

La resonància magnètica nuclear portàtil: una eina al servei del patrimoni cultural.

Mobile nuclear magnetic resonance: a tool at the service of cultural heritage.

Sonia Mironioux Dobrovolskaia / soniamirdob@gmail.com

Codi Orcid: 0009-0008-2664-4492

Graduada en conservació i restauració de béns culturals, especialitat de béns arqueològics per l'ESCRBCC.

Graduate in the Conservation and Restoration of Cultural Heritage, specialising in Archaeological Artefacts, from the ESCRBCC.

Revisió de la part teòrica: Noemi Proietti i Valeria di Tullio. Investigadores de l'ISPC, CNR, Roma, Itàlia.

Review of the theoretical part: *Noemi Proietti and Valeria di Tullio. Researchers at the Institute of Heritage Science (ISPC), National Research Council of Italy (CNR), Rome, Italy.*

Entre les tasques dels equips interdisciplinaris dedicats al patrimoni cultural historicoartístic existeixen moltes línies de recerca de caràcter científic: caracteritzar els factors d'alteració, determinar l'impacte de les intervencions que realitzen els conservadors-restauradors, etc. La labor d'aquests equips porta avenços dels quals es nodreix el nostre ofici i el fan prosperar. En aquest article es pretén introduir una tècnica analítica prou desconeguda des del punt de vista del patrimoni, però que té un potencial considerable per a futures recerques: la resonància magnètica nuclear mòbil.

Paraules clau: Anàlisi científica, resonància magnètica nuclear, MOUSE, patrimoni cultural, no invasiu.

The tasks of interdisciplinary teams working on historical and artistic cultural heritage include several lines of research of a scientific nature: characterising factors of alteration, determining the impact of interventions carried out by conservators-restorers, etc. The work of these teams leads to advances that strengthen our profession and allow it to prosper. This article aims to introduce an analytical technique that is not very well known from a heritage perspective but which has considerable potential for future research: mobile nuclear magnetic resonance.

Keywords: *Scientific analysis, nuclear magnetic resonance, MOUSE, cultural heritage, non-invasive.*



[PORTADA] RMN d'un
fresc mitjançant el
MOUSE (Fotografia:
Sonia Mironiouk)

INTRODUCCIÓ

El dispositiu de resonància magnètica, per definició, és un instrument amb el qual es pot determinar la posició dels àtoms i l'estructura electrònica dels materials. Per a això és necessari una radiació de radiofreqüència elevada i un camp magnètic.¹ Hi ha una gran varietat de maquinària de resonància magnètica, per exemple, l'equip d'ús mèdic diagnòstic, encara que es basi en el mateix principi físic, té una tecnologia per imatge el funcionament de la qual és diferent de la que manegen els biòlegs amb la finalitat de caracteritzar substàncies orgàniques. Un dels investigadors més reconeguts en el camp, Bernhard Blümich, juntament amb el seu equip, va desenvolupar als anys 90 del segle XX un sensor que va permetre la possibilitat que aquesta tecnologia fos mòbil, el qual es va batejar com NMR-MOUSE (*Mobile Universal Surface Explorer*).² Al principi va ser ideat per al camp de la geologia, però ràpidament diferents investigadors van veure el seu potencial en el camp del patrimoni cultural. Però abans d'explorar aquesta tecnologia i les seves característiques necessitem endinsar-nos en alguns aspectes bàsics de la resonància magnètica.

CONCEPTES PRELIMINARS³

PRINCIPIS BÀSICS DE LA RESSONÀNCIA MAGNÈTICA NUCLEAR (RMN)

1. Els nuclis dels àtoms es caracteritzen per tenir una càrrega; en estar en moviment desenvolupen un comportament magnètic intrínsec conegut com a espín.⁴ Sense endinsar-se en la química quàntica, podem resumir aquest fenomen de la manera

següent: al voltant dels nuclis atòmics existeix un camp magnètic constant que té una direcció.⁵

2. Els protons i els neutrons conformen el nucli atòmic. Cada partícula subatòmica té la meitat d'espín (1/2). Per a obtenir l'espín total d'un nucli es realitza un sumatori complex de cada espín subatòmic. L'operació és determinada pel nombre atòmic i el nombre màssic de l'àtom i, depenent de si els números són parells o senars, obtenim diferents resultats. La resonància magnètica només es pot realitzar quan l'expressió numèrica de l'espín nuclear total és diferent de 0. Així doncs, no es podrà realitzar una RMN a un isòtop de carboni 12 pel fet que no reaccionarà al camp magnètic; mentre que els isòtops com l'hidrogen 1 o el nitrogen 15, en tenir nombres atòmics senars, reaccionaran al camp magnètic permetent obtenir senyal en l'anàlisi. En el cas del NMR-MOUSE, l'isòtop amb el qual se sol treballar és el 1H, el protó, a causa de la seva abundància en la naturalesa.

3. Els protons giren de manera natural en direccions aleatòries. Si es col·loca la mostra en un camp magnètic extern generat per imants estàtics, la direcció dels espins nuclears s'alinea amb l'eix de la direcció del camp extern (B0). Al seu torn, l'alineació divideix les partícules subatòmiques en dos nivells energètics: les que segueixen el mateix sentit que B0 són paral·leles; les que van en sentit oposat a l'externa

¹ ENCLAVE DE CIENCIA. *Resonancia Magnética Nuclear*. [En línia]. <<https://enclavedeciencia.rae.es/resonancia%20magn%C3%A9tica%20nuclear>> [Consulta: 5 novembre 2023].

² BLÜMICH, B.; ANDERS, J. "When the MOUSE leaves the house". *Magnetic Resonance*. Vol. 2, (2021), núm. 1, p. 149-160. Disponible en línia a: <<https://doi.org/10.5194/mr-2-149-2021>> [Consulta: 17 desembre 2023].

³ Agraïeix a les investigadores Valeria Di Tullio i Noemi Proietti, de l'*Instituto di Scienze del Patrimonio Culturale, CNR di Roma* per les seves revisions i aportacions a l'apartat "Conceptes preliminars".

⁴ De l'anglès *to spin* (girar, rodar). HUNT, I. *University of Calgary: Nuclear Magnetic Resonance*. [En línia]. <<https://www.chem.ucalgary.ca/courses/350/Carey5th/Ch13/ch13-nmr-1.html#basics>> [Consulta: 3 novembre 2023].

⁵ LAURELLA, S.L. *Resonancia magnética nuclear: Una herramienta para la elucidación de estructuras moleculares*. Buenos Aires: Editorial de la Universidad Nacional de La Plata (EDULP), 2017. (Libros de cátedra). RMN, Fundamentos, p. 8-15. Disponible en línia a: <<https://doi.org/10.35537/10915/62803>> [Consulta: 3 novembre 2023].

seran antiparal·leles. Normalment, una mica menys de la meitat de la població de protons és antiparal·lela (associada a un nivell energètic superior), mentre que la resta és paral·lela (associada a un nivell energètic inferior).^[1]

Aquests dos nivells d'energia tenen una diferència d'energia ΔE , i com més fort sigui el camp magnètic estàtic, major serà la diferència d'energia entre els dos nivells. La ΔE és menor en comparació amb l'energia mitjana dels moviments tèrmics de les partícules, com a conseqüència, la magnetització neta és extremadament petita. Atès que la intensitat del senyal de RMN és proporcional a ΔE , l'aplicació d'un camp magnètic estàtic B_0 no és suficient per a observar el senyal de RMN.

