultimo passaggio a 10 mJ). Dopo la terza applicazione è stato cambiato il liquido ausiliario: passando al WS (white spirit) per attenuare l'assorbimento degli impulsi, dato che si dovevano rimuovere solo alcuni residui della ridipintura. In questo modo è stato possibile assottigliare gradualmente lo strato in questione senza minimamente influire sullo strato di colore originale sottostante. Dopo la quarta applicazione del laser è stato utilizzato per un'asportazione il bisturi che ha dato risultati completi e omogenei. Un ulteriore tassello di maggiori dimensioni è stato eseguito nella zona contigua alle seguenti condizioni: 15mJ x 2 passaggi, 13mJ x 2 passaggi e 10 mJ x 1 passaggio, alternando i due tipi di liquidi ausiliari suddetti. Illuminando con una lampada UV è possibile osservare, dopo la pulitura laser, una dimi-

nuzione graduale della fluorescenza. L'analisi GC-MS ha rilevato che questa ridipintura è stata eseguita a tempera d'uovo e che questo non ha registrato alcun cambiamento significativo dopo l'ablazione.

La seconda casistica affrontata è stata su di un dipinto a tempera su tavola del XIII secolo, una *Madonna in trono col Bambino*, aggiornato nel secolo XV probabilmente dal Maestro di Signa, temporaneamente presso i Laboratori dell'Opificio, in attesa del restauro.

Sul dipinto in esame sono stati comparati separatamente differenti metodi di pulitura per valutare la capacità di una rimozione graduale. Dopo aver effettuato i test di solubilità secondo Feller,⁵ le prove sono state eseguite su dei tasselli di 50x50 mm in un'area del pavimento, tra loro equivalenti per alterazione e composizione delle campiture cromatiche. Si è potuto rimuovere col laser un sottile strato superficiale di colore grigio, composto da depositi di particolato atmosferico incorporati in uno strato di vernice antica applicata su una ridipintura. Un tassello è stato pulito con il laser Er:YAG senza l'ausilio di agenti bagnanti, utilizzando un valore di energia molto contenuto: 4 mJ. Successivamente, per confronto, un tassello equivalente (tav. IV) è stato pulito utilizzando un metodo chimico (gel a pH 9 composto da *Carbopol 940*[®] e Trietanolamina) seguito da un trattamento con una soluzione enzimatica e con acqua distillata.⁶ Un altro test è stato effettuato sulla ridipintura nell'area del drappo a destra del trono, allo scopo di rimuovere, gradualmente, prima uno spesso strato di vernice bruna e, successivamente, una ridipintura di colore verde. Per eliminare la vernice bruna è stata sufficiente un'esposizione di 20 mJ utilizzando WE come umettante. Per la rimozione della ridipintura, sono state necessarie tre applicazioni successive diminuendo ogni volta l'energia (da 20mJ a 15mJ) e usando WE come umettante. Per confronto, un'altra porzione equivalente di superficie pittorica è stata trattata in due fasi: la prima con un gel ad effetto chelante avente pH 8,5 (acido citrico, *Carbopol 940*[®], Trietanolamina, acqua distillata); la seconda con un Solvent gel a base di alcool etilico e toluene,⁷ aiutandosi anche

con l'azione meccanica di un bisturi. Dopo ogni applicazione la superficie esaminata è stata trattata accuratamente con il liquido appropriato per non lasciare i residui. Infine una metà del tassello è stata verniciata con vernice mastice per valutare l'aspetto finale della superficie pulita con i metodi citati (tav. V).

I risultati ottenuti all'osservazione visiva e con microscopio a basso ingrandimento sono tra loro molto simili ed in entrambi i casi è stato rispettato il criterio della selettività.

Il terzo caso affrontato è stato un dipinto su tela a tempera magra del XIV secolo, la *Decollazione di san Giovanni Battista*, attribuito a Antonio Veneziano, attualmente in restauro presso i Laboratori dell'Opificio.

