



NMR single-sided per la caratterizzazione, diagnostica e monitoraggio di Beni Culturali.

C. Casieri, C. Terenzi and F. De Luca

Dipartimento di Fisica, “Sapienza” Università di Roma

NMR e Beni Culturali

Alto Campo: 1H, 2H, 13C, 19F, etc., Chemical Shift, Imaging, Rilassamento, Self-Diffusion, *Inamovibile, Invasivo*

Single-Sided: 1H (principalmente H₂O), Rilassamento, Scanner, Self-Diffusion, *Mobile, Non Invasivo*

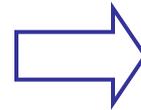
$\omega \sim 300$ MHz
B ~ 7 T
Dimensione campione:
 ~ 5 mm
S/N: buono

$\omega \sim 18$ MHz B ~ 0.4 T
Dimensione campione:
 \sim senza limite
Sensibilità: pochi mm
dalla superficie
S/N: pessimo (circa 70
volte più basso)



Tipici Materiali e Tipiche Informazioni

NMR single-sided “vede” principalmente i protoni dell’acqua e privilegia i materiali che la contengono - libera o legata - o materiali che possono intrappolarla



materiali porosi
(ceramiche, malte,...)
biopolimeri
(carta, legno, tessuti,...)
materiali misti
(strati pittorici, resine,...)
materiali organici
(pergamene, tessuti biologici,...)

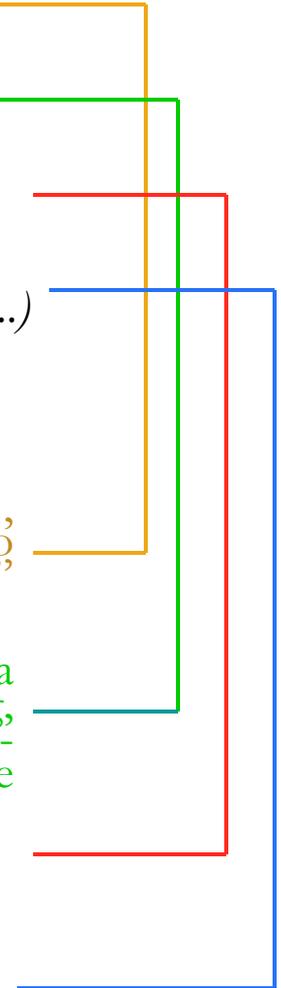
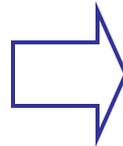
pore-size distribution (cottura),
impurezze magnetiche, trasporto
sali, inquinanti, “impronta digitale”

acqua libera-legata, siti residenza
acqua, cross-linking,
degradazione, strutture cristalline-
amorphe

spessore (distacchi,
sovrapposizione strati), mappa
interazioni (caratteristiche
legante, aging)

interazioni acqua (danni,
aging), trattamenti chimici,
caratterizzazione strutturale

Le informazioni sui materiali sono principalmente dedotte da:
- contenuto acqua
- interazioni acqua-materiale
- mobilità e confinamento acqua

