



# **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**

## **Application of a Nd:YAG laser to remove graffiti from Lioz limestone: influence of laser parameters (wavelength, fluence and number of pulses) and graffiti composition**

José Santiago POZO-ANTONIO\*, Nuria ANTONIO FONTÁN

CINTECX, Depto. Enxeñaría dos Recursos Naturais e Medio Ambiente, Universidade de Vigo, 36310 Vigo, España. \* autor de contacto: [ipozo@uvigo.es](mailto:ipozo@uvigo.es)

<https://doi.org/10.17979/cadlaxe.2021.43.0.8751>

recibido: 31/10/2021 aceptado: 21/12/2021

### **Abstract**

Recently laser ablation as a tool for cleaning heritage stones has experienced important improvements due to the mechanical contactless, the absence of residues, its gradualness and its selectivity. Once a laser equipment has been selected, optimization of the laser parameters (i.e. wavelength, fluence and number of pulses) has to be carried out. In this work, the influence of these parameters on the extraction of two compositionally different graffiti paints from the Portuguese limestone *Lioz* using a nanosecond Nd: YAG laser was evaluated for the first time. Unpainted and painted surfaces were treated with different wavelengths (infrared at 1064nm or ultraviolet at 355nm), fluences and number of pulses. Initially, the damage threshold was identified, and then, the most suitable conditions for the extraction of an alkyd blue graffiti and a polyethylene silver paint were detected. The resulting surfaces were evaluated by means of stereomicroscopy, spectrophotometry, roughness measurement and scanning electron microscopy.

As a general result, after the optimization of the removal, differences were not identified for the results obtained by both wavelengths. However, the most influential factor in the efficacy was the graffiti paint composition. The silver paint was the most difficult graffiti to clean since after the laser application with the subsequent extraction of the aluminum sheets (inorganic pigment in this paint), a C-rich translucent layer was found on the surface. Although damage thresholds were established at 0,4 and 0,8 J.cm<sup>-2</sup> for 355 and 1064 nm respectively, the fluences that allowed better results in terms of graffiti extraction were higher than these thresholds. For each wavelength, the optimal fluence was different depending on the composition of paint: i) for blue paint, ultraviolet radiation (at 355 nm) achieved a satisfactory cleaning with 0,5 J.cm<sup>-2</sup> and 10 pulses and infrared radiation (at 1064 nm) achieved it with 1,3 J.cm<sup>-2</sup> and 25 pulses, and ii) for the silver paint, although the total extraction of the C-rich translucent layer was not achieved,

the best efficiency levels were identified with  $0,5 \text{ J.cm}^{-2}$  and 5 pulses for 355 nm and  $0,9 \text{ J.cm}^{-2}$  and 5 pulses for 1064 nm. In this work, for the first time, the optimization of the graffiti cleaning on Lioz limestone, widely used in the Portuguese cultural heritage built with rock, is carried out. Therefore, this research is the necessary information that every conservator-restorer should consult before undertaking a laser cleaning of *Lioz* rock.

**Keywords:** architectural heritage, cleaning, graffiti, limestone, laser, wavelength, fluence, effectiveness, damage

## Resumen

En los últimos años el láser como herramienta de limpieza de roca del patrimonio ha experimentado grandes avances debido a la falta de contacto mecánico, a la ausencia de residuos, a su gradualidad y a su selectividad. Una vez seleccionado un equipo láser, los parámetros decisivos para la obtención de una limpieza satisfactoria son la longitud de onda, la fluencia y el número de pulsos. En este trabajo se evalúa por primera vez la influencia de dichos parámetros en la extracción de pinturas grafiti con diferente composición sobre la roca caliza portuguesa *Lioz* utilizando un láser de nanosegundos Nd:YAG. Las superficies sin pintar y las pintadas se trataron con diferentes longitudes de onda (infrarroja a 1064nm o ultravioleta a 355nm), fluencias y número de pulsos. Inicialmente, se determinó el límite de daño de la roca y seguidamente las condiciones más adecuadas en la extracción de un grafiti azul alquídico y un plateado polietilénico. Las superficies resultantes se evaluaron con estereomicroscopía, espectrofotometría, medida de rugosidad y microscopía electrónica de barrido.

Como resultado general, no se identificaron grandes diferencias en los resultados obtenidos por ambas longitudes de onda, siendo el factor más influyente en la eficacia la composición de las pinturas. Las superficies plateadas tratadas con las diferentes longitudes de onda fueron las que presentaron niveles de limpieza menos satisfactorios ya que a pesar de que se consiguió la extracción del pigmento (láminas de aluminio), una capa translúcida rica en carbono se mantuvo sobre la superficie. A pesar de que esta investigación permitió identificar que los umbrales de daño para esta roca se establecieron en  $0,4$  y  $0,8 \text{ J.cm}^{-2}$  para 355 y 1064 nm respectivamente, se tuvieron que aplicar fluencias mayores para alcanzar la extracción del grafiti. Para una misma longitud de onda, la fluencia necesaria para extraer la pintura fue diferente en función del color: i) para la pintura azul, la radiación ultravioleta (a 355 nm) consiguió una limpieza satisfactoria con  $0,5 \text{ J.cm}^{-2}$  y 10 pulsos y la radiación infrarroja (a 1064 nm) la consiguió con  $1,3 \text{ J.cm}^{-2}$  y 25 pulsos, y ii) para la pintura plateada, a pesar de que no se consiguió la extracción total de la capa translúcida rica en C, se identificaron los mejores niveles de eficacia con  $0,5 \text{ J.cm}^{-2}$  y 5 pulsos para 355 nm y  $0,9 \text{ J.cm}^{-2}$  y 5 pulsos para 1064 nm. En este trabajo se realiza por primera vez la optimización de la limpieza de grafiti en la roca caliza *Lioz*, ampliamente utilizada en el patrimonio cultural portugués construido en roca. Por lo tanto, se situará como la información necesaria que todo conservador-restaurador deberá consultar antes de acometer una limpieza láser en roca *Lioz*.

**Palabras clave:** patrimonio arquitectónico, limpieza, grafiti, caliza, láser, longitud de onda, fluencia, eficacia, daño.

## 1. INTRODUCCIÓN

La limpieza con láser de rocas encontradas en el patrimonio cultural tangible lleva en continua evolución desde los años 70 (POZO-ANTONIO et al., 2016; GOMES et al., 2018). Su primera aplicación sobre estatuas de mármol veneciano se realizó de forma fortuita en 1972 cuando Asmus y colaboradores estaban evaluando el láser de rubí pulsado para producir hologramas de estatuas con el fin de preservarlas virtualmente (ASMUS et al., 1974). Esta aplicación conllevó al descubrimiento de este láser como herramienta para extraer incrustaciones negras sobre esculturas de mármol (ASMUS et al., 1974). La limpieza con láser de rocas se basa en la irradiación de la costra o pátina que se desea extraer con una fluencia (energía depositada por área) superior al umbral de extracción (COOPER et al., 1995; FOTAKIS et al., 2006). Además, esta fluencia debe ser inferior al umbral de daño que presente la roca (MARAKIS et al., 2003; DELGADO RODRIGUES et al., 2017; POZO-ANTONIO et al., 2018), es decir a aquella fluencia que independientemente del tiempo de aplicación comienza a producir efectos secundarios en la roca como son la extracción, fisura y/o fusión de granos minerales, cambios colorimétricos, etc. (POZO-ANTONIO et al., 2018). Por lo tanto, la limpieza con láser de una roca con el fin de extraer una pátina o una costra depende de las características intrínsecas del depósito a extraer y de la roca y por supuesto del tipo de láser seleccionado. De ahí, la recomendación en el campo de la ciencia de la conservación del patrimonio de realizar pruebas en pequeñas zonas con el fin de evaluar la eficacia para alcanzar la mayor extracción de la costra o pátina y minimizar al máximo los daños inducidos en la superficie de la roca (POZO-ANTONIO et al., 2018).

Atendiendo a la evaluación de las eficacias de las limpiezas es necesario conocer las características de aquello que se quiere eliminar, i.e. costras, depósitos o pátinas con composiciones y morfologías muy variadas tal y como lo refleja el *Glosario ilustrado de formas de deterioro de la piedra* del Consejo Internacional de Monumento y Sitios (ICOMOS, 2008). La aplicación incontrolada de grafitis es una de las acciones que presentan un mayor riesgo para la preservación del valor histórico y artístico de superficies pertenecientes al patrimonio. De hecho, recientemente la Unión Europea en colaboración con centros de investigación y universidades han desarrollado proyectos centrados en la síntesis de productos antigraffiti y estrategias para eliminar la realización de grafitis (GRAFFITAGE, 2008; GRAFFOLUTION, 2016). Las pinturas grafiti están compuestas por un pigmento (orgánico como, por ejemplo, azo, ftalocianina y quinacridonas o inorgánico como láminas de aluminio), un aglutinante orgánico, un solvente, cargas y aditivos (CHRISTIE, 2001; MARRION, 2004). Las pinturas de grafiti suelen contener resinas acrílicas o alquídicas como aglutinantes (SANMARTÍN et al., 2014). También contienen un disolvente (por ejemplo, agua, hexano, ciclohexano, aguarrás, etc.) que permite que fluya la mezcla de pigmento/aglutinante. Las cargas son polvos blancos o incoloros, muy poco solubles en agua y preferiblemente inertes a la acción de ácidos y álcalis, y se utilizan como opacificantes, para controlar el flujo, mejorar la resistencia de la película y reducir el

brillo. Las cargas más comúnmente utilizadas son rutilo ( $\text{TiO}_2$ ), calcita ( $\text{CaCO}_3$ ), talco ( $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ) y barita ( $\text{BaSO}_4$ ). Finalmente, se utilizan aditivos con diversas funciones: agentes coalescentes, antiespumantes, tampones de pH, biocidas, espesantes, etc. (CHRISTIE, 2001; MARRION, 2004).

A pesar de que se ha identificado el láser como una tecnología adecuada para la limpieza de grafitis vandálicos sobre rocas de diferente composición y textura como carbonatadas, por ejemplo, mármoles y calizas (COSTELA et al., 2003; ORTIZ et al., 2013; GOMES et al., 2018; RICCI et al., 2020) y rocas silicatadas como granitos y esquistos (RIVAS et al., 2012; POZO-ANTONIO et al., 2016; Ricci et al., 2020). La composición del grafiti parece ser uno de los factores más influyentes a la hora de obtener limpiezas satisfactorias con láser (RIVAS et al., 2012; ATANASSOVA, 2018). La composición de los grafitis influyó en la eficacia alcanzada con un Nd:YVO<sub>4</sub> trabajando con una radiación de onda ultravioleta (355 nm) a la hora de limpiarlos en el mismo granito (RIVAS et al., 2012; POZO-ANTONIO et al., 2018), ya que para los grafitis (rojo, azul y negro) compuestos por resinas alquídicas con pigmentos orgánicos se alcanzaron mejores niveles de extracción presentando una limpieza identificada como satisfactoria mientras que una pintura plateada de tipo polietilénica con pigmento inorgánico (láminas de aluminio) se identificó una limpieza insatisfactoria ya que la superficie permaneció cubierta por un velo translúcido rico en carbono (RIVAS et al., 2012). Esta peor eficacia se redujo al realizar la limpieza con un Nd:YAG empleando la aplicación simultánea de dos longitudes de onda: la infrarroja a 1064 nm y la ultravioleta a 355 nm (POZO-ANTONIO et al., 2018). ORTIZ et al. (2013) limpiaron con láser Nd:YAG a 266 nm y a 1064 nm diferentes pinturas acrílicas (negro, verde y rojo) en dos formatos distintos: aerosol y rotulador, sobre mármol blanco dolomítico. A pesar de que se detectó una extracción satisfactoria de todas las pinturas con láser Nd:YAG a 266 nm, se encontraron daños (extracciones y estallidos) en las superficies de la roca. Sin embargo, con 1064 nm solo se logró la eliminación del grafiti negro pero con efecto amarillento del soporte pétreo.