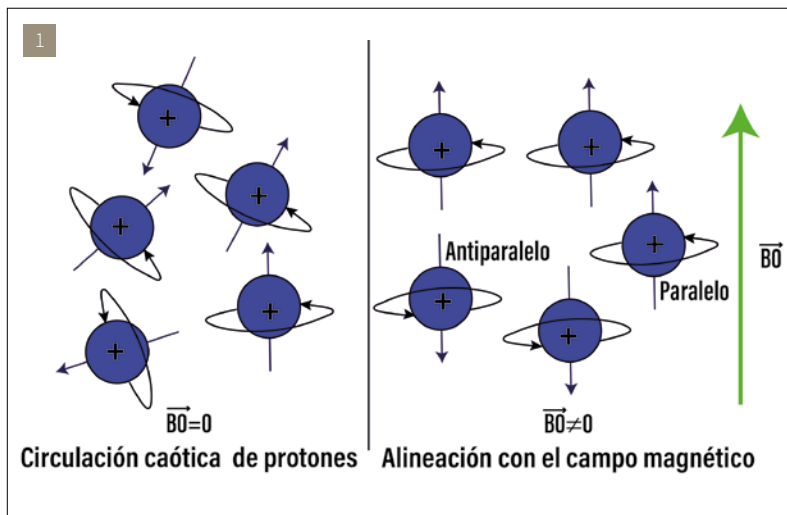
4. Per realitzar una anàlisi de RMN ha de produir-se la condició de resonància i el sistema d'espins nuclears ha de pertorbar-se, la qual cosa es produeix mitjançant l'aplicació d'una radiació electromagnètica: un pols de radiofreqüència (RF). Després d'un pols de RF s'inicia un moviment de precessió, que es produeix amb la freqüència de Larmor. Aquesta freqüència depèn de la constant giromagnètica característica del nucli i de la intensitat del camp magnètic extern aplicat. L'hidrogen ^1H té una freqüència de precessió significativament major que altres nuclis, és a dir, és

més sensible al camp magnètic i, per tant, s'obté una resolució més alta en l'anàlisi de RMN. Aquesta és una de les raons que determinen l'ús d'aquest isòtop per a l'anàlisi en el camp de patrimoni cultural.^[2]

El terme "resonància" es refereix al concepte clàssic del fenomen: les transicions entre els nivells d'energia només es produeixen quan la freqüència de la radiació electromagnètica coincideix amb la freqüència de Larmor. De fet, quan s'obté la condició de resonància, aquesta provoca grans oscil·lacions de l'angle de rotació dels espins. Quan canvia la rotació, també canvia l'energia del sistema d'espins.

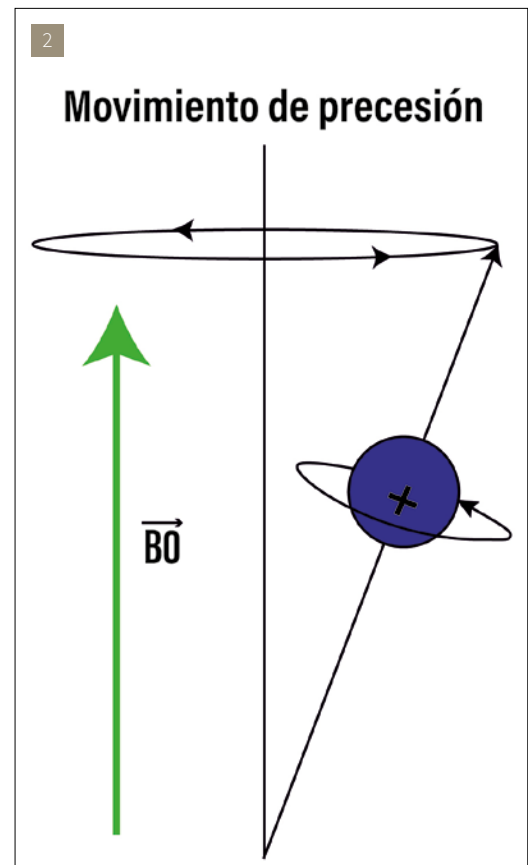
ELS FENÒMENS DE RELAXACIÓ

Amb el sensor MOUSE podem mesurar els fenòmens de relaxació que estan relacionats amb la forma en què el sistema d'espín torna a l'equilibri després d'una pertorbació de RF. Quan deixem d'estimular la mostra, les partícules tornen al seu estat energètic inicial emetent energia en forma de radiofreqüència que es capta. Com més gran és la quantitat d'energia, major és la quantitat de subpartícules d'hidrogen de la mostra que es pertorben.



[1] Alineació dels protons.

[2] Moviment de precessió (Imatges: Sonia Mironiouk a partir de <<https://biofisica-resonancia-magnetica.webnode.es/bases-fisicas/magnetismo>> [Consulta: 8 gener 2024]).



Una vegada es produeix el fenomen esmentat a dalt, el sistema s'analitza mitjançant la magnetització macroscòpica MO, descrita matemàticament per un vector que s'obté sumant tots els moments magnètics dels espins nuclears. La magnetització macroscòpica té dos components de relaxació:

- **Relaxació longitudinal (T1):** també coneguda com a relaxació espín-xarxa. Es deu a l'intercanvi d'energia entre els espins i la xarxa circumdant, que restableix l'equilibri tèrmic. A mesura que els espins tornen d'un estat d'alta energia a un estat de baixa energia, l'energia de RF s'allibera de nou en la xarxa circumdant. La velocitat de recuperació es caracteritza per la constant de temps específica T1.

- **Relaxació transversal (T2):** la relaxació transversal és el resultat del desfasament dels espins. Quan els espins es mouen junts, els seus camps magnètics interactuen, modificant lleugerament la seva velocitat de precessió. Aquestes interaccions són temporals i aleatòries, així doncs, la relaxació espín-espín provoca una pèrdua acumulativa de fase que dona lloc al decaïment de la magnetització transversal. El decaïment de la magnetització transversal es descriu mitjançant una corba exponencial caracteritzada per la constant de temps T2.⁶

ELS INSTRUMENTS DE RESSONÀNCIA MAGNÈTICA NUCLEAR

A grans trets, els instruments de RMN es divideixen en la RMN d'alta resolució i la de baixa resolució.