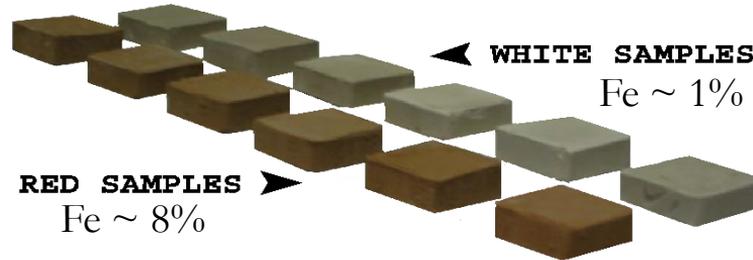


Effetto della T di Cottura sulla Ceramica

Mappe di correlazione T_1 - T_2 vs T di cottura di argille ricche in Ca

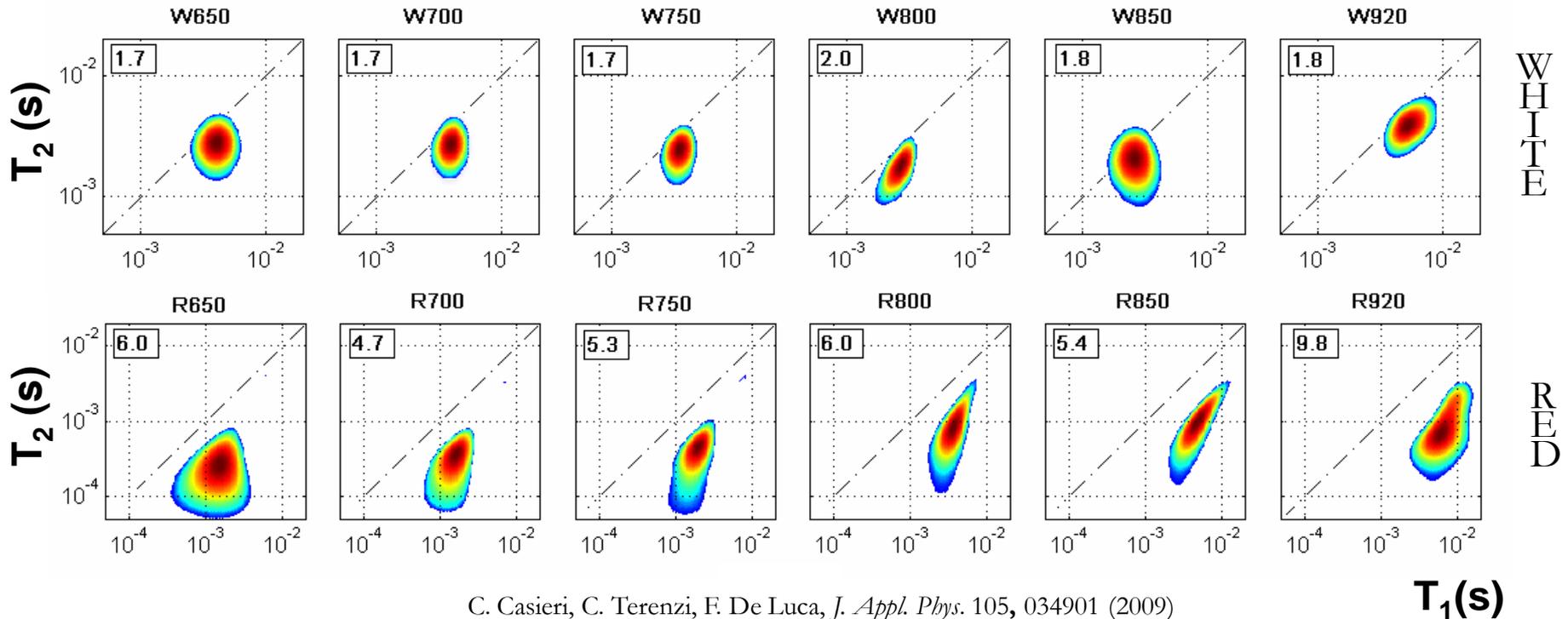
$$4.7 \leq \frac{T_1^{(LM)}}{T_2^{(LM)}} \leq 9.8$$