Otro de los factores influyentes en la eficacia de limpieza de grafitis en roca es su correspondiente composición y textura. En rocas carbonatadas a pesar de que se han reportado satisfactorios resultados empleando diferentes fuentes láser y diferentes longitudes de onda, se han identificado extracciones y fragmentaciones aisladas de granos de calcita (COSTELA et al., 2003; DAURELIO et al., 2003; ORTIZ et al., 2013). Sin embargo, en ninguno de estos trabajos se ha evaluado en detalle la variación de la rugosidad en consecuencia de estas extracciones y rupturas de granos tal y como se realizó en RICCI et al. (2020) trabajando con diferentes láser Nd:YAG para extraer pinturas grafiti sobre un travertino. Estas modificaciones de la rugosidad junto con los restos de pinturas podrían estar relacionadas con los cambios colorimétricos experimentados por la roca tras la aplicación del láser.

La gran variedad de láseres y sus correspondientes modos (Q-switched-QS-, long Q-switched-LQS-y short-free running-SFR- Nd:YAG láseres, Nd:YVO<sub>4</sub>, Er:YAG, Ti:Sapphire; etc.) y parámetros (longitud de onda, duración de pulso, fluencia, número de pulso, etc.) hace que antes de afrontar la aplicación directa de un láser en un elemento

de patrimonio, resulte necesario realizar pruebas en pequeñas zonas con el láser disponible con el fin de optimizar la combinación de parámetros. Con respecto a las diferentes longitudes de onda, SAMOLIK et al. (2015), trabajando con un láser Nd:YAG para eliminar pinturas de grafiti negra, blanca y roja a base de resinas nitrocelulósicas, acrílicas y alquídicas sobre piedras caliza, arenisca, yeso y ladrillo, reportó amarilleamiento con el primer armónico (1064 nm), oscurecimiento con 355 nm y resultados satisfactorios con 532 nm.

En este trabajo se realiza por primera vez la optimización de la limpieza láser de la caliza más encontrada en el patrimonio cultural construido en roca de la ciudad de Lisboa (SILVA, 2019). Para ello se emplea un láser Nd:YAG y dos grafitis con diferente composición que en trabajos previos (RIVAS et al., 2012; POZO-ANTONIO et al., 2018) experimentaron diferentes niveles de extracción tanto con un láser Nd:YVO<sub>4</sub> (355 nm) como con un láser Nd:YAG (1064 y 355 nm). El Nd:YAG disponible para realizar la presente investigación tiene dos longitudes de onda: 355 y 1064 nm. Por lo tanto, esta optimización se realizó modificando los parámetros láser: longitud de onda, fluencia y número de pulsos. La evaluación de la eficacia se llevó a cabo valorando la extracción de grafiti y los daños inducidos en los granos de calcita.

## 2. MATERIALES Y MÉTODOS

### 2.1. Roca

Se seleccionó una roca caliza comúnmente empleada en el patrimonio cultural construido de la ciudad de Lisboa (Portugal), el *Lioz*. Se trata de una caliza del Cretácico Medio (SILVA, 2009; MILLER et al., 2012). Tiene una textura heterogénea, condicionada principalmente por la presencia de restos fósiles (>2 cm, compuestos por calcita fibrosa) y por la aparición de vetas composicionales con diferentes colores (rojizas, rosáceas o amarillentas). La matriz de micrita inicial se recristalizó parcialmente, alcanzando unas dimensiones de grano próximas a 1000 μm, con límites entre granos bien definidos (SILVA, 2019). También se caracteriza por la presencia de conchas y estilolitos, que se acentúa cuando se pule la roca. La explotación de esta roca se encuentra en el municipio de Sintra.

Según el catálogo *Rochas ornamentais portuguesas* (Rochas ornamentais portuguesas web) la caliza *Lioz* está compuesta por CaO (55,54%), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0,41%), MgO (0,39%), SiO<sub>2</sub> (0,20%), Na<sub>2</sub>O (0,04%), K<sub>2</sub>O (0,05%), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0,02%) y una pérdida por ignición de 43,34%. Esta roca presenta una densidad de 2700 Kg/m<sup>3</sup>, una porosidad accesible al agua según UNE-EN 1936:2007 de 0.3%. Desde el punto de vista mecánico, presenta una resistencia a compresión simple de 1050 Kg/cm<sup>2</sup>, una resistencia a la flexión de 147 Kg/cm<sup>2</sup>, una resistencia a compresión después del test de gelividad de 1380 Kg/cm<sup>2</sup> y una resistencia al desgaste de 2,2 mm. Presenta un coeficiente de dilatación térmico lineal de 3,3x10<sup>-6</sup> por °C.

Para la realización de este trabajo se dispuso de 5 losetas de 10 cm x 10 cm x 2 cm. Estas superficies presentaban un acabado resultante del corte de disco con surcos paralelos visibles y un claro blanqueamiento superficial debido al corte (Figura 1A). Una loseta se guardó como muestra de control (REF) y las otras 4 se pintaron con los grafitis para posteriormente ser sometidas a la acción del haz láser.

## 2.2. Grafitis

Con el objetivo de evaluar la influencia de la composición del grafiti en la limpieza con láser de la caliza *Lioz* se seleccionaron dos grafitis con diferente composición de la marca comercial Mtn®Classic (Montana Colors web) caracterizados químicamente en RIVAS et al. (2012) y Pozo-Antonio (2013): Azul ultramar (R-5002) y Plata cromada. Siguiendo dichos trabajos, la pintura azul es fundamentalmente C con un 62,91% y además Ti (14,2% de TiO<sub>2</sub>), que se emplea como carga y opacificante en pinturas (Abel, 1999). Además, la pintura azul también contiene SiO<sub>2</sub> (5,03%), CaO (1,55%), MgO (1,3%), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1,1%), SO<sub>3</sub> (1,07%), CuO (1,05%), Cl (0,76%), CoO (0,2%), ZrO<sub>2</sub> (0,13%) y K<sub>2</sub>O, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Br en concentraciones menores del 0.1%. El grafiti plateado presenta una composición elemental más sencilla. Está compuesto por C con un 70,36% y Al con un 19,43%. Tiene además en concentraciones menores de 0,1%, Zn y SO<sub>3</sub>.

Ambas pinturas presentan diferentes aglutinantes: el grafiti azul está compuesto de resinas tipo alquídico y poliésteres y el grafiti plateado está constituido por polímeros de tipo polietileno (RIVAS et al., 2012; POZO-ANTONIO, 2013).

Los grafitis se aplicaron dos veces en un intervalo de 24 horas para asegurar una completa cubrición de la roca. Cada aplicación se realizó durante 3 segundos colocando el aerosol a 45° de la superficie manteniendo una distancia de 30 cm. Dos losetas de 10 cm x 10 cm x 2 cm se pintaron con grafiti azul y las otras dos con grafiti plateado. Después de pintada las superficies, las muestras se dejaron secar en condiciones de laboratorio (18±5°C y 80±10% de humedad relativa) durante una semana.

Tras dicho secado, dos muestras de 1cmx1cm de las losetas de *Lioz* pintadas con ambos colores se observaron primeramente con un estereomicroscopio (Nikon Eclipse 800). A continuación, se recubrieron con C y se visualizaron con microscopía electrónica de barrido (MEB) con microanálisis por dispersión de energías de rayos X (EDX), empleando un equipo Philips XL30 y trabajando con los detectores de Electrones Secundarios y Retrodispersados. Las condiciones óptimas de observación fueron un potencial de aceleración de 20 kV, una distancia de trabajo de 10-11 mm y una intensidad de corriente de 60 mA.

La visualización de estas muestras con estereomicroscopio permitió observar que el grafiti azul infiere a la superficie una mayor regularidad en comparación con la superficie pintada con el grafiti plateado (Figura 1B, C). En la superficie pintada de azul se pudo identificar pequeñas aureolas blanquecinas (Figura 1B). Las observaciones al MEB permitieron detectar que la pintura azul presenta una mezcla homogénea de micropartículas cuya composición es mayoritariamente C y en menor medida, Ti, Al, Si

y Ca (Figura 1D). En el caso de las superficies pintadas con el grafiti plateado, la textura de la capa de pintura es totalmente distinta. Está compuesta por láminas de Al de alrededor de 50  $\mu\text{m}$  inmersas en una matriz rica en C (Figura 1E).

### **2.3. Limpieza con un láser Nd:YAG**

El láser utilizado fue un Q-switched Nd:YAG (Quanta Ray, INDI) con posibilidad de operar a 1064 y 355 nm. La duración de pulso fue de 6 a 10 ns con una repetición de 10 Hz. El haz fue focalizado con una incidencia normal a través de una lente esférica plano-convexa (NewPort). Todas las aplicaciones del láser se realizaron en una mesa móvil XYZ de manera que el operador puede definir el área, así como el número de pulsos.

Antes de comenzar con la aplicación del láser sobre las losetas de caliza pintadas se hizo la determinación de los umbrales de daño de la roca para ambas longitudes de onda jugando con los niveles de fluencia aplicada mediante un único pulso, siguiendo la metodología propuesta por MARAKIS et al. (2003). Tradicionalmente se determinan los umbrales de daño empleando spots a partir de los cuales se identifica la fluencia a partir de la cual se ocasionan daños en la roca como son cambios colorimétricos, fusiones de minerales y/o extracción de granos. Sin embargo, en este caso la existencia de los estilolitos y de surcos en la roca debido al efecto del corte imposibilitó la utilización de spots para identificar el daño y se determinaron los umbrales realizando áreas de 1 cm x 1 cm.

Una vez identificados dichos umbrales de daño, se realizaron pruebas de limpieza en las losetas pintadas con unas dimensiones de 1 cm x 1 cm, combinando diferentes fluencias y números de pulsos. Cada longitud de onda fue aplicada en una de las losetas pintadas con cada color. Tanto para las muestras donde se determinaron los umbrales de daño como para las muestras pintadas se aplicaron fluencias entre 0,4 a 0,7  $\text{J}/\text{cm}^2$  para 355 nm y entre 0,7 y 2,3  $\text{J}/\text{cm}^2$  para 1064 nm. El número de pulsos varió entre 1 y 35.

### **2.4. Técnicas analíticas empleadas para la evaluación de las pruebas de limpieza**

Las pruebas llevadas a cabo con la aplicación del láser, tanto sobre la roca sin pintura como sobre la roca pintada, se evaluaron aplicando la siguiente metodología:

En primer lugar, las superficies resultantes se evaluaron empleando un estereomicroscopio (Nikon Eclipse 800) con el objetivo de conocer los daños en la roca y los restos de grafiti sobre la superficie.

El color de la superficie de referencia (sin pinturas) y tras la aplicación del láser tanto en las muestras sin grafiti y con grafiti se midió empleando un espectrofotómetro portátil Minolta CM-700d equipado con el software CM 5100 W SpectraMagic NX. El color se midió empleando en espacio CIELAB (CIE S014-4/ E:2007). En dicho espacio, el parámetro  $L^*$  representa la luminosidad tomando valores desde 0 (negro) hasta 100 (blanco) y las coordenadas  $a^*$  y  $b^*$  representan la rueda de colores;  $a^*$  representa la

posición del color en el eje rojo-verde:  $+a^*$  (valores positivos, rojo) hasta  $-a^*$  (valores negativos, verde) y  $b^*$  representa valores situados en el eje amarillo-azul con valores de  $+b^*$  (valores positivos, amarillo) a  $-b^*$  (valores negativos, azul).