L'espectroscòpia d'alta resolució permet investigar l'estructura química de mostres líquides i sòlides, o bé, adquirir imatges de materials o del cos humà. En aquest cas s'usa un gran imant superconductor, el qual transporta electrons sense cap resistència. En això es basa un aparell de resonància magnètica homogènia de gran potència. En altres paraules, hi ha una zona on la força del camp magnètic és paral·lela i igual de forta en tota la zona.

En l'actualitat, els avanços d'aquesta tècnica consisteixen en el desenvolupament de microsondes i tecnologies que augmenten la sensibilitat dels nuclis rars, d'aquesta manera, la quantitat de mostra pot reduir-se a uns pocs mil·ligrams. Això converteix a la RMN en un mètode apropiat per a estudiar substàncies sòlides que només estan disponibles en quantitats minúscules. Aquest tipus de RMN pot utilitzar-se per a caracteritzar les mostres, però requereix imants molt potents que a més han d'emmagatzemar-se en unes condicions determinades,

la qual cosa la converteix en una solució no portàtil.⁷ Encara que dona molta informació, aquest tipus d'anàlisi requereix la presa de mostres i hi ha un altre inconvenient: el seu elevat preu. Tot i que es pot utilitzar en el patrimoni cultural, la tècnica que s'empra principalment és una RMN de baixa resolució.

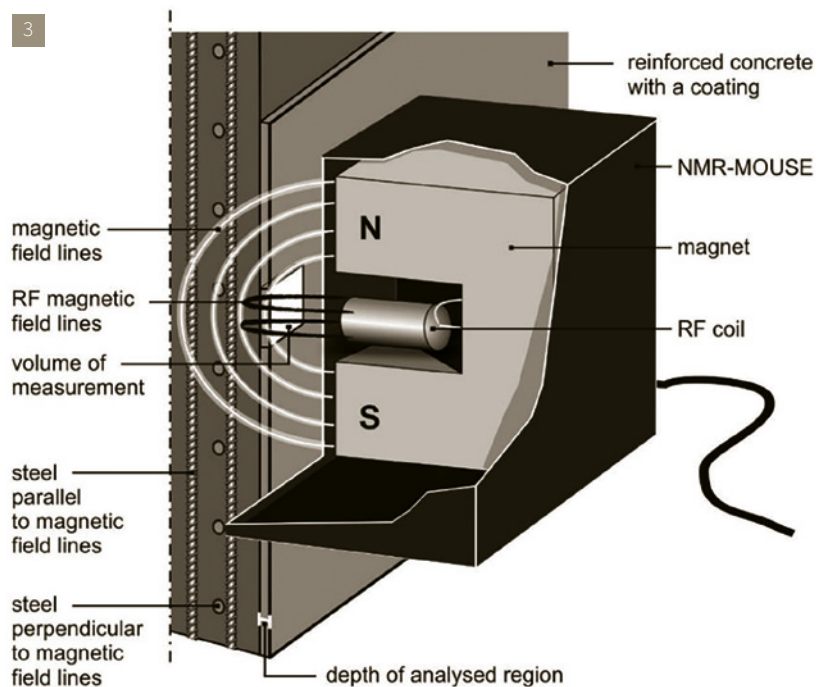
En la RMN de baixa resolució, per crear un camp magnètic unilateral no homogeni, s'empren sensors portàtils, els quals són aptes per als mesuraments in situ, l'imant simplement s'acosta a l'obra. Aquest tipus d'instrument es converteix en l'ídoni a l'hora d'analitzar el patrimoni cultural en ser una tècnica no destructiva i no invasiva. Blümich i els seus companys van desenvolupar el MOUSE a inicis dels anys 90 i, des de llavors, aquesta tecnologia s'ha estudiat i s'ha aplicat a diferents tipus de materials, com pintures, fusta, pedra, os i molts altres.⁸ ³

Mitjançant la resonància magnètica de baixa resolució es detecten heterogeneïtats que venen donades per senyals més intensos o febles, depenent de la quantitat de protons (directament proporcional) que dona pistes sobre diferents materials i el seu gruix. Amb aquest dispositiu no és possible obtenir informació que caracteritzi les molècules, no obstant això, es pot estudiar la densitat d'espín i els temps de relaxació. La densitat d'espín permet

⁶ IMAIOS. *Relaxation and its characteristics: T1 and T2 times*. [En línia]. <<https://www.imaios.com/es/e-mri/nmr/relaxation-times#:~:text=T2%20is%20tissue%2Dspecific%20and,are%20unrelated%20to%20field%20strength>> [Consulta: 2 gener 2024]

⁷ PROIETTI, N.; CAPITANI, D.; DI TULLIO, V. "Nuclear Magnetic Resonance, a Powerful Tool in Cultural Heritage". *Magnetochemistry*. Vol. 4 (2018), p. 204-205. Disponible en línia a: <<https://doi.org/10.3390/magnetochemistry4010011>> [Consulta: 18 desembre 2023].

⁸ EIDMANN, G. [et alt.]. "The NMR MOUSE, a Mobile Universal Surface Explorer". *Journal of Magnetic Resonance*. Vol. 122 (1996), núm. 1, p. 104-109. Disponible en línia a: <<https://doi.org/10.1006/jmra.1996.0185>> [Consulta: 21 desembre 2023].



[3] Estructura del MOUSE (imatge: Janette Orlowksy <www.doi.org/10.1515/ace-2015-0052> [Consulta: 17 desembre 2023]).

⁹ CAPITANI, D.; PROIETTI, N.; DI TULLIO, V. "Nuclear Magnetic Resonance to characterize and monitor Cultural Heritage". *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*. Vol. 64 (2012), p. 29-69. Disponible en línia a: <https://doi.org/10.1016/j.pnmrs.2011.11.001> [Consulta: 18 desembre 2023].

¹⁰ *Ibid.*

¹¹ BAIAS, M. "Mobile NMR: An essential tool for protecting our cultural heritage". *Magnetic Resonance in Chemistry*. Vol. 55 (2017), núm. 1, p. 33-37. Disponible en línia a: <https://doi.org/10.1002/mrc.4544> [Consulta: 11 gener 2024].

¹² IZZO, F.C. [et al.]. "A Critical Review on the Analysis of Metal Soaps in Oil Paintings". *ChemistryOpen*. Vol. 10 (2021), núm. 9, p. 904-921. Disponible en línia a: <https://doi.org/10.1002/open.202100166> [Consulta: 3 gener 2024].

conèixer el nombre de nuclis d'hidrogen dins del volum sensible, mentre que els temps de relaxació (longitudinal i transversal) poden utilitzar-se per a obtenir la mobilitat molecular dins de la mostra.⁹

AVANTATGES DE LA COMBINACIÓ DE LA RESTAURACIÓ I LA RESSONÀNCIA MAGNÈTICA NUCLEAR PORTÀTIL

El caràcter no invasiu i no destructiu de la resonància magnètica mòbil compleix amb els criteris més importants de la conservació del patrimoni. Aquesta tècnica interessa al conservador-restaurador per moltes raons:¹⁰

- En ser mòbil es poden obtenir dades in situ, amb el que s'augmenta l'eficàcia d'anàlisi. Es pot monitorar una peça abans, durant i després de la intervenció. És un instrument que resultaria molt útil per a la conservació preventiva d'obres mòbils, però també per a emplaçaments per a la detecció d'humitat en parets i pintures murals històriques.