Il test di pulitura con il laser eseguito su questo dipinto ha riguardato la rimozione di una spessa ridipintura bruno-verdastra, presente sui margini dello sfondo, al di sopra di uno strato di azzurrite. Il test ha dato risultati molto soddisfacenti. Da questa sperimentazione è stato confermato che un trattamento preliminare con il laser Er:YAG facilita enormemente la rimozione di una spessa ridipintura se applicato prima della pulitura a solvente. Questa ridipintura bruna molto spessa è stata assottigliata e ammorbidita con esposizioni agli impulsi laser a 20, 30 e 40 mJ di fluensa, facendo seguire la pulitura chimica con un gel basico a base di alcool iso-propilico, n-butilacetato e Trietanolamina. I tempi operativi sono stati notevolmente diminuiti: solo pochi minuti rispetto agli oltre 30 necessari usando il medesimo sistema solvente da solo.

Il quarto caso è un dipinto a olio su tavola del XVII secolo, *Ritratto d'uomo*, dimensioni 18,7x25,6 cm, proveniente dalle Gallerie fiorentine, conservato temporaneamente presso i Laboratori dell'Opificio. In questo dipinto è stata verificata in modo più sistematico l'azione dei liquidi ausiliari, in particolare del WS. Il dipinto presentava almeno due strati, distinguibili ai raggi UV: uno più antico, con una fluorescenza più giallastra, l'altro al di sotto, con una fluorescenza più fredda e meno intensa. Si è ritenuto opportuno rimuovere selettivamente solo la vernice più recente. Nel test di solubilità di

Feller quest'ultima veniva solubilizzata con un solvente avente un $Fd = 84$ (corrispondente alla scala delle interazioni deboli – le forze di dispersione) ossia solventi abbastanza apolari. Ai fini di ottenere un solvente che non influenzi inavvertitamente il materiale da rimuovere durante la pulitura con il laser ma che offra nel contempo al restauratore una chiara visione della superficie, sono state preparate diverse miscele di ligroina 80-100 con l'aggiunta di percentuali variabili di alcool isopropilico. Dopo diverse prove utilizzando livelli di bassa energia degli impulsi tra 3 mJ e 8mJ e con varie miscele percentuali dei due solventi, si è ritenuto ottimale un metodo combinato tra Er:YAG laser e solvente.

Dopo il pretrattamento con il laser a secco e a 4mJ di energia, l'azione di rimozione è risultata chiaramente insufficiente. Facendo seguire una pulitura a solvente, si notava invece che la sua efficacia veniva notevolmente aumentata, probabilmente a causa delle modificazioni fisiche subite dalla superficie (discontinuità che aumentano l'interfaccia di azione col solvente stesso). In sintesi, dopo il pre-trattamento a bassa energia, la superficie della vernice risultava sufficientemente solubile al solvente più apolare, ossia a una miscela di ligroina e alcool isopropilico al 5%, con un valore di Fd circa di 87. Questo può significare la possibilità di introdurre un ulteriore tipo di approccio di pulitura, ancora più blando, rispettoso e meno invasivo, combinando l'azione del laser Er:YAG con altri metodi più tradizionali di pulitura.

L'ultimo caso affrontato, un dipinto a olio su tavola dell'inizio del XVI secolo, la *Sacra Famiglia* di Fra' Paolino, proveniente dai depositi delle Gallerie fiorentine, è l'unico dove sono stati invece riscontrati alcuni problemi. Durante i test preliminari sullo strato di vernice superficiale recente, presente in strato molto sottile sul cielo di fondo, sono stati riscontrati alcuni fenomeni di decolorazione del pigmento azzurro appartenente alla campitura celeste. Questo effetto di sbiancamento è stato registrato perfino operando al limite inferiore di energia della macchina, circa 2mJ. Anche dopo analisi accurate, la causa di questo fenomeno non è ancora del tutto chiarita. Sembrerebbe ipotizza-

bile, viste le analisi degli elementi effettuate al SEM/EDS che confermano la presenza di ferro e silicati nei granuli azzurri, una disidratazione di alcuni complessi ferrici presenti nel pigmento blu. L'ipotesi più verosimile, ma tutt'ora da verificare con analisi più approfondite (micro diffrazione X), è che questo un pigmento possa corrispondere alla Vivianite. Occorre comunque effettuare caratterizzazioni più approfondite dei materiali pittorici prima di arrivare a precise conclusioni.