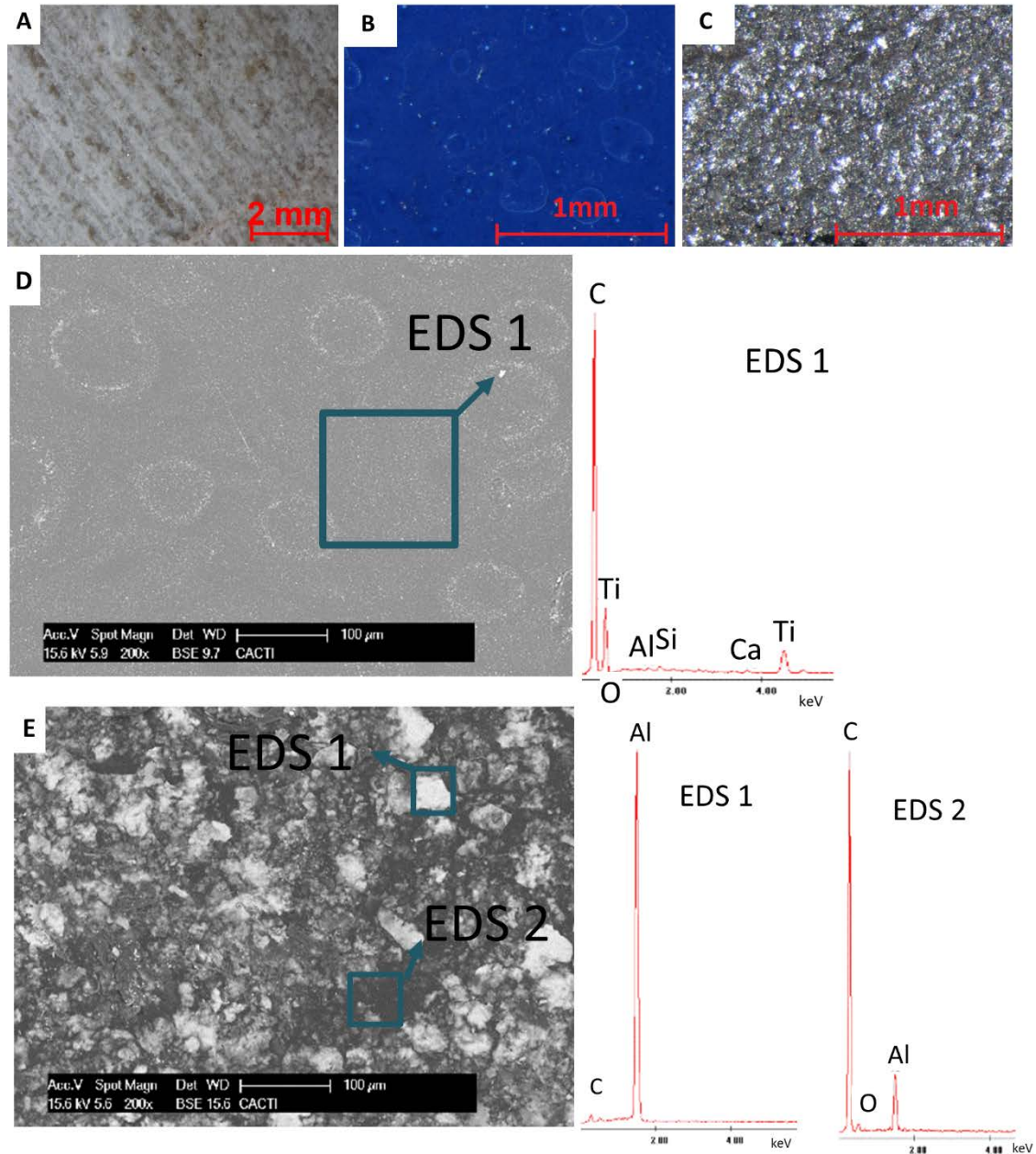


Figura 1. A-C: Micrografías con estereomicroscopía de las diferentes muestras antes de ser tratadas con láser. A: Superficie de *Lioz* de referencia. B: Superficie de *Lioz* con grafito azul. C: Superficie de *Lioz* con grafito plateado. D-E: Micrografías con MEB de las superficies pintadas de azul (D) y plateado (E) acompañadas de espectros EDX.

Las medidas fueron tomadas excluyendo la reflexión especular (modo SCE), con un diámetro de spot de 3 mm, iluminante D65 y un ángulo observador de 10 °. Se toman 9 medidas de color por superficie (1 cm x 1 cm) tomadas al azar. Para cada parámetro se realizó la media aritmética y empleando como color de referencia el color de la muestra



sin pintura se calcularon las diferencias ( $\Delta L^*$ ,  $\Delta a^*$  y  $\Delta b^*$ ) y el cambio global del color ( $\Delta E^*_{ab}$ ) según las siguientes expresiones:

$$\Delta L^* = L^*_1 - L^*_0$$

$$\Delta a^* = a^*_1 - a^*_0$$

$$\Delta b^* = b^*_1 - b^*_0$$

donde el subíndice 0 indica el valor de la muestra de referencia y el subíndice 1 el de la superficie tras la aplicación del láser.

El cambio global del color se obtiene con la siguiente fórmula:

$$\Delta E^*_{ab} = ((\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2)^{1/2}$$

MOKRZYCKI Y TATOL (2011) indicaron que un  $\Delta E^*_{ab}$  mayor de 3.5 unidades CIELAB se corresponde con un cambio visible por un ojo humano sin experiencia.

La rugosidad de las superficies tanto de las no tratadas como de las superficies tras la aplicación del láser tanto para determinar el umbral de daño como de las condiciones óptimas de limpieza se evaluó mediante un rugosímetro Mitotuyo SJ400. El parámetro de rugosidad registrado siguiendo la norma UNE-EN ISO 4287:1997 fue la rugosidad media ( $R_a$ ,  $\mu\text{m}$ ), que representa el valor medio de las distancias absolutas de las coordenadas de los puntos del perfil de rugosidad en relación a la línea media dentro de la longitud de medición. En la superficie de referencia y en cada superficie tratada con y sin grafiti se hicieron 3 medidas (perfiles de 1 cm) en la parte central de la muestra.

Muestras de un tamaño aproximado de 1 cm x 1 cm de superficie de *Lioz* sin pintar y de las superficies tras ser tratadas con las diferentes condiciones del láser se observaron con MEB-EDX empleando el equipo y las condiciones detalladas en la caracterización de los grafitis.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1. Determinación de los umbrales de daño

El umbral de daño es aquella fluencia que independientemente del número de pulsos aplicado no infiere daños en la superficie de la roca. En este caso, este daño se evaluó considerando la apariencia de la roca, el color, la rugosidad (concretamente el  $R_a$ ) y la microtextura de la misma.

Mediante estereomicroscopía se puede identificar que las fluencias a partir de las cuales los surcos resultantes del corte con disco comenzaron a desaparecer independientemente del número de pulsos, al menos de forma visible, fueron  $0,5 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$  para la radiación de 355 nm (Figura 2A-I) y  $1,5 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$  en el caso de la aplicación de 1064 nm (Figura 2J-Ñ). A partir de ahí se observó que el láser induce un borrado de estos surcos característicos.

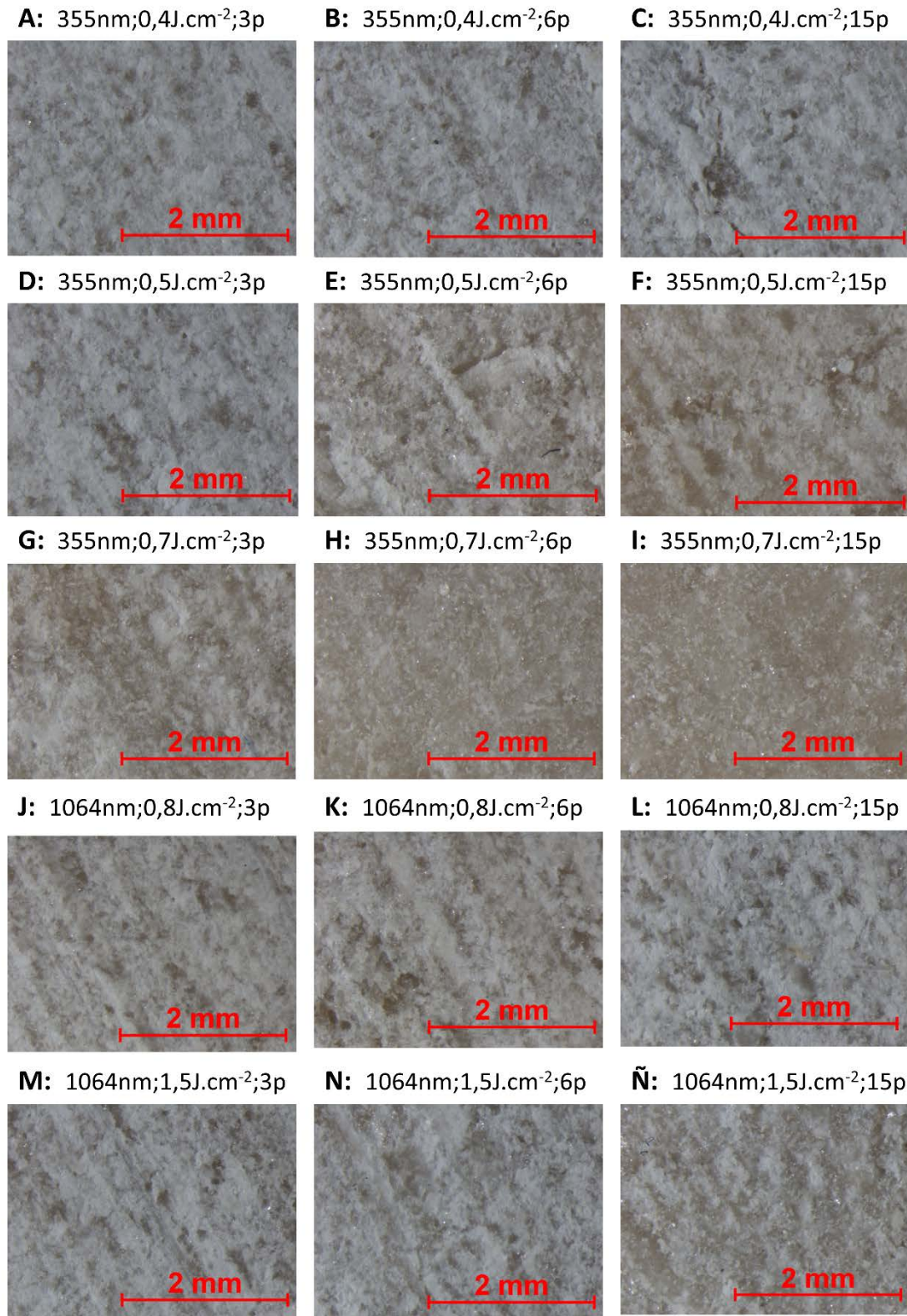


Figura 2. Micrografías tomadas con estereomicroscopio de las superficies de *Lioz* sin pintura tratadas con un Nd:YAG con diferentes condiciones (longitud de onda, fluencia y número de pulsos). A-I: Superficies sobre las que se aplicó la longitud de onda 355 nm (radiación ultravioleta). J-Ñ: Superficies sobre las que se aplicó la longitud de onda 1064 nm (radiación infrarroja).