- Seguiment de l'efectivitat i interacció dels mètodes de restauració, com la informació detallada sobre la mobilitat de les molècules d'aigua, la xarxa de gel i la matriu porosa o la profunditat a la qual accedeix un consolidant. Aquestes dades ens permeten ser més crítics sobre els mètodes de neteja i consolidació.

- Ofereix informació sobre l'estratigrafia de l'obra sense invasió, encara que, ara com ara, només es podria estudiar la profunditat dels primers 10 mil·límetres de l'obra.

- El seu baix cost, comparat amb la resonància magnètica nuclear d'alta resolució, és un avantatge important. També el mateix instrument és relativament barat en comparació a altres instruments espectroscòpics, com un SEM equipat, encara que aquí més que el preu, s'hauria de comparar la resolució i la informació que aporta. L'únic factor que cal tenir en compte és que és necessària la supervisió d'un tècnic o científic especialitzat, ja que, encara que la interfície sigui simple, el coneixement necessari per a ajustar els paràmetres per a cada cas és d'alt nivell.

- Amb l'ajuda d'aquest instrument s'han pogut recaptar dades de diferents suports artístics. Mitjançant l'anàlisi completa del paper històric i els pergamins es pot avaluar l'estat de l'aigua i el col·lagen presents en la composició del paper. Aquestes dades ens acosten la comprensió de l'efecte que les diferents condicions d'emmagatzematge tenen sobre l'estat

del paper; a partir d'aquest punt s'optaria per un pla de conservació preventiva que fos òptim. Altres casos inclouen instruments musicals, frescos antics, pintures de diferents èpoques, ossos i mòmies.¹¹ La varietat de suports analitzable implica una gran utilitat per als conservadors-restauradors de diferents especialitats.

En un món ideal, es crearia una simbiosi entre els investigadors de RMN mòbil i els conservadors-restauradors per desenvolupar aplicacions, estudis i millores de l'instrument. A continuació, s'ha decidit incloure un petit resum de tres estudis que s'han pogut dur a terme amb el NMR-MOUSE i que mostren els resultats d'aquest instrument i les seves aportacions.

ALGUNS CASOS D'ESTUDI

EL CAS DE LA SAPONIFICACIÓ DE PIGMENTS METÀL·LICS

Des de fa dues dècades l'estudi dels sabons metàl·lics presents en els olis ha unit a conservadors i científics en una missió comuna d'identificació i caracterització d'aquest fenomen. Aquesta degradació es manifesta en alteracions visibles com a descamació, augment de la transparència i la formació de protuberàncies, cràters i crostes superficials. Les recerques van començar durant una campanya de restauració en els anys 90, quan es va notificar la presència de quantiosos cràters de diàmetre petit en l'obra de Rembrandt *La lliçó d'anatomia del Dr. Nicolaes Tulp*. A partir d'allí, es van estudiar obres d'artistes de renom i es va concloure que els carboxilats metàl·lics, és a dir, sabons metàl·lics, eren presents en les obres de Van Gogh, Pollock i Picasso, entre molts d'altres. El cas és bastant greu pel fet que no sols afecta a les obres en llenç, sinó també s'afegien a aquesta llista obres en bronze, fusta, paper, os i vidre.⁴

Aquesta degradació es deu a la saponificació d'àcids grassos saturats, presents en l'aglutinant, que reaccionen amb els ions metàl·lics pesats dels pigments, assecants o altres additius per a resultar en carboxilats metàl·lics. És un procés que es veu afectat per aspectes intrínsecs com l'ús de pigments que contenen zinc o plom, però també es veu accelerat per la humitat, la temperatura i fins i tot per alguns tractaments de conservació-restauració.¹²

Les tècniques analítiques utilitzades per identificar la presència d'aquestes sals carboxiliques metàl·liques van des de l'ús de la microscòpia òptica, microscòpia electrònica, FTIR, espectroscòpia Raman, difracció de raigs X, cromatografia de gasos, SIMS i resonància magnètica nuclear. Recents avanços revelen que la presència dels carboxilats no implica que sempre tinguin un efecte



[4] *La classe d'anatomia del Dr. Tulp* per Rembrandt, localització dels sabons metàl·lics (Imatges: <<https://valentinewalsh.co.uk/lead-soap-phenomenon/>> [Consulta: 14 gener 2024]).

negatiu, causant una alteració visible. Hi ha estudis que demostren que els sabons metàl·lics es comporten com a estabilitzadors en les xarxes polimèriques, ja que actuen com a punts d'ancoratge per als àcids carboxílics durant el procés d'assecat, reduint l'inflament de la capa pictòrica.

Des de l'any 2014, els estudis de resonància magnètica nuclear, tant espectroscòpia d'alta resolució com l'ús del MOUSE, han aportat dades significatives. S'ha pogut proveir informació química (caracterització), estructural i dinàmica dels elements involucrats i els efectes que aporta l'ambient (humitat i temperatura). Concretament, amb el MOUSE es va estudiar el comportament de l'aigua i els dissolvents en contacte amb obres que contenien sabons metàl·lics, mitjançant l'estudi de la difusió dels líquids en la matriu de la pintura. La intenció era l'avaluació dels possibles tractaments de restauració i la seva interacció posterior amb una obra d'aquestes característiques. Els assajos es van realitzar amb un llenç pintat amb blanc de plom envellit, on es va col·locar damunt un paper de filtre impregnat amb aigua. Es va deixar actuar una setmana i es van analitzar les dades d'abans, durant i després, quan l'aigua s'havia evaporat. Es va evidenciar la dinàmica de l'aigua i es va confirmar la presència de molècules d'aigua en la matriu del llenç després de l'evaporació, que en un suposat cas podrien afavorir la reacció i formar carboxilats metàl·lics.¹³

LA DETECCIÓ D'HUMITAT EN PARETS I FRESCOS HISTÒRICS

Quan es fa referència al patrimoni, l'aigua és un dels factors que més alteracions provoca i el patrimoni arquitectònic és un dels més castigats. En general, molts processos de degradació com la lixiviació, migració, acumulació, precipitació i colonització biològica són causats per la presència d'humitat. L'ascens capil·lar de l'aigua i la precipitació acumulada són algunes de les principals causes de la humitat que, al seu torn, també es veu afectada pels canvis estacionals i les condicions ambientals.

Encara que és una alteració important, actualment manquen mètodes de mesurament d'humitat eficaços. Les proves gravimètriques, termografia infraroja (TIR) i conductivitat elèctrica són els mètodes principals que existeixen per al mesurament d'humitat; no obstant això, aquests mètodes tenen alguns inconvenients: les proves gravimètriques requereixen mostreig, la TIR no permet quantificar el contingut d'humitat i la conductivitat pot veure's afectada per la presència de sals.