ferromagnetica



$$\frac{T_1^{(LM)}}{T_2^{(LM)}} \leq 2.0$$

diamagnetica



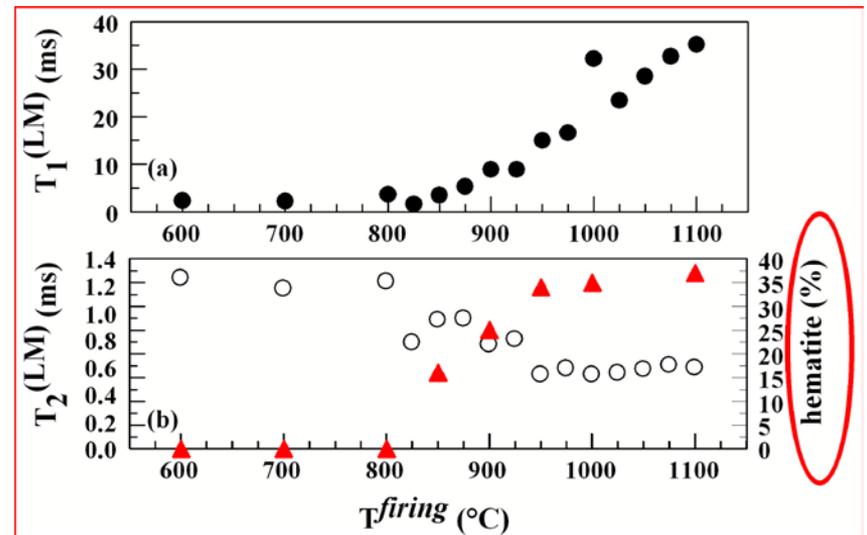
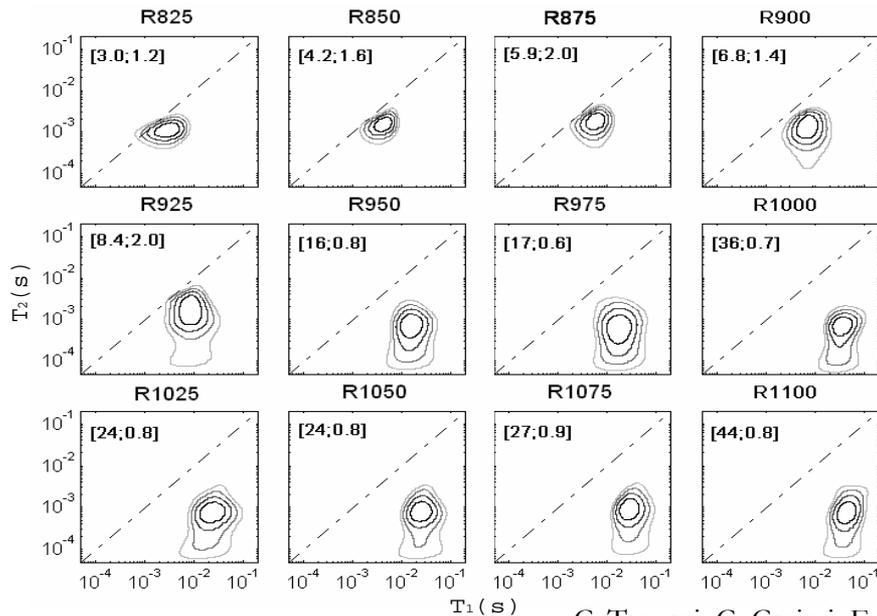
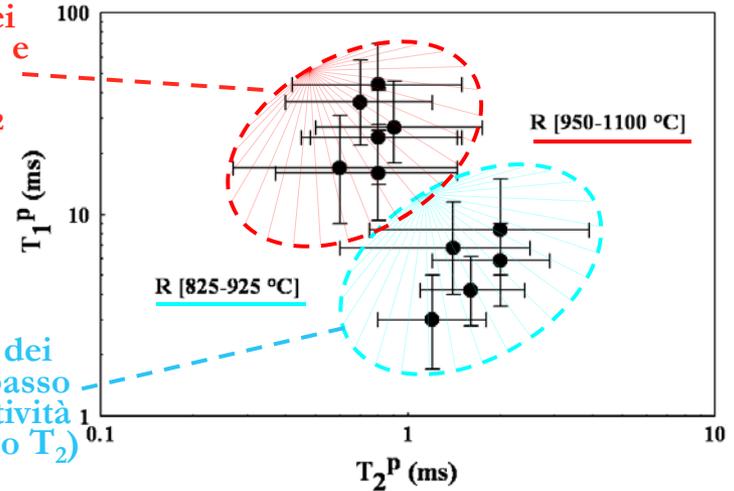
Effetto della T di Cottura sulla Ceramica

A ~ 900 °C la formazione di ematite (Fe₂O₃) rende le mappe asimmetriche: porosità (T₁) e attività magnetica sulle pareti dei pori (T₂).

$$\frac{1}{T_1} \cong R_1 \frac{S}{V} \propto \frac{1}{T_{firing}} \quad \frac{1}{T_2} \cong R_2 \frac{S}{V} + \frac{1}{T_{2\phi}} \propto \frac{1}{T_{2\phi}}$$