Estas modificaciones superficiales inducen cambios colorimétricos que según MOKRZYCKI Y TATOL (2011) son visibles por un ojo humano sin experiencia cuando el  $\Delta E^*_{ab}$  es mayor de 3.5 unidades CIELAB. De hecho, se observa que a partir de  $0,5 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$  para 355 nm (Figura 3A) y  $1,7 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$  para 1064 nm (Figura 3B) los cambios colorimétricos de las superficies tratadas comienzan a ser mayores de 3.5 unidades CIELAB. Se detectó que  $\Delta E^*_{ab}$  no incrementó linealmente con la fluencia (Figura 3A, B). Esto se debe probablemente a la propia heterogeneidad de la roca en términos de color y textura, ya que esta roca presenta los surcos ocasionados por el corte, restos fosilíferos y estilolitos (Figura 2).

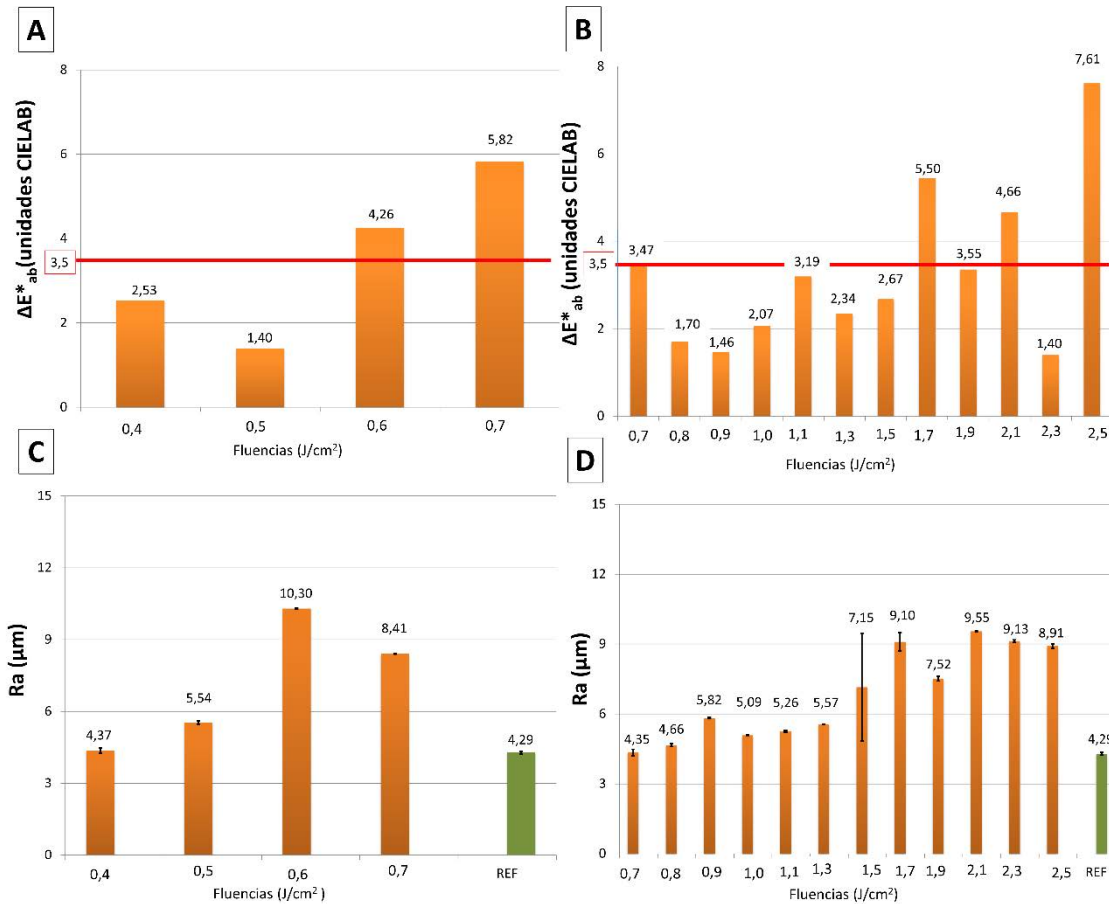


Figura 3. A-B: Cambios globales del color ( $\Delta E^*_{ab}$ ) de las superficies de *Lioz* sin pintura sobre las que se aplicaron 15 pulsos de diferentes longitudes de onda: A: 355 nm (radiación ultravioleta). B: 1064 nm (radiación infrarroja). C-D: Rugosidad media (Ra,  $\mu\text{m}$ ) de las superficies de *Lioz* sin pintura sobre la que se aplicaron diferentes longitudes de onda: C: 355 nm (radiación ultravioleta). D: 1064 nm (radiación infrarroja).

Atendiendo a las modificaciones rugosimétricas, tal y como se refleja en la Figura 3C, en la caliza irradiada con 355 nm a  $0,4 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$ , el Ra registrado no presenta diferencias significativas con respecto a la roca de referencia (REF), mientras que a partir de  $0,5 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$ , la superficie comienza a presentar mayores Ra. En la Figura 3D, se observa que considerando las superficies irradiadas con 1064 nm, las fluencias aplicadas a partir de  $0,8 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$  ocasionaron modificaciones de rugosidad estadísticamente significativas si comparamos dichos valores de Ra con el de la superficie de referencia (REF). Sin

embargo, los cambios visibles (borrado de los surcos del corte) sólo se comenzaron a apreciar a partir de  $1,5 \text{ J.cm}^{-2}$ , que es la fluencia a partir de la cual los cambios de rugosidad son más intensos (Figura 3D). Por lo tanto, atendiendo a que mínimas modificaciones de la rugosidad causarían modificaciones en la apariencia y color de las muestras (SIMONOT y ELIAS, 2003; YONEHARA et al., 2004; SANMARTÍN et al., 2011; LÓPEZ et al., 2018), se ha identificado como umbral de daño de la caliza Lioz, la fluencia de  $0,4 \text{ J.cm}^{-2}$  para la irradiación de 355 nm y de  $0,8 \text{ J.cm}^{-2}$  para 1064 nm.

La visualización de las superficies con MEB, permitió identificar en las zonas donde no se registró un incremento de la rugosidad, zonas aplanadas correspondientes con los surcos resultantes del corte (Figura 4A, B). Las superficies donde se aplicaron fluencias superiores a los umbrales identificados, se encontró extracción y rotura de cristales (Figura 4C) así como la aparición de una microrrugosidad probablemente resultante de la fusión de los cristales (Figura 4D). Los efectos mecánicos y térmicos parecieron más intensos en las superficies irradiadas con 355 nm (Figura 4C, D) que en las sometidas a 1064 nm (Figura 4 E-H). De hecho, al considerar superficies irradiadas con las mismas fluencias pero diferente longitud de onda, se detectaron mayores incrementos de rugosidad en aquellas superficies irradiadas con 355 nm (Figura 3C) que en aquellas irradiadas con 1064 nm (Figura 3D).

### 3.2. Determinación de las fluencias óptimas de limpieza

Tras la evaluación con estereomicroscopía de las diferentes superficies pintadas y tratadas con láser se observó que las fluencias identificadas como umbrales de daño ( $0,4 \text{ J.cm}^{-2}$  para 355 y  $0,8 \text{ J.cm}^{-2}$  para 1064 nm) no son suficientes para la extracción de grafiti independientemente de la composición de la pintura (Figura 5 y 6). El grado de limpieza se encontró íntimamente ligado al número de pulsos aplicado siendo la extracción mayor cuanto más alto fuese el número de pulsos. Se observó que, para los mismos niveles de fluencia, se consiguió extraer más grafiti con menos pulsos en el caso de las superficies plateadas (Figura 5 y 6). En el caso del grafiti azul, la fluencia inmediatamente superior al umbral de daño con 355 nm resultó satisfactoria aplicando 10 pulsos (Figura 5F) mientras que, para el grafiti plateado, 5 pulsos ya obtuvieron resultados aceptables (Figura 6E). En el caso de la limpieza de grafiti azul con 1064 nm, fue necesario aplicar fluencias en torno a  $1,3 \text{ J.cm}^{-2}$  con 25 pulsos para alcanzar la extracción del grafiti (Figura 5Ñ). Sin embargo, para el grafiti plateado los resultados obtenidos con  $0,9 \text{ J.cm}^{-2}$  con 5 pulsos ya fueron lo suficientemente satisfactorios en términos de extracción de pintura (Figura 6K). Sin embargo, en algunas de las superficies que no presentaban restos se identificó el borrado de los surcos característicos de esta roca (Figura 6E, F, K, L).



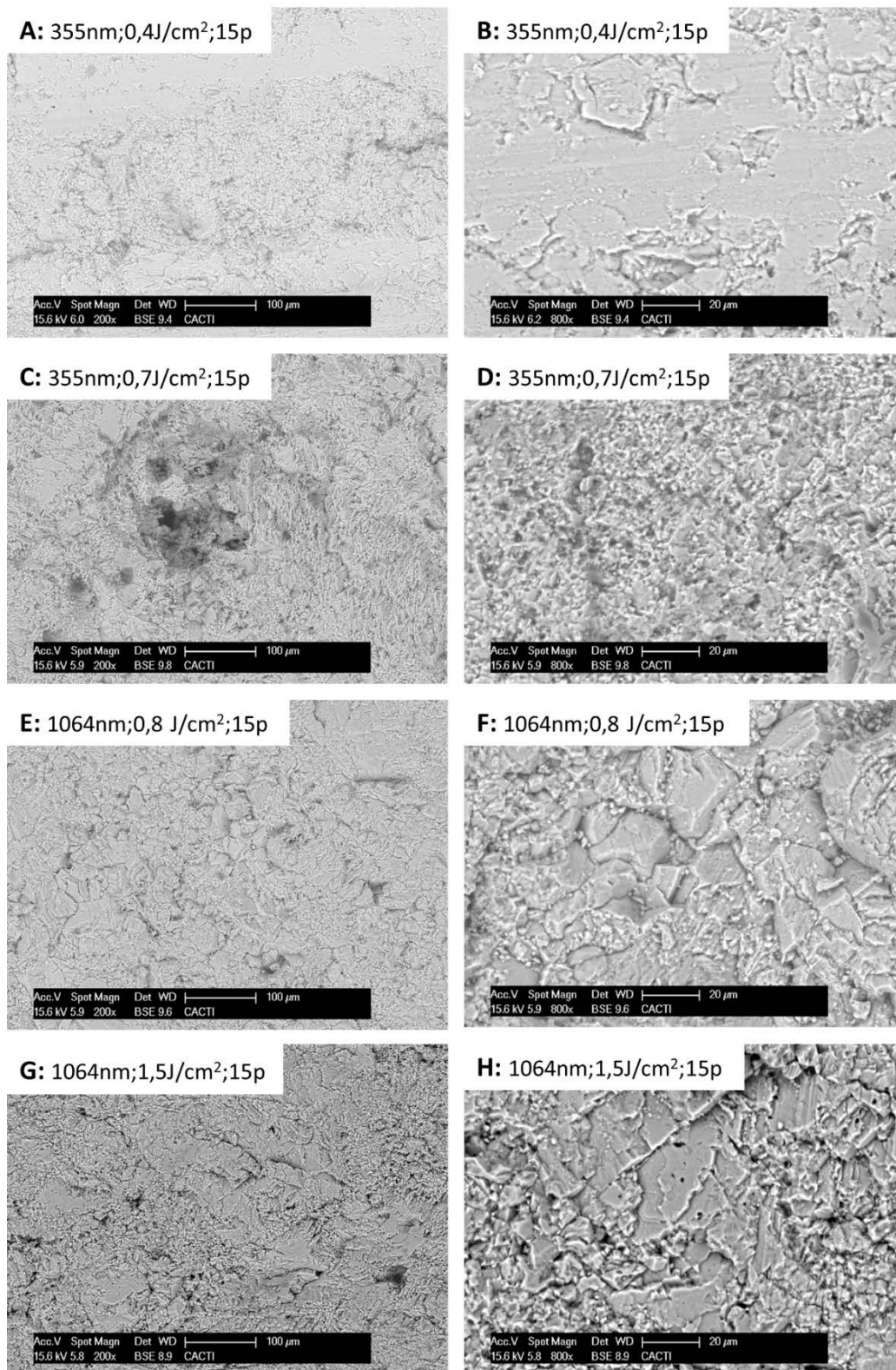


Figura 4. Micrografías realizadas con MEB de las superficies de *Lioz* sin pintura tratadas con un Nd:YAG con diferentes condiciones (longitud de onda, fluencia y número de pulsos). A-D: Superficies sobre las que se aplicó la longitud de onda 355 nm (radiación ultravioleta). E-H: Superficies sobre las que se aplicó la longitud de onda 1064 nm (radiación infrarroja).