El MOUSE podria arribar a ser la resposta a aquest dilema, ja que no requereix mostreig i, a més, ofereix la possibilitat de realitzar el mesurament in situ i així monitorar una zona. S'han pogut realitzar *mappings* de la quantitat d'humitat i de la seva distribució gràcies als sensors MOUSE; aquest és el cas d'estudi d'un fresc del segle XV

¹³ CATALANO, J. [et al.].

"Review of the use of NMR spectroscopy to investigate structure, reactivity, and dynamics of lead soap formation in paintings". *Magnetic Resonance Chemistry*. Vol. 58 (2020), núm. 9, p. 798-811. Disponible en línia a: <<https://doi.org/10.1002/mrc.5025>> [Consulta: 7 gener 2024].

¹⁴ CAPITANI, D.; PROIETTI, N.; DI TULLIO, V. "Nuclear Magnetic Resonance ...", p. 208-211.

¹⁵ CAPITANI, D.; PROIETTI, N.; DI TULLIO, V. "Applications of Nuclear Magnetic Resonance Sensors to Cultural Heritage." *Sensors*. Vol. 14, (2014), número especial, p. 6977-6997. Disponible en línia a: <<https://doi.org/10.3390/s140406977>> [Consulta: 7 gener 2024].

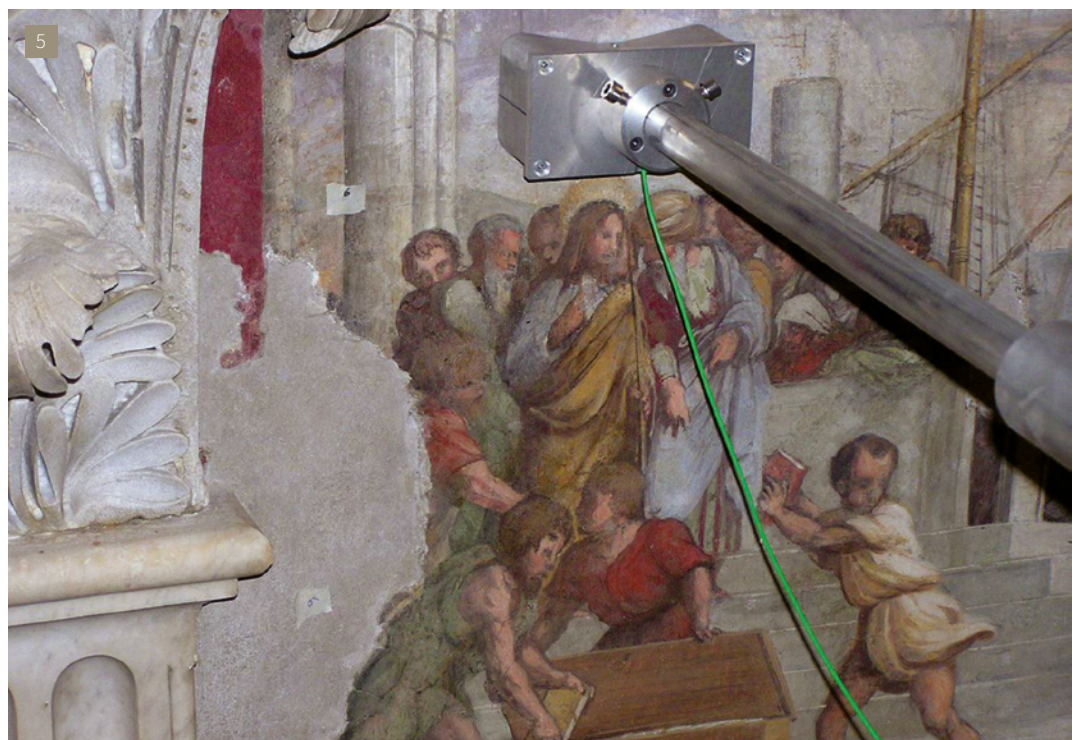
d'una església de Roma (*Nostra Signora del Sacre Cuore*). Es van realitzar proves en la paret de tova per a quantificar l'afecció provocada per la humitat capil·lar. Per a això, es va configurar un sistema amb 21 punts de mesurament de dues zones: A i B. Cada punt de prova ocupava una àrea de $2 \times 5 \text{ cm}^2$ corresponent a la superfície de la sonda. Es van obtenir les dades de la relaxació de T2 i, amb això, es va poder localitzar la població de protons d'hidrogen i es va analitzar la matriu pètria, determinant la seva porositat. Les distribucions mostraven la presència d'aigua confinada en porus de diferents grandàries. Els temps de relaxació d'un fluid confinat en una estructura porosa estan estrictament relacionats amb la seva geometria, ja que l'aigua confinada en porus petits es relaxa més ràpidament que l'aigua confinada en porus grans. Es van observar fins a quatre pics que indiquen la naturalesa heterogènia de la tova amb aigua confinada en porus de diferent grandària.¹⁴ ⁵

L'ESTRATIGRAFIA D'OBRES PICTÒRIQUES

Un dels usos que cal destacar és la possibilitat de realitzar una estratigrafia d'una obra sense haver de treure una mostra. Amb el MOUSE es pot arribar a la profunditat màxima d'un centímetre, per la qual cosa en alguns casos no és de gran ajuda, però les obres en fusta o llenç són els candidats perfectes per a això. La pràctica comuna per a obtenir una estratigrafia amb les mesures de cada capa sol ser prendre una mostra, embotir-la en

resina, polir-la i visualitzar-la amb un microscopi òptic. El MOUSE pot aplicar-se in situ per revelar les diferents capes d'una pintura de forma totalment no invasiva. L'estratigrafia s'obté mitjançant el senyal 1H-NMR, en funció de la profunditat explorada. La intensitat del senyal indica el contingut d'hidrogen, la qual, al seu torn, permet diferenciar una capa d'una altra. El sensor es col·loca sobre un elevador que permet desplaçar el camp magnètic dins de la pintura amb passos micromètrics. Dit d'una altra manera, seria com si es tallés un pa en llesques i es mirés la massa en cada llesca.¹⁵ ⁶

La primera estratigrafia per RMN va ser publicada per F. Presciutti [et al.]. En aquest estudi, realitzat l'any 2008, es va revelar l'eficàcia d'aquest mètode comparant les dades obtingudes amb una estratigrafia tradicional, observada mitjançant el MO i SEM (secció transversal), i les dades adquirides per RMN. La precisió del mètode es va provar amb dos models de pintura de cavallet preparats prèviament en la Universitat de Perusa. Seguint la tècnica tradicional, es va preparar una taula recoberta amb una imprimació a base de guix i cola animal i, finalment, es va recobrir amb una capa de pintura que contenia dos pigments diferents: una amb verdet i l'altra amb blau cobalt. Les seccions de RMN van revelar l'estructura estratigràfica de les pintures, ja que està formada per materials amb propietats molt diferents. Es van realitzar 10 mesuraments en cada taula amb sengles mètodes