Conclusioni

La prima conclusione riguarda un importante appuntamento, svoltosi di recente dal 11 al 14 settembre a Parigi: il convegno LACONA IV, quarto congresso biennale sulle applicazioni dei laser nella Conservazione. Anche l'Opificio, oltre alla sperimentazione qui illustrata in una versione più adatta allo specifico contesto,⁸ era presente con un buon numero di comunicazioni. Vi è stato apprezzamento sia dai rappresentanti della fisica dei laser che dai Conservatori ed altre personalità afferenti alla conservazione internazionale. Soddisfazione a parte, vale la pena comunque di ricordare che il laser utilizzato (*Schwartz Electro-Optics 'Conservator 2940'*) emette la radiazione con maggiore lunghezza d'onda (quindi con un'energia associata in assoluto inferiore) rispetto a tutti gli altri laser noti, fatta eccezione del laser a CO_2 , che è comunque prettamente termico. Anche la fluenza applicata alle superfici in esame è di almeno un ordine di grandezza inferiore, 10-20 mJ rispetto agli altri laser nel vicino infrarosso, visibile e ultravioletto (> 100 mJ). È difficile non pensare di associare a questi fattori oggettivi quei requisiti di selettività, di progressività e di controllo che sono chiaramente evidenziabili al di là della semplice 'sensazione' di un operatore esperto. Il risultato di tutto ciò si traduce in una maggiore dimestichezza d'uso di uno strumento innovativo, il laser, nel segno di una procedura operativa più vicina a quelle tradizionali correntemente applicate degli operatori della conservazione.

Le sensazioni raccolte al convegno, le tendenze in atto nell'uso del laser nella conservazione, sembra-

no dunque volgere verso un'applicazione più consapevole e di conseguenza più sicura. Dai lavori presentati a Parigi si è potuto capire come esca rafforzata la necessità di studiare a fondo ogni effetto possibile, non solo a breve, ma anche a medio e lungo termine e non solo su modelli di laboratorio. In questo contesto la sperimentazione condotta all'Opificio, arrivata a questo stadio, trova motivo di conforto nel percorso adottato, prudente e per gradi, che si avvale dell'esperienza maturata sui materiali artificiali, ancorché perfettibili come rappresentatività. Il non aver presentato a tutt'oggi una pulitura completa, avvalendosi anche del laser a Erblio, di un'opera antica, ma solo la pulitura di aree campione comparate con le tecniche tradizionali, dimostra più una giustificata prudenza piuttosto che la ricerca del clamore da primato. Ha gratificato un'affermazione che auspica che il laser (o i laser) entri nella 'cassetta degli arnesi' del restauratore, così come da tempo ci dimorano i mezzi meccanici, insieme a tutti i mezzi chimici e ausiliari. È indubbiamente un augurio ed un'affermazione molto onesta, che rimette a posto i ruoli del restauro: il conservatore che si avvale di tecniche (e non viceversa) e gli strumenti che agiscono nelle sue mani e dietro sua determinazione. E vale sicuramente la pena di verificare se altre 'cassette degli attrezzi', non solo del restauratore di dipinti, possano contenere questo strumento, poiché altre tipologie artistiche, vicine per materiali, composizione o tecniche alle policromie su tela e tavola (arazzi, disegni, stampe e dipinti murali, ad esempio) avranno necessità di sperimentare anch'esse le potenzialità del trattamento col laser ad Erblio. In sintesi, si sta confermando la convinzione, del resto da sempre caldeggiata in Istituto, che il mezzo laser per gli interventi su superfici artistiche debba essere ricondotto nel laboratorio e nei cantieri di restauro, luoghi deputati di azione, nelle mani e sotto gli occhi di coloro che operano direttamente sui manufatti artistici.