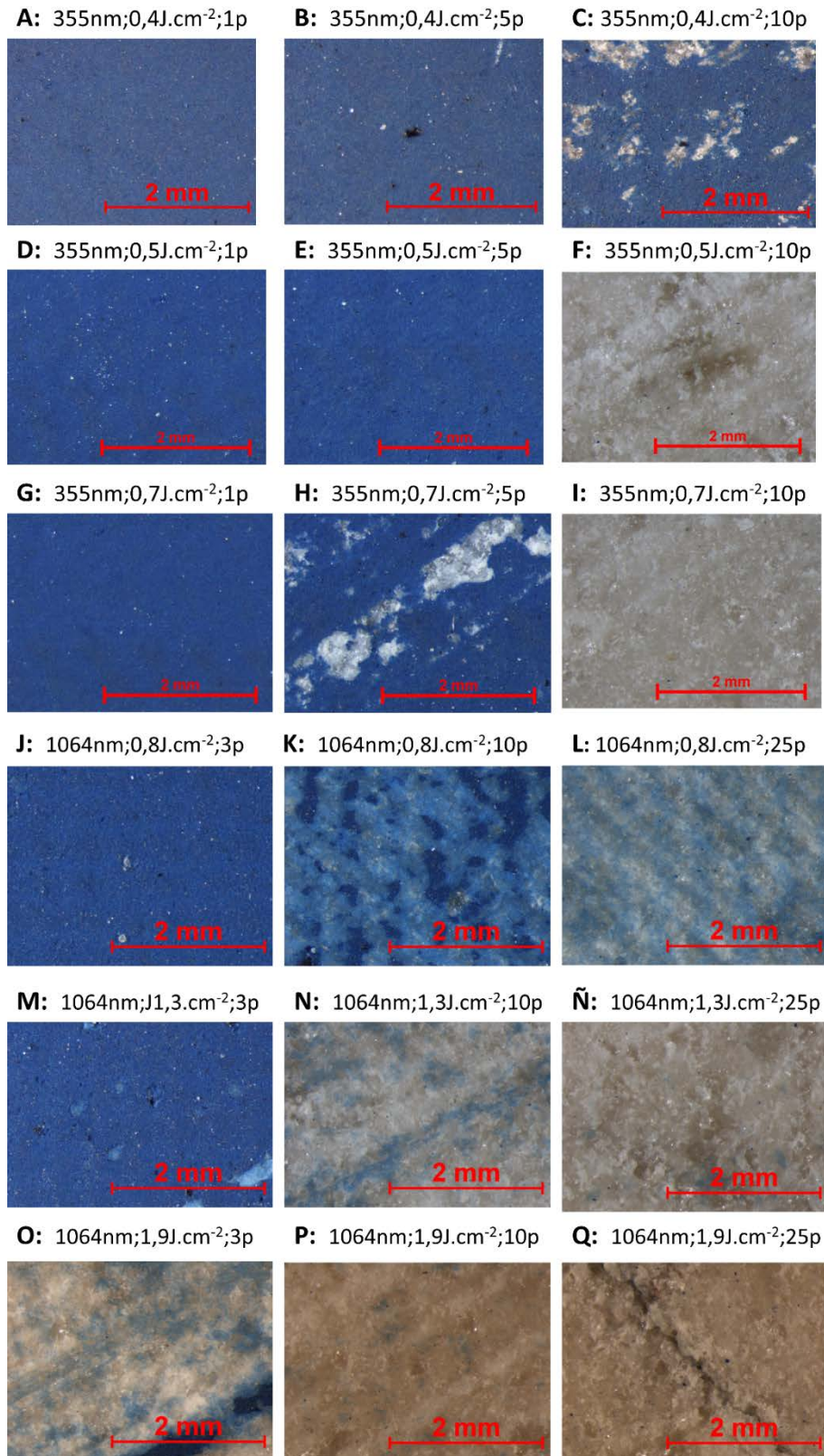


Figura 5. Micrografías tomadas con estereomicroscopio de las superficies de *Lioz* con pintura azul tratadas con un Nd:YAG con diferentes condiciones (longitud de onda, fluencia y número de pulsos). A-I: Superficies sobre las que se aplicó la longitud de onda 355 nm (radiación ultravioleta). J-Q: Superficies sobre las que se aplicó la longitud de onda 1064 nm (radiación infrarroja).



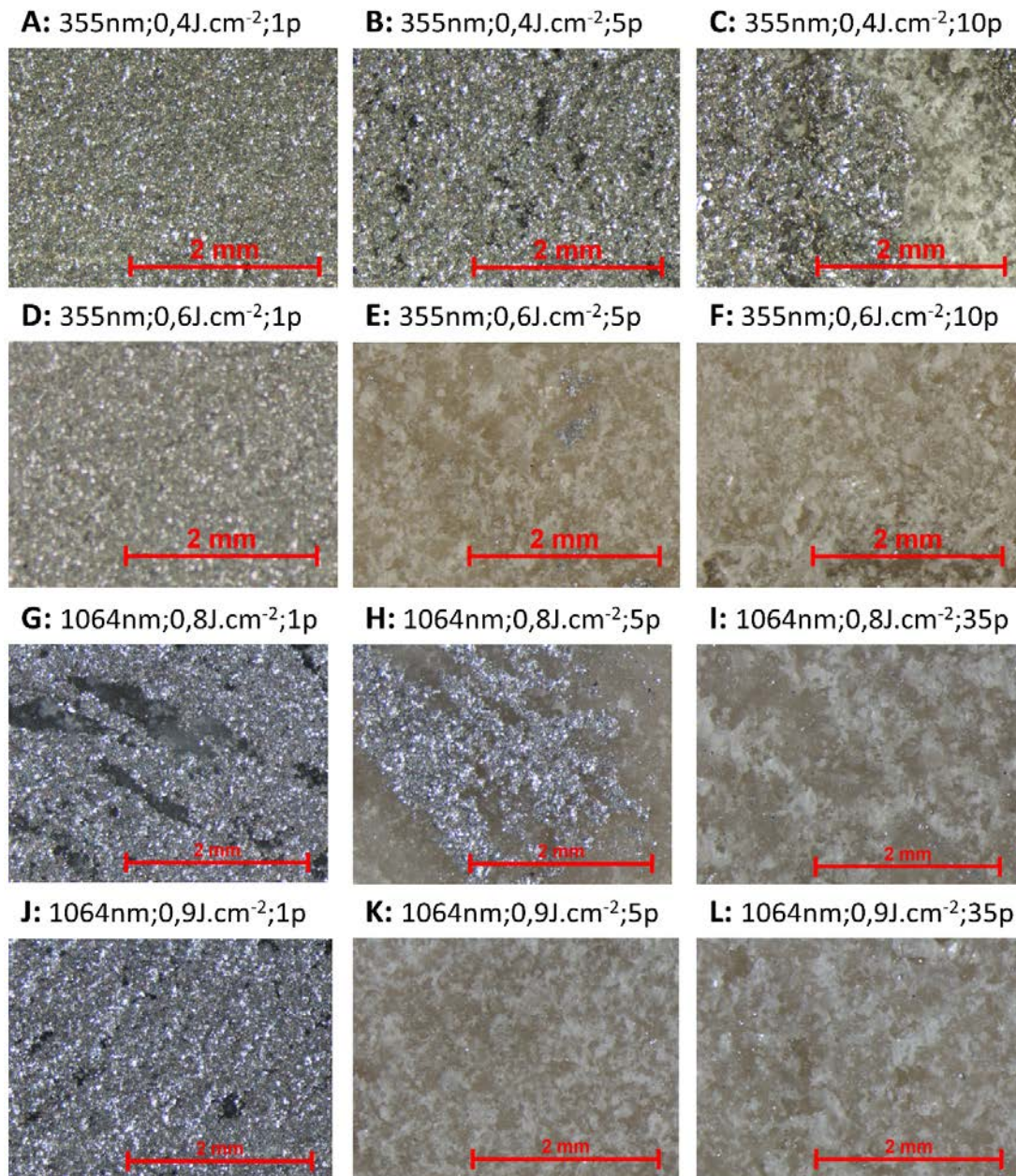


Figura 6. Micrografías tomadas con estereomicroscopio de las superficies de *Lioz* con pintura plateada tratadas con un Nd:YAG con diferentes condiciones (longitud de onda, fluencia y número de pulsos). A-F: Superficies sobre las que se aplicó la longitud de onda 355 nm (radiación ultravioleta). G-L: Superficies sobre las que se aplicó la longitud de onda 1064 nm (radiación infrarroja).

En la Figura 7 se presentan los valores de los cambios globales del color ( $\Delta E^*_{ab}$ ) de las superficies tratadas con 10 pulsos para las áreas pintadas con grafiti azul y 5 pulsos para las áreas pintadas con grafiti plateado, por ser similar al número de pulsos aplicado en limpiezas reales.

En la limpieza del grafiti azul se observa que a medida que aumenta la fluencia, el  $\Delta E^*_{ab}$  disminuye debido a la extracción de pintura (Figura 7A, B). En las superficies tratadas con  $0,4 \text{ J.cm}^{-2}$  para 355 nm y de  $0,7$  a  $1,1 \text{ J.cm}^{-2}$  para 1064 nm (Figura 7A, B), los  $\Delta E^*_{ab}$  son superiores a 18 unidades CIELAB confirmando las observaciones con

estereomicroscopía donde se identificaban capas de grafiti con diversos espesores, pero casi continuas sobre la roca (Figura 5). Para fluencia mayores, los  $\Delta E^*_{ab}$  disminuyen considerablemente, pero en ningún caso presentaron valores menores de 3,5 unidades CIELAB que según MOKRZYCKI y TATOL (2011) se corresponden con cambios colorimétricos no visibles por el ojo humano. Sin embargo, con estereomicroscopía apenas se encontraron restos de pintura en estas superficies. Por lo tanto, estos cambios de color visibles ( $\Delta E^*_{ab} > 3,5$  unidades CIELAB) parecen estar vinculados a cambios colorimétricos no asociados a la presencia de tonalidades azules o a la modificación de las superficies de la caliza tras ser irradiadas con el láser.