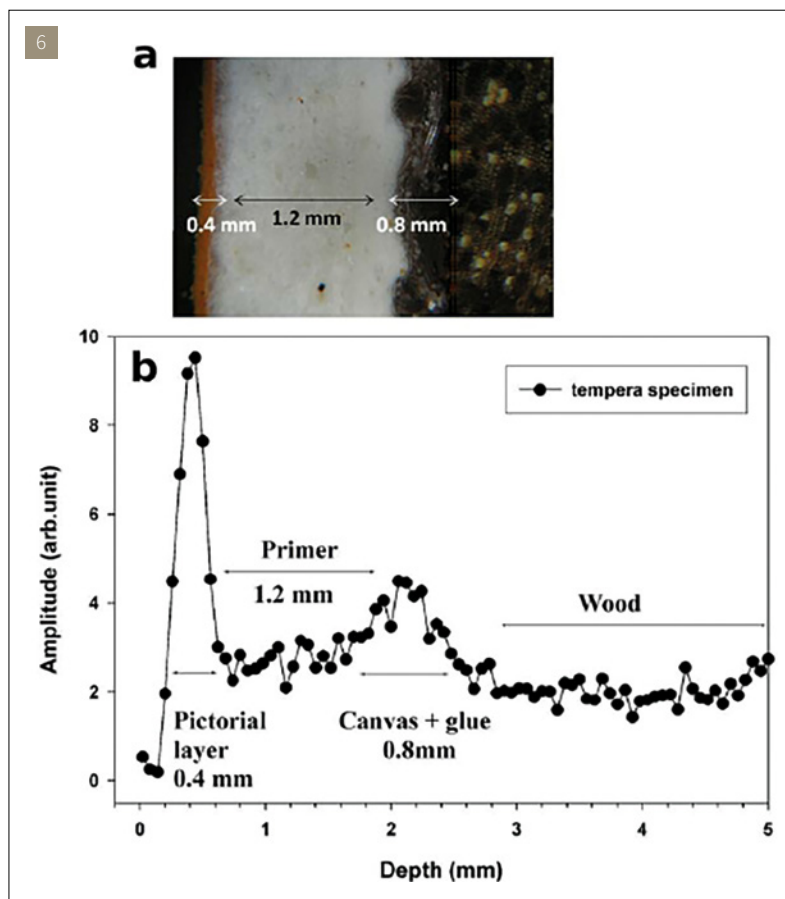
[5] El sensor MOUSE adquirint dades d'un fresc (Fotografia: <<https://www.mdpi.com/2312-7481/4/1/11>> [Consulta: 14 gener 2024]).

per a poder comparar les desviacions estàndard de cada mètode i el seu rang d'error. Els resultats van ser els següents: amb la RMN, per al primer panell, es va obtenir el resultat de $210 \pm 20 \mu\text{m}$ mentre que amb el SEM $200 \pm 12 \mu\text{m}$; per a la segona taula es van obtenir els resultats de $130 \pm 10 \mu\text{m}$ amb el SEM i $140 \pm 20 \mu\text{m}$ amb RMN. Tots dos resultats semblen tenir una certa coherència, de la qual cosa l'equip d'investigadors va concloure que es poden observar les capes d'una pintura mitjançant aquesta tecnologia. L'únic inconvenient seria que no s'obté informació química sobre la composició, no obstant això, pot mostrar les zones d'interès per a un mostreig posterior si fos necessari.¹⁶

UNA EXPERIÈNCIA PERSONAL: EL PROJECTE DE COL·LABORACIÓ ENTRE L'ISPC, L'ACADÈMIA DI BRERA I L'ESCRBCC

L'any 2023, gràcies al programa Erasmus+, vaig poder tenir l'oportunitat d'unir-me al grup de ISPC de Roma i, durant tres mesos, vaig formar part de l'equip involucrat en un projecte de recerca, en el qual vaig poder observar de prop el funcionament del MOUSE.

Recentment el CNR, el *Consiglio Nazionale di Ricerca*, concretament l'ISPC, *Istituto di Scienze di Patrimonio Culturale* (Milà), va participar en un treball de fi de grau d'una estudiant de l'*Accademia di Brera* (Milà). En aquest projecte, l'estudiant Eleonora Panzieri juntament amb el seu professor, l'investigador Antonio Sansonetti, van fer un estudi de l'absorció d'aigua en tres pedres de porositats molt diferenciades. Aquest tipus de recerca és rellevant atès que una part important del patrimoni està vinculat als materials petris. L'estudi del suport determina les accions que es faran per a una conservació òptima. El projecte tenia com a objectiu evidenciar la quantitat d'aigua que absorbeix un mitjà porós a partir de diferents tractaments aplicats: sepiolita, polpa de paper i gel d'agar (CTS® i Bresciani®). Aquests es van aplicar en estat pur, barrejats i en diferents concentracions. Per a això es van triar tres tipus de pedra: *Pietra di Noto* amb una porositat del 36,2%, *Arenaria di Manciano* amb un 10,7% i finalment *Calcere Nero della Bergamasca* amb 0,5%. [7] - [9]



[6] Estratigrafia amb RMN (imatge i gràfic: https://www.researchgate.net/figure/a-Image-across-the-painting-layers-obtained-with-an-optical-microscope-on-a-cross_fig4_261800869) [Consulta: 14 gener 2024].

¹⁶ PRESCIUTTI, F. [et al.]. "Noninvasive nuclear magnetic resonance profiling of painting layers". *Applied Physics Letters*. Vol. 93 (2008), núm. 3, p. 033505 (1-3). Disponible en línia a: <https://doi.org/10.1063/1.2963026> [Consulta: 9 gener 2024].

[7] *Nero della Bergamasca*.

[8] *Arenaria di Manciano*.

[9] *Pietra di Noto* (Fotografies: Eleonora Panzieri).



¹⁷ PANZERI, E. *Valutazione del rilascio di acqua all'interno di materiali lapidei a differente porosità da parte di sistemi pulenti ad impacco*. Director: Antonio Sansonetti. Tesi de fi de grau inèdita. Milano: Accademia di Brera, Corso di Restauro con indirizzo PFP1: Materiali Lapidari e Derivati, 2018.

El procediment incloïa una pesada abans i després de l'aplicació de l'apòsit, la qual cosa es coneix com a pesada gravimètrica. Mitjançant la diferència entre els valors finals i els inicials, s'obtenia la quantitat d'aigua absorbida. El procediment es va realitzar seguint la norma italiana: "UNI 10859: Beni Culturali. Materiali lapidei naturali ed artificiali: determinazione dell'assorbimento d'acqua per capillarità", el document estipula que la mostra de pedra ha de mesurar 5 x 5 x 2 cm i l'apòsit és de la mateixa superfície amb un centímetre d'altura.