Un'altra tendenza in atto, dopo quanto proposto a suo tempo dall'Opificio nei congressi LACONA precedenti, è quella di integrare o combinare l'azione del laser, in un contesto più ampio di intervento, con i mezzi e le procedure tradizionali. Ciò porta a pro-

durre dei risultati finali che sono maggiormente omogenei e, fatto quanto mai importante, accettabili dal punto di vista storico, artistico ed estetico. Il laser, dunque, dopo un inizio da *enfant prodige*, si sta avviando verso la 'maturità' nelle applicazioni, abbandonando il clamore iniziale a favore di una maggiore flessibilità di impiego, a fronte di una sempre maggiore e dettagliata efficacia nei vari settori.

La constatazione che uno strumento o una tecnologia innovativa trovino una loro azione specifica solo in mano agli addetti ai lavori, dopo un'attenta ricerca ed una mediazione scientifica, è rassicurante e di grande soddisfazione, a maggior ragione quando si parla di opere d'arte, già di per sé complesse e in più ulteriormente complicate da fattori di invecchiamento o di degrado. Opere, quindi, con una natura rifuggente da qualsiasi preconcetta modularità di intervento.

Ringraziamenti

Si vogliono ringraziare Marco Ciatti per il rigoroso approccio alle teorie ed alle problematiche della pulitura e per aver permesso lo studio di opere in restauro presso l'Istituto, Chiara Rossi per la collaborazione nell'estensione della sperimentazione a casi di dipinti antichi, Carlo Lalli, Simone Porcinai e Maria Rizzi per il lavoro dei prelievi, delle analisi e della documentazione dei dati ottenuti dai campioni della sperimentazione; Maria Perla Colombini (Dipartimento di Chimica, Università di Milano 2-Bicocca) e Alessia Andreotti (Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale-Università di Pisa) per il contributo sul campionamento dei materiali organici ablati e per le analisi cromatografiche e statistiche; Fabrizio Cinotti per buona parte della documentazione fotografica.

- 1) Erbium Yttrium Aluminium Garnet: laser a granato di alluminio e Neodimio drogato con Erblio.
- 2) A. De Cruz, M. L. Wolbarsht., S. A. Hauger, *Laser removal of contaminants from painted surfaces*, 'J. Cult. Heritage', 1 (2000), S173-S180.
- 3) U. Baldini, *Teoria del restauro*, Firenze 1982.
- 4) A. Andreotti, M. P. Colombini, G. Lanterna, M. Rizzi, *A novel approach for high selective microsampling of organic painting materials by Er:YAG laser ablation*, in 'Atti del convegno LACONA IV', ICOMOS France, Parigi 2001.
- 5) R. L. Feller, *The Relative Solvent Power Needed to Remove Various Aged Solvent Type Coatings*, in Preprints of the IIC Congress, Lisbon, 1972, IIC, London, p. 9.
- 6) P. Cremonesi, *Materiali e metodi per la pulitura di opere policrome*, Firenze 1997.
- 7) R. C. Wolbers, *Cleaning Painted surfaces. Aqueous methods*, London 2000.
- 8) P. Bracco, G. Lanterna, M. Matteini, K. Nakahara, O. Sartiani, A. de Cruz, M.L. Wolbarsht, E. Adamkiewitz, M.P. Colombini, *Er:YAG laser. An innovative tool for controlled cleaning of old paintings: testing and evaluation*, in 'Atti del convegno LACONA IV', ICOMOS France, Parigi 2001.