En el caso de la limpieza del grafiti plateado a diferencia de la tendencia identificada en la del grafiti azul, se detecta que tras la radiación de 355 nm, a mayores fluencias se detectaron mayores  $\Delta E^*_{ab}$  (Figura 7C) y en el caso de 1064 nm, no existe una tendencia clara entre la fluencia y el  $\Delta E^*_{ab}$  (Figura 7D). En la limpieza con 355 nm, los mayores  $\Delta E^*_{ab}$  se corresponden con superficies que según la estereomicroscopía presentaron superficies sin restos plateados en superficie, por lo que en estas superficies tiene que estar ocurriendo algún hecho que incremente estos valores de  $\Delta E^*_{ab}$  y que no se deba a la presencia de las láminas ricas en Al, pigmento de esta pintura. Tanto en las superficies limpiadas con 355 nm como con 1064 nm, los  $\Delta E^*_{ab}$  son mayores que 3,5 unidades CIELAB y por lo tanto se corresponden con cambios visibles por el ojo humano (MOKRZYCKI y TATOL, 2011).

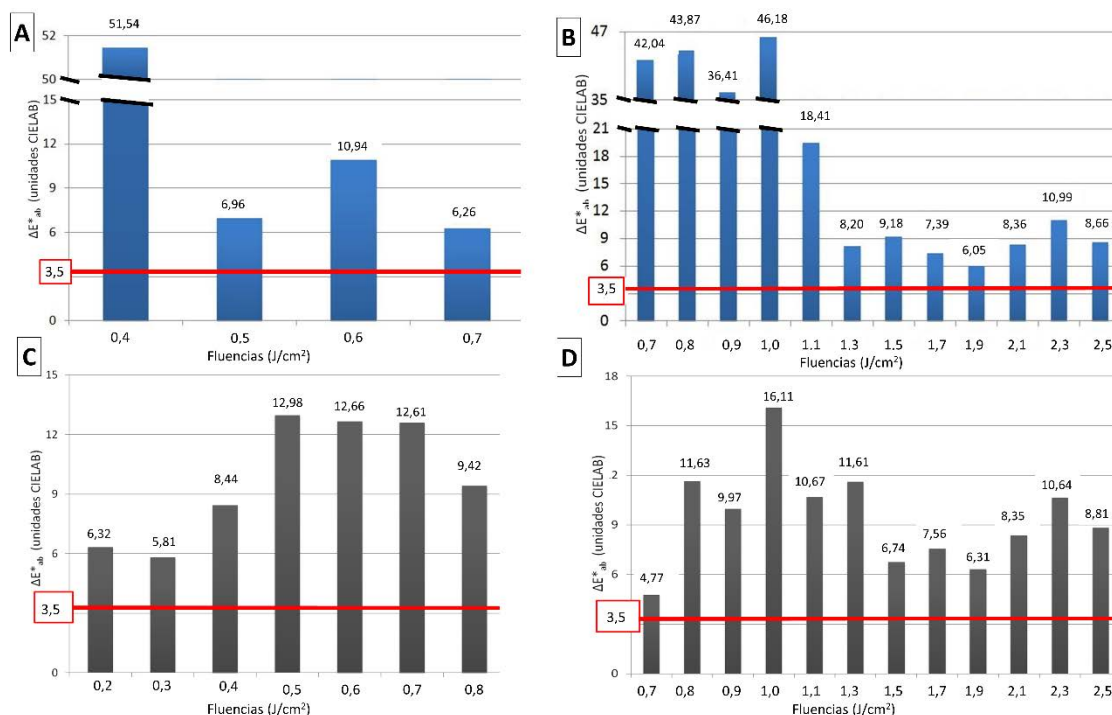


Figura 7. A-B: Cambios globales del color ( $\Delta E^*_{ab}$ ) de las superficies de *Lioz* con pintura azul sobre las que se aplicaron 10 pulsos de diferentes longitudes de onda: A: 355 nm (radiación ultravioleta). B: 1064 nm (radiación infrarroja). C-D: Cambios globales del color ( $\Delta E^*_{ab}$ ) de las superficies de *Lioz* con pintura plateada sobre las que se aplicaron 5 pulsos de diferentes longitudes de onda: C: 355 nm (radiación ultravioleta). D: 1064 nm (radiación infrarroja)



En la Figura 8 se presentan los valores de Ra ( $\mu\text{m}$ ) de las superficies tratadas con 10 pulsos para las áreas pintadas con grafiti azul y 5 pulsos para las áreas pintadas con grafiti plateado, ya que como se indicó en la introducción de la Figura 7, estos números de pulsos son similares a los empleados en limpiezas reales. Además, al ser las mismas superficies que las representadas en la Figura 7, se podrán establecer, si es que existen, relaciones entre  $\Delta E^*_{ab}$  y Ra.

En el caso de la limpieza del grafiti azul se observa que tras la aplicación de 355 nm, a partir de  $0,5 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$ , Ra aumenta de forma significativa con respecto a la muestra de referencia (REF), mientras que el valor medido en la superficie irradiada con  $0,4 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$  es similar al de la REF (Figura 8A). Sin embargo, este valor hay que considerarlo con mucha precaución, ya que no se debe a que la superficie esté limpia sino a todo lo contrario: la capa de pintura identificada por estereomicroscopía, que se mantiene en dicha superficie tras la aplicación del láser, es la responsable de este Ra. En las superficies irradiadas con 1064 nm, Ra parece ser similar al valor de REF en las superficies irradiadas con  $0,7$ ,  $0,8$  y  $1,1 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$  (Figura 8B), a pesar de que tal y como se identificó con estereomicroscopía, existían restos visibles sobre la superficie. En las demás situaciones, Ra se incrementó de forma significativa. Al igual que en las superficies irradiadas con 355 nm a partir de  $0,5 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$ , este Ra se puede deber a la modificación del relieve de la roca a causa de la extracción y fragmentación de los granos de calcita.

En las superficies inicialmente pintadas con grafiti plateado, en aquellas irradiadas con 355 nm, Ra aumentó de forma significativa a partir de  $0,5 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$ , siendo muy intenso este incremento en la superficie irradiada con  $0,7 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$  (Figura 8C). En la superficie irradiada con 1064 nm, ya a partir de  $0,9 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$  se identificó un incremento significativo de Ra (Figura 8D). Al igual que en las limpiezas de grafiti azul, el hecho de que Ra presentase valores similares a la REF no puede adjudicarse a que las superficies estuviesen limpias y sin modificación de relieve, ya que mediante estereomicroscopía fue posible identificar restos sobre la superficie. Sin embargo, los incrementos a mayores fluencias, pueden deberse a modificaciones de relieve, como se identificó a través del borrado de los surcos mediante estereomicroscopía.

Las observaciones con MEB permitieron identificar los restos de grafitis sobre la superficie de la roca y también las alteraciones sufridas por los granos de calcita (Figura 9 y 10).

Tal y como se identificó con estereomicroscopía y espectrofotometría, en aquellas zonas donde la fluencia aplicada no fue suficiente para extraer la pintura, los restos de pintura se identificaron: i) en el caso de la pintura azul, por su bajo contraste en BSE y su contenido en C y Ti (Figura 9A) y ii) en la pintura plateada, por la presencia de láminas con alto contraste ricas en Al rodeadas de acumulaciones ricas en C (Figura 10A). Para las muestras pintadas de azul, la capa superficial presentó una microrrugosidad característica (Figura 9A).

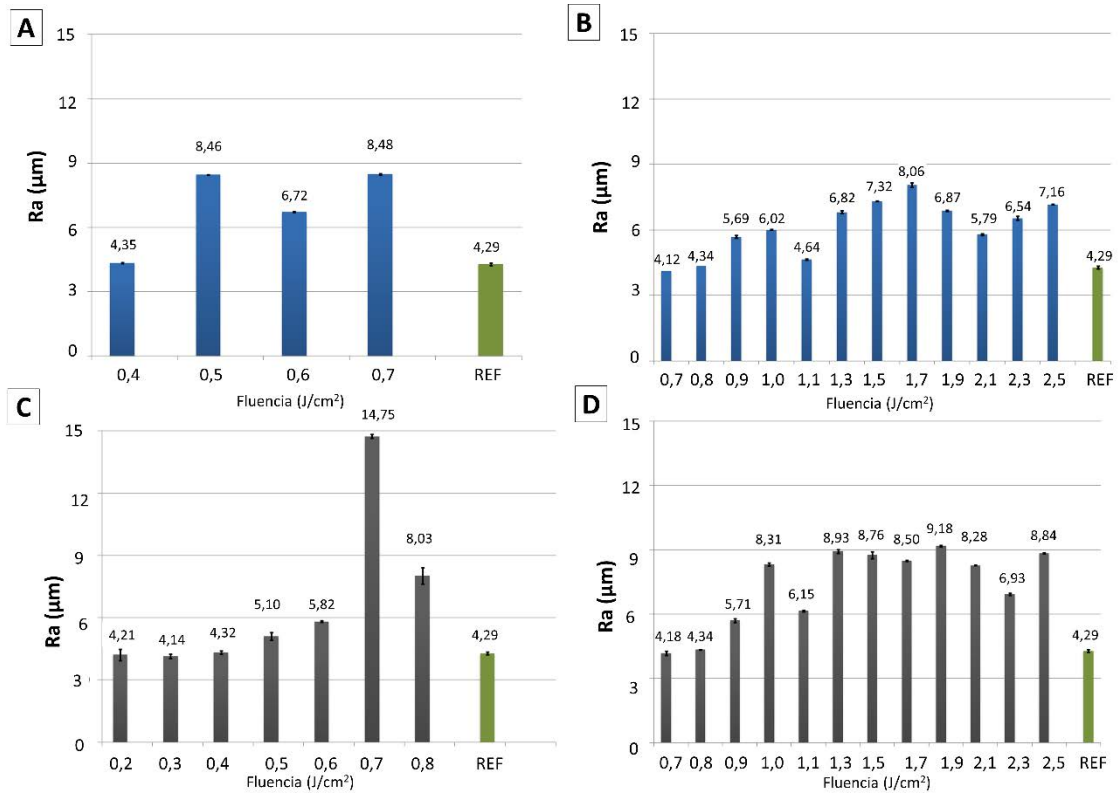


Figura 8. A-B: Rugosidad media ( $R_a$ ,  $\mu\text{m}$ ) de las superficies de *Lioz* con pintura azul sobre las que se aplicaron 10 pulsos de diferentes longitudes de onda: A: 355 nm (radiación ultravioleta). B: 1064 nm (radiación infrarroja). C-D: Rugosidad media ( $R_a$ ) de las superficies de *Lioz* con pintura plateada sobre las que se aplicaron 5 pulsos de diferentes longitudes de onda: C: 355 nm (radiación ultravioleta). D: 1064 nm (radiación infrarroja).

En las superficies con grafiti azul tratadas con fluencias superiores a los umbrales para ambas longitudes de onda (355 y 1064 nm) a pesar de que por estereomicroscopía no se identificaron restos de grafiti, con MEB fue posible identificar restos microscópicos atribuibles a grafiti por su contenido en C y Ti (Figura 9B, D, E). Estos restos son los causantes de los valores de  $\Delta E^*_{ab}$  obtenidos, todos ellos mayores que el umbral a partir del cual un cambio cromático es detectado. Para las fluencias más altas fue posible identificar extracciones de granos de calcita (Figura 9C, F) que provocan los incrementos de  $R_a$  y en consecuencia las variaciones colorimétricas detectadas, que se reflejan con  $\Delta E^*_{ab}$  mayores que el umbral de detección visual. En investigaciones previas centradas en el efecto de la rugosidad en el color de sustratos homogéneos en color y composición como metales coloreados se encontró que el color se vuelve más claro y menos saturado cuando la superficie se vuelve más rugosa (SIMONOT y ELIAS, 2003; YONEHARA et al., 2004). Trabajando con diferentes acabados superficiales de granito, SANMARTÍN et al., (2011) y LÓPEZ et al. (2018) encontraron una correlación significativa directa entre la rugosidad ( $R_a$ ) y la luminosidad ( $L^*$ ); cuanto más rugosa es la superficie mayor será  $L^*$ . Considerando que el cálculo de  $\Delta E^*_{ab}$  incluye los valores de  $\Delta L^*$ ,  $\Delta a^*$  y  $\Delta b^*$ , un mayor valor de  $\Delta L^*$  conllevará mayores  $\Delta E^*_{ab}$ .