Els resultats van mostrar que l'absorció d'aigua amb sepiolita i polpa de paper era 3-4 vegades major que amb gels d'agar. Es va observar que entre les dues marques dels gels d'agar hi havia una diferència notable, però sense cap tendència clara. També es va observar una correlació entre el percentatge de porositat i la quantitat d'aigua absorbida. Això significa que les pedres *Nero*, a l'ésser les menys poroses, van absorbir molta menys aigua que les pedres *Noto*.

Una vegada obtingudes les dades, es va decidir realitzar un assaig amb la sonda SUSI per comparar metodologies. Es tracta d'una sonda de contacte, desenvolupada per l'equip de l'ISPC de Milà, que mesura el contingut d'humitat (MC, *Moisture Content*) i l'índex de salinitat (SI, *Salinity Index*) de la mostra. Funciona amb microones que, mitjançant la diferència entre les constants dielèctriques de l'aigua i del material petri, rep el senyal d'humitat. Les dades de MC mesurades per SUSI són més elevades que les de les pesades gravimètriques, la qual cosa podria deure's a un problema de calibratge de l'instrument, que s'està resolent actualment.¹⁷

L'ISPC de Milà va llançar la proposta a l'equip de l'ISPC de Roma, donada la seva especialització en anàlisi in situ: es va projectar la possibilitat de prosseguir amb aquest estudi utilitzant l'equip MOUSE. En aquest moment, em van incloure en el projecte com a part del programa d'Erasmus+ de pràctiques. L'objectiu d'aquest segon estudi era comparar les dades obtingudes per la pesada gravimètrica, la Sonda SUSI i les dades de la RMN.

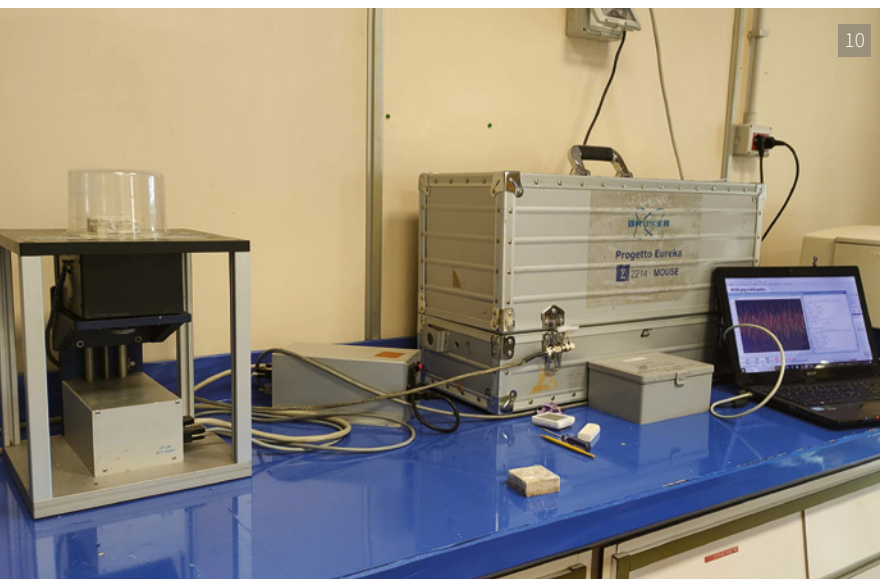
Les investigadores Valeria di Tullio i Noemi Proietti van formular els paràmetres inicials bàsics per a totes les mostres. En total, es comptava amb dues mostres de cada tipus de pedra i es va plantejar l'estudi amb tres apòsits: sepiolita, Agarart de CTS® i Agar de Bresciani®. Per a veure la tendència de la distribució de l'aigua, es va triar la sepiolita, atès que allibera més aigua que els gels. Per a comparar les metodologies, es va repetir l'estudi mitjançant la pesada gravimètrica simultàniament amb les RMN portàtils, amb la finalitat d'assegurar que les condicions generals eren similars.¹⁰

Previ a l'estudi, es van preparar les mostres. El primer pas és l'assecat de les mostres per assegurar-se que l'aigua que poguessin tenir dins de la matriu (a causa de l'ambient i al transport de les mostres) s'evapori perquè aquest factor no interfereixi amb les dades posteriors: les pedres es van col·locar en l'estufa del laboratori durant una setmana a 60 °C. Per comprovar la pèrdua d'aigua es van pesar totes amb una balança analítica. Tot seguit, es van col·locar les mostres en l'assecador perquè la recuperació de temperatura ambient no es veiés afectada per la humitat del laboratori.

La metodologia proposada a l'inici consistia en la realització del cicle complet en 6 temps (5, 15, 30, 60 i 90 minuts de contacte apòsit-pedra) i la presa de resonàncies magnètiques després de cada aplicació, el mateix dia, sempre amb el mateix apòsit. Es va intentar realitzar aquest cicle d'assajos diverses vegades amb diferents mostres, però els resultats obtinguts amb les pesades van mostrar que, durant la RMN, que requeria uns 40 minuts, es perdia part de la poca aigua absorbida pel material petri. A més, aquesta aigua no es recuperava, així doncs, no es partia amb la mateixa condició inicial i les dades no es podrien comparar amb el primer estudi.

La metodologia que finalment va resultar més adequada va ser fer una aplicació al dia, és a dir, cada dia s'aplicava un apòsit per mostra pètria. Els apòsits no es reutilitzaven, una vegada acabada l'adquisició de dades, es col·locaven les mostres en l'estufa de laboratori fins a l'endemà, quan es tornarien a col·locar un temps en l'assecadora. D'aquesta

[10] El MOUSE en funcionament (Fotografia: Sonia Mironiouk).



10

manera s'evitava l'error de l'evaporació de l'aigua durant el mesurament. Cal afegir que una vegada es retirava l'apòsit per a la RMN, s'emboïcava la pedra en film plàstic per reduir al màxim l'evaporació d'aigua. Aquest pas és crític, sobretot en el cas de la pedra de *Nero della Bergamasca*, pel fet que l'aigua absorbida era tan poca que, durant l'anàlisi, perdria gairebé tota l'aigua ràpidament. ^[11]

Els paràmetres que es van decidir establir a l'inici per a tots els espècimens, al final van haver de ser adaptats per a cada cas. Per a la *Pietra di Noto* i la *Arenaria di Manciano*, es va decidir obtenir dades amb un màxim de 5 mm de profunditat i amb una distància de 200 µm cada *step*. Això implica que cada 200 µm es realitzaven 128 escanejos i, així, fins a arribar als 5 mm, d'aquesta manera, s'obté un gràfic profunditat/intensitat de senyal de la mostra. A causa de l'evaporació de l'aigua, es va optar per recollir les dades de la superfície primer. En aquest cas, la resonància magnètica es realitzava en 40 minuts per mostra. A part, estava la pedra *Nero della Bergamasca*, amb una porositat molt baixa; l'absorció oscil·lava entre 0,01 i 0,04 g d'aigua, es va decidir adquirir dades només dels primers 2 mm de la mostra i amb un *step* de 100 µm, incrementant la resolució per a aquest cas. Amb aquests paràmetres les RMN es realitzaven en 30 minuts. Entre les diferents mostres i els temps de contacte, es treballava a un ritme de 6 RMN per dia.