En las limpiezas de grafiti plateado con fluencias superiores a los umbrales de daño, independientemente de la longitud de onda no se identificaron láminas ricas en Al (pigmento de esta pintura) (Figura 10B) pero en la mayoría de las superficies y principalmente en las limpiadas con 1064 nm, al incrementar la fluencia, disminuye la cantidad de láminas ricas en Al pero se mantiene en la superficie una capa con espesor variable rica en C (Figura 10 D, E). La existencia de esta capa rica en C que se detectó en RIVAS et al. (2012) y POZO-ANTONIO et al. (2018) como una capa translúcida sobre los minerales del granito fue la responsable de los cambios colorimétricos detectados en la limpieza del grafiti plateado. En las superficies sometidas a fluencias mayores que los umbrales de daño se identificaron extracciones y roturas de granos de calcita (Figura 10B, E). Al igual que en las superficies inicialmente pintadas con azul, las modificaciones del relieve se reflejan en incrementos de Ra que a su vez ocasionan  $\Delta E^*_{ab}$  (SIMONOT y ELIAS, 2003; YONEHARA et al., 2004; SANMARTÍN et al., 2011; LÓPEZ et al., 2018).

#### 4. CONCLUSIONES

Muestras de caliza portuguesa *Lioz* comúnmente encontrada en la mayoría del patrimonio lisboeta fueron pintada con dos grafitis composicionalmente distintos (una pintura alquídica azul o una polietilénica plateada) y posteriormente tratadas con un láser Nd: YAG trabajando o con una radiación infrarroja (1064 nm) o con una radiación ultravioleta (355 nm) con el objetivo de conocer qué combinación de parámetros (longitud de onda, fluencia y número de pulsos) fue la adecuada para extraer dichas pinturas satisfactoriamente, es decir conseguir la mayor extracción posible y el menor daño en los minerales componentes de esta caliza y consecuentemente, la menor afectación a la roca. En primer lugar, se detectaron los umbrales de daño de esta roca para las dos longitudes de onda (355 y 1064 nm). Para ello, las superficies tratadas se evaluaron empleando estereomicroscopía, espectrofotometría, medida de la rugosidad y microscopía electrónica.

Los umbrales de daño para esta roca se establecieron en  $0,4 \text{ J.cm}^{-2}$  para 355 nm y  $0,8 \text{ J.cm}^{-2}$  para 1064 nm. Fluencias mayores provocaron en las losetas sin pintura un borrado de los surcos característicos del corte de disco de estas muestras y un incremento de la rugosidad (Ra,  $\mu\text{m}$ ) debido a la rotura y extracción de granos de calcita.

La medida de la rugosidad (Ra,  $\mu\text{m}$ ) como técnica para evaluar la eficacia de la limpieza debe ser considerada con cautela, ya que los cambios en Ra pueden deberse tanto a restos de grafiti como a una sobrelimpieza.

La espectrofotometría permitió identificar diferentes grados de limpieza, pero hay que tener en cuenta que en  $\Delta E^*_{ab}$  pueden estar incluidos los cambios colorimétricos debido a los restos de grafiti sobre la superficie, pero también aquellos causados por la propia interacción del láser con la roca (modificación superficial, extracción de material, etc.). Los  $\Delta E^*_{ab}$  tienen que evaluarse considerando los resultados obtenidos por técnicas de microscopía y de medición de la rugosidad. Como recomendación práctica, a la hora de

emplear la espectrofotometría como técnica de evaluación del grado de limpieza de grafiti es recomendable conocer no sólo el cambio colorimétrico de las superficies inicialmente pintadas tras la aplicación de láser sino también dicho cambio para superficies sin pintar en las que también se aplicó el láser.

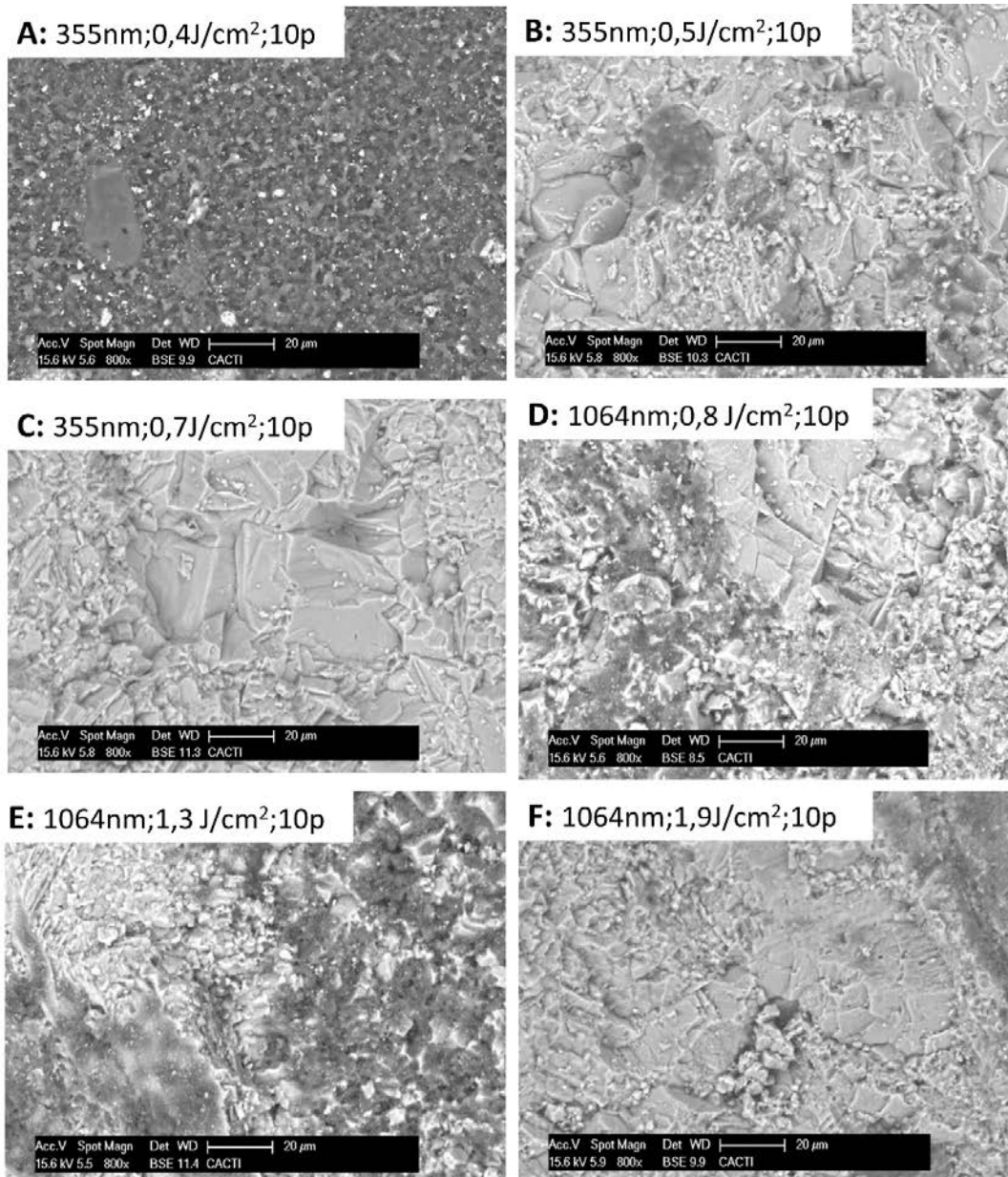


Figura 9. Micrografías realizadas con MEB de las superficies de *Lioz* con pintura azul tratadas con un Nd:YAG con diferentes condiciones (longitud de onda, fluencia y número de pulsos). A-C: Superficies sobre las que se aplicó la longitud de onda 355 nm (radiación ultravioleta). D-F: Superficies sobre las que se aplicó la longitud de onda 1064 nm (radiación infrarroja).

En términos generales se determinó que la eficacia de la limpieza depende principalmente de la composición de la pintura, esencialmente de la naturaleza del pigmento. Para la pintura azul, la radiación ultravioleta (a 355 nm) consiguió una limpieza satisfactoria con 0,5 J.cm<sup>-2</sup> y 10 pulsos y la radiación infrarroja (a 1064 nm) la consiguió con 1,3 J.cm<sup>-2</sup> y 25 pulsos. Por otro lado, en las superficies con pintura

plateada, a pesar de que no se consiguió la extracción total de la capa traslúcida rica en C, se identificaron los mejores niveles de eficacia con  $0,5 \text{ J.cm}^{-2}$  y 5 pulsos para 355 nm y  $0,9 \text{ J.cm}^{-2}$  y 5 pulsos para 1064 nm.

Como nueva línea de investigación para tratar de alcanzar una limpieza eficiente (maximizar la extracción de grafiti y reducir los efectos colaterales en la roca) se profundizará en la aplicación de otras longitudes de onda como el segundo (532 nm) y cuarto (266 nm) armónicos. Además, grafitis con otras composiciones serán sometidos a estudios científicos como el presente.

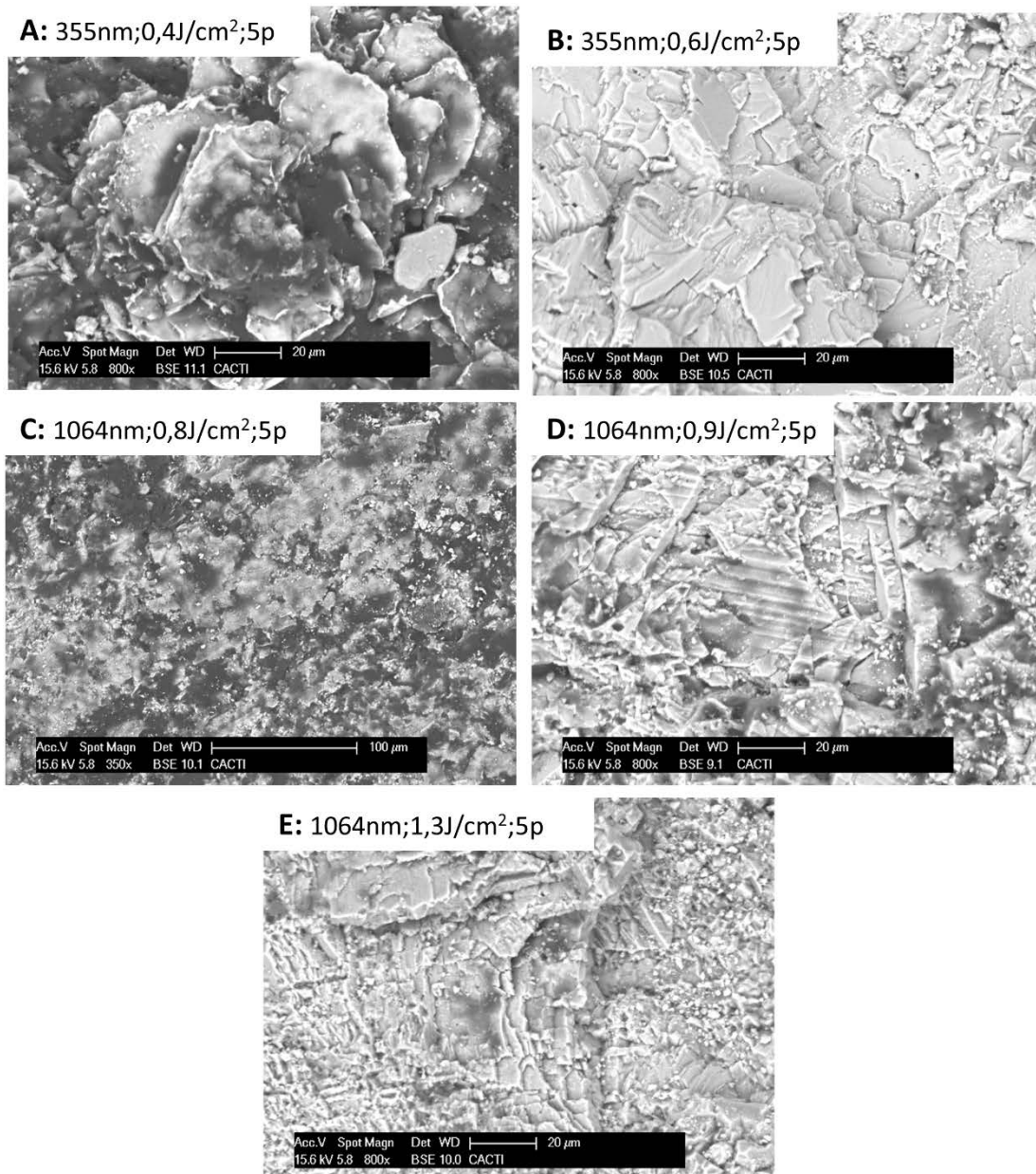


Figura 10. Micrografías realizadas con MEB de las superficies de *Lioz* con pintura plateada tratadas con un Nd:YAG con diferentes condiciones (longitud de onda, fluencia y número de pulsos). A-C: Superficies sobre las que se aplicó la longitud de onda 355 nm (radiación ultravioleta). D-F: Superficies sobre las que se aplicó la longitud de onda 1064 nm (radiación infrarroja).

## Agradecimientos

J.S. Pozo-Antonio agradece a la Universidad de Vigo su contrato como investigador distinguido.

## REFERENCIAS

- Abel, A. 1999. Pigments for paints. En: R. Lambourne, T.A. Strivens (Eds.), *Paints in Surface Coatings: Theory and Practice*, Woodhead Publishing, Cambridge.
- Asmus, J.F., Murphy, C.G., Munk, W.H. 1974. In: 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>.
- Atanassova, V. 2018. Laser cleaning of graffiti spray paints on marble, limestone and granite. En: Paradís, X. y Matthew, M. (eds.), *Graffiti: Vandalism, Street Art and Cultural Significance*, pp. 117–144. Nova Science Publishers Inc.
- Christie, R.M. 2001. *Colour chemistry*. RSC Publishing ISBN 0-85404-573-2. 215p.
- CIE0144 S–S/E:2007. *Colorimetry Part 4: CIE 1976 L\*a\*b\* Color Space*. CIE Central Bureau: Vienna, Austria, 2007. <https://cie.co.at/publications/colorimetry-part-4-cie-1976-lab-colour-space-0>
- Cooper, M.I., Emmony, D.C., Larson, J. 1995. Characterization of laser cleaning of limestone. *Opt. Laser Technol.* 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)
- Costela, A., García-Moreno, I., Gómez, C., Caballero, O., Sastre, R. 2003. Cleaning graffiti on urban buildings by use of second and third harmonic wavelength of a Nd:YAG laser: a comparative study. *Appl. Surf. Sci.* 207, 86–99. [http://dx.doi.org/10.1016/S0169-4332\(02\)01241-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0169-4332(02)01241-2)
- Daurelio, G. 2003. A Bronze Age pre-historic dolmen: laser cleaning techniques of paintings and graffiti (the Bisceglie Dolmen case study), *Lasers Conserv. Artworks LACONA V Proceedings*, Osnabrück, Germany, pp. 199–205. [https://doi.org/10.1007/3-540-27176-7\\_25](https://doi.org/10.1007/3-540-27176-7_25)
- Delgado Rodrigues, J., Costa, D., Mascalchi, M., Osticioli, I., Siano, S. 2017. Laser ablation of iron-rich black films from exposed granite surfaces. *Appl. Phys. A* 117, 365–370. <https://doi.org/10.1007/s00339-014-8470-8>
- Fotakis, C., Anglos, D., Zafiroopoulos, V., Georgiou, S., Tornari, V. 2006. *Lasers in the Preservation of Cultural Heritage: Principles and Applications*. Taylor & Francis, London. ISBN 9780367390051. 336 p.
- Gomes, V., Dionisio, A., Pozo-Antonio, J.S. 2017. Conservation strategies against graffiti vandalism on Cultural Heritage stones: Protective coatings and cleaning methods. *Prog. Org. Coat.* 113, 90–109. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2017.08.010>
- GRAFFITAGE, 2008. GRAFFITAGE: *Development of a new anti-graffiti system, based on traditional concepts, preventing damage of architectural heritage materials*. SSP (Policy Oriented Research) of the Sixth European Programme of the European Commission. FP6-2003-SSP 3–513718.
- GRAFFOLUTION, 2016. GRAFFOLUTION: *Awareness and Prevention Solutions against Graffiti Vandalism in Public Areas and Transport*. SSP (Policy Oriented Research) of the Seventh European Programme of the European Commission. FP7-SEC-2013-1.



- ICOMOS, 2008. *Illustrated Glossary on Stone Deterioration Patterns*. Monuments and Sites XVICOMOS-ICS.  
[https://www.icomos.org/publications/monuments\\_and\\_sites/15/pdf/Monuments\\_and\\_Sites\\_15\\_ISCS\\_Glossary\\_Stone.pdf](https://www.icomos.org/publications/monuments_and_sites/15/pdf/Monuments_and_Sites_15_ISCS_Glossary_Stone.pdf)
- López, A.J., Pozo-Antonio, J.S., Ramil, A., Rivas, T. 2018. Influence of the commercial finishes of ornamental granites on roughness, colour and reflectance. *Construction and Building Materials* 182 (2018) 530–540, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.06.144>
- Marakis, G., Pouli, P., Zafirooulos, V., Maravelaki-Kalaitzaki, P. 2003. Comparative study on the application of the 1<sup>st</sup> and the 3<sup>rd</sup> harmonic of a Q-switched Nd:YAG laser system to clean black encrustation on marble. *J. Cult. Herit.* 4, 83–91. [http://dx.doi.org/10.1016/S1296-2074\(02\)01208-6](http://dx.doi.org/10.1016/S1296-2074(02)01208-6)
- Marrion, A. 2004. *The Chemistry and Physics of Coatings*. Published by The Royal Society of Chemistry. ISBN 0-85404-656-9. 396p
- Miller, A.Z., Rogerio-Candelera, M.A., Dionísio, A., Macedo, M.F., Saiz-Jiménez, C. 2012. Evaluación de la influencia de la rugosidad superficial sobre la colonización epilítica de calizas mediante técnicas sin contacto. *Materiales de Construcción*, 62 (307), 411-424. <http://dx.doi.org/10.3989/mc.2012.64410>
- Mokrzycki, W.S. y Tatol, M. *Color difference deltaE—A survey*. *Mach. Graph. Vis.* 2011, 20, 383–411. [https://www.researchgate.net/publication/236023905\\_Color\\_difference\\_Delta\\_E\\_-\\_A\\_survey](https://www.researchgate.net/publication/236023905_Color_difference_Delta_E_-_A_survey)
- Montana Colors S.L. [www.montanacolors.com](http://www.montanacolors.com). Acceso: 20 de septiembre del 2019.
- Ortiz, P., Antúnez V., Ortiz R., Martín, J.M. Gómez, M.A. Hortal A.R., Martínez-Haya, B. 2013. Comparative study of pulsed laser cleaning applied to weathered marble surfaces, *Appl. Surf. Sci.* 283, 193–201, <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.06.081>.
- Pozo-Antonio, J.S. 2013. *Eficacia de métodos químicos, físicos y mecánicos en la limpieza de costras y grafitis en granito*. Tesis doctoral. Universidad de Vigo. <http://www.investigacion.biblioteca.uvigo.es/xmlui/handle/11093/108>
- Pozo-Antonio, J.S., Papanikolaou, A., Melessanaki, K., Rivas, T., Pouli, P. 2018. Laser-Assisted Removal of graffiti from granite: advantages of the simultaneous use of two wavelengths. *Coatings* 8, 124, <https://doi.org/10.3390/coatings8040124>
- Pozo-Antonio, J.S., Rivas, T., López, A.J., Fiorucci, M.P., Ramil, A. 2016. Effectiveness of granite cleaning procedures in cultural heritage: A review. *Sci. Total Environ.* 571, 1017–1028. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.07.090>
- Ricci, C., Gambino, F., Nervo, M., Piccirillo, A., Scarcella, A., Zenuchini, F., Ramil, A., Pozo-Antonio, J.S. 2020. 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>
- Rochas ornamentais portuguesas. <https://geoportal.ineg.pt/>. Acceso: 20 de septiembre 2019.
- Samolik, S., Walczak, M., Plotek, M., Sarzynski, A., Pluska, I., Marczak, J. 2015. Investigation into the removal of graffiti on mineral supports: Comparison of nano-second Nd:YAG laser cleaning with traditional mechanical and chemical methods. *Stud. Conserv.* 60, 58–64. <https://doi.org/10.1179/0039363015Z.000000000208>
- Sanmartín, P., Silva, B., Prieto, B. 2011. Effect of surface finish on roughness, color and gloss of ornamental granites. *J. Mater. Civ. Eng.* 23 (8) 1239–1248. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)MT.1943-5533.0000285](https://doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0000285)

- Sanmartín, P., Cappitelli, F., Mitchell, R. 2014. Current methods of graffiti removal: a review. *Construction and Building Materials* 71, 363–374. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.08.093>
- Silva Z.C.G. 2019. Lioz-A Royal Stone in Portugal and a Monumental Stone in Colonial Brazil. *Geoheritage* 11 (1) 165–175. <https://doi.org/10.1007/s12371-017-0267-7>
- Simonot, L., y Elias, M. 2003. Color change due to surface state modification. *Color Res. Appl.* 28, 45–49. <https://doi.org/10.1002/col.10113>
- UNE-EN 1936:2007. *Métodos de ensayo para piedra natural. Determinación de la densidad real y aparente y de la porosidad abierta y total.* UNE Normalización Española. <https://www.une.org/encuentra-tu-norma/busca-tu-norma/norma?c=N0038621>
- UNE-EN ISO 4287:1997. *Especificación geométrica de productos (GPS). Calidad superficial: Método del perfil. Términos, definiciones y parámetros del estado superficial.* UNE Normalización Española. <https://www.une.org/encuentra-tu-norma/busca-tu-norma/norma/?c=N0013484>
- Yonehara, M., Matsui, T., Kihara, K., Isono H., Kijima, A., Sugibayashi, T. 2004. Experimental relationship between surface roughness, glossiness and color of chromatic colored metals. *Mater. Trans.* 45, 1027–1032. <https://doi.org/10.2320/matertrans.45.1027>