Les dades recopilades de la pesada gravimètrica, abans del contacte i després, i els de la pesada d'abans i després de la RMN (per anar controlant els nivells d'evaporació d'aigua) es van processar amb Excel® en uns gràfics lineals per observar les diferents tendències. Amb les dades de la RMN portàtil s'han realitzat gràfics amb Sigma Plot® que creuaven les dades de la profunditat de la pedra i intensitat del senyal que, al seu torn, mostren l'evolució en el temps.

L'estudi encara està en la fase d'anàlisi de dades: s'estan integrant els gràfics i calculant els errors estàndards de la metodologia efectuada per a l'avaluació del nivell de reproductibilitat. A data d'avui no es pot concloure l'exactitud de l'instrument equipat amb el sensor MOUSE en comparació amb el mètode de pesada gravimètrica. No obstant això, ja que es compta amb els resultats que mostren la distribució de l'aigua dins de la matriu pètria, s'ofereix la possibilitat de presentar, a continuació, uns gràfics com un exemple de visualització de proves.

Arenaria di Manciano

El *Manciano* és bastant porós i, a causa d'això, té un coeficient d'absorció bastant alt. També es veu que hi ha molt de soroll en aquests gràfics de RMN, que està absent

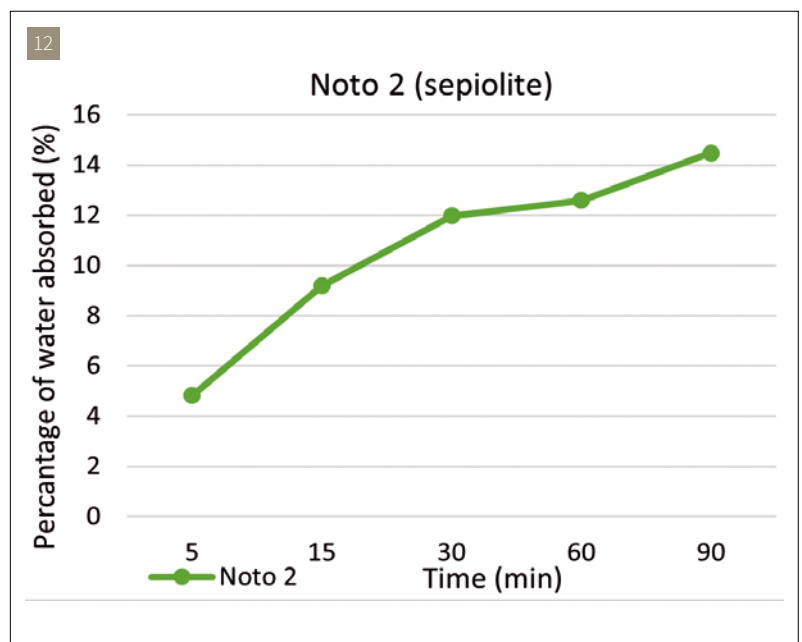


en els gràfics de RMN de *Noto* i *Nero*. Probablement, dins dels components de la pedra ha d'haver-hi alguna impuresa paramagnètica, com per exemple ferro. ^[12]

El gràfic de la pesada gravimètrica, realitzat amb l'apòsit de sepiolita, mostra una tendència d'alliberament d'aigua més lenta en comparació a la pedra de *Noto*. En els tres gràfics de RMN (tres tipus d'apòsits), es veu una tendència que es repeteix: una saturació en les primeres capes prop de la superfície i, després, una distribució interna gradual en la profunditat. La pedra està encara seca després de 30 minuts de contacte amb l'apòsit d'agar, el que demostra una absorció lenta que s'observava en els gràfics gravimètrics. En aquest cas l'aigua absorbida amb agar CTS® i Bresciani® és similar. ^[13]

[11] Aplicació de gel agar en la pedra *Manciano* (Fotografia: Sonia Mironiouk).

[12] Gràfic de la pesada gravimètrica de *Manciano* aplicant sepiolita (imatge: Sonia Mironiouk).



Nero della Bergamasca

La pedra Nero és molt particular a causa de la seva baixa porositat. En aquest tipus de pedra la RMN es va ajustar per veure només els primers 2 mm. A part d'això, s'augmenten el nombre de passos i la resolució de les exploracions, no obstant això, aquestes mesures no van bastar. En els gràfics de RMN, només hi ha senyal en els primers 0,5 mm. Aquesta és la clau, hi ha una absorció d'aigua molt baixa que, amb l'instrument utilitzat, es mostra prop del límit de sensibilitat. Amb aquest tipus de sensor, només és possible detectar l'aigua superficial. En aquest cas, no es pot avaluar si el temps juga un paper en la distribució a causa de la impossibilitat d'adquirir dades precises. Aquest tipus de resultat, encara que no respon als objectius, indica que en aquesta mena de pedra amb aquesta porositat es poden adquirir dades, però només en la superfície. ¹⁴

[13] Gràfic de RMN de Manciano amb sepiolita en contacte.

[14] Gràfic de RMN de Nero amb l'aplicació de sepiolita (Imatges: Sonia Mironiouk).

CONCLUSIÓ

La RMN portàtil de baixa resolució és una tècnica molt útil per al patrimoni cultural. Presenta uns avantatges clars, com l'anàlisi no invasiva i no destructiva, que, en aquest cas, s'adapta a aquest projecte. El mètode tradicional, la pesada gravimètrica del contingut d'aigua, només ofereix la quantitat d'aigua dins de la pedra i, en un cas real, és difícil obtenir informació significativa sense prendre

mostres. La RMN pot resoldre el problema del mostreig perquè funciona amb un camp magnètic no homogeni i indica la distribució dels nuclis d'hidrogen dins de la pedra. Així, quan s'adquireixen dades amb RMN mitjançant relaxometria, es pot obtenir un gràfic amb la distribució en l'espai i en el temps, és a dir, s'obté informació sobre la dinàmica de l'aigua a l'interior de la mostra.

Les dades adquirides poden ser útils si els càlculs que segueixen a aquests mesuraments confirmen que aconseguen una desviació d'error baixa. En el cas de la RMN, és d'esperar que hi hagi cert error perquè no es van controlar les condicions ambientals (humitat i temperatura). No obstant això, els resultats mostren que la porositat és la protagonista en els experiments d'absorció d'aigua, encara que és principalment la variant de pedra la que determina com es distribueix l'aigua. És interessant assenyalar que podria haver-hi una relació entre el tipus de porus presents en la pedra i l'absorció d'aigua. La forma en què el Manciano absorbeix l'aigua, amb una certa saturació en les primeres capes i que després es distribueix gradualment, pot estar relacionada amb aquest fenomen. No obstant això, no es pot afirmar que aquestes hipòtesis siguin correctes fins que no es realitzin els càlculs pertinents.