Aumento della dimensione dei pori (T₁ cresce) e dei composti magnetici (T₂ diminuisce)

Dimensione dei pori ridotta (basso T₁) e bassa attività magnetica (alto T₂)



Effetto del Soaking-Time sulle Ceramiche

T cottura cresce 

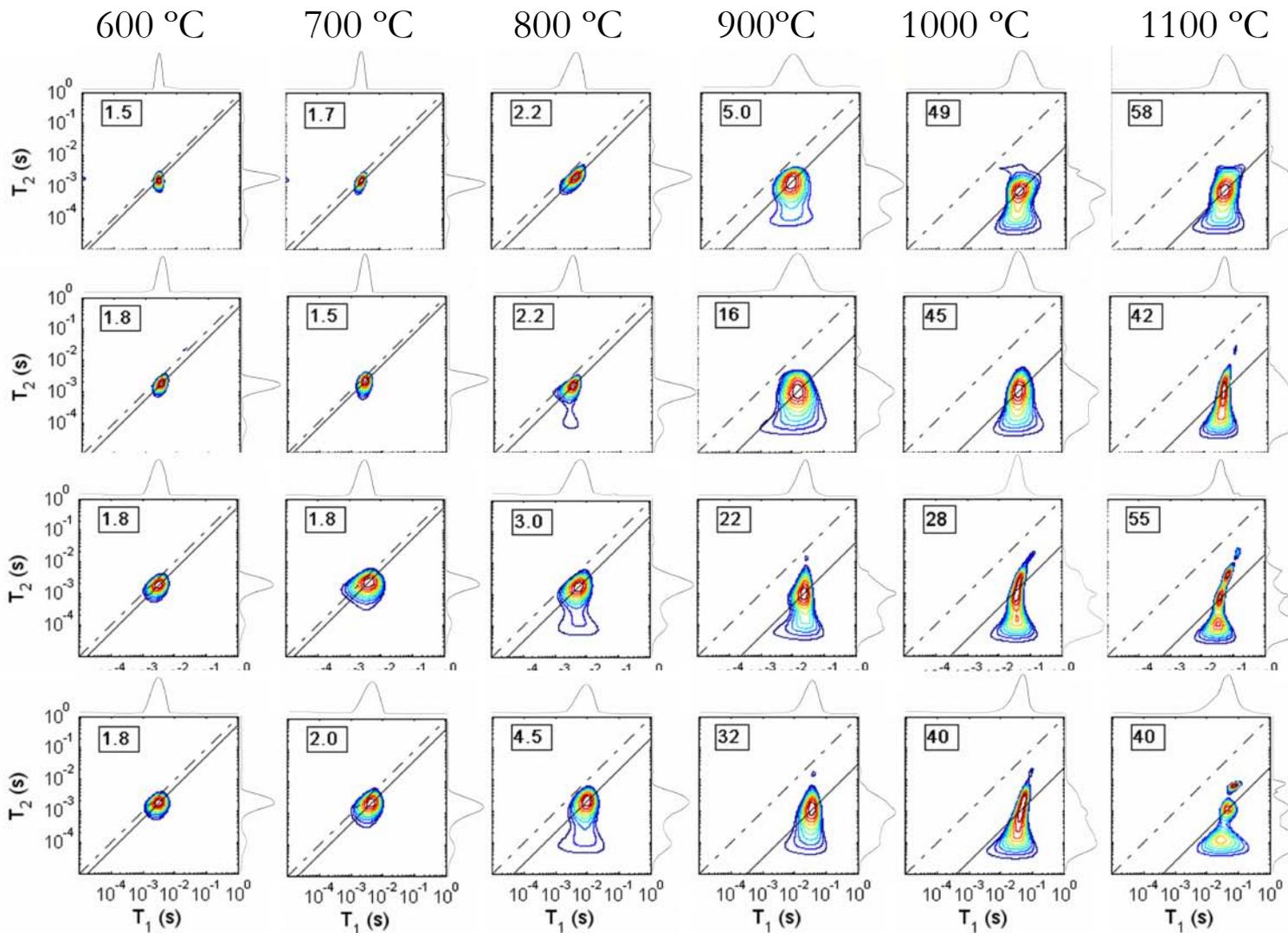
Soaking-time cresce 

0 h

1 h

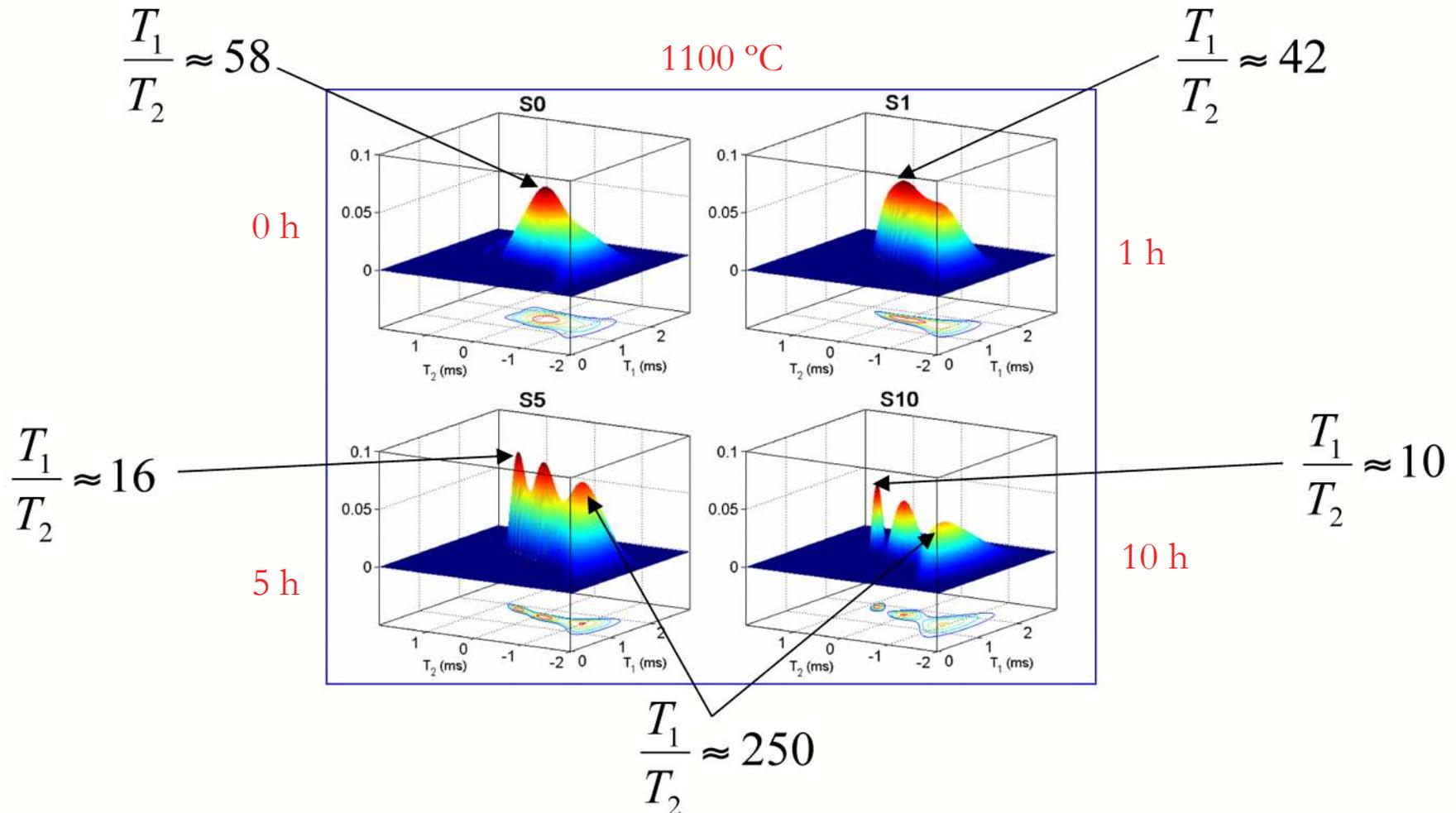
5 h

10 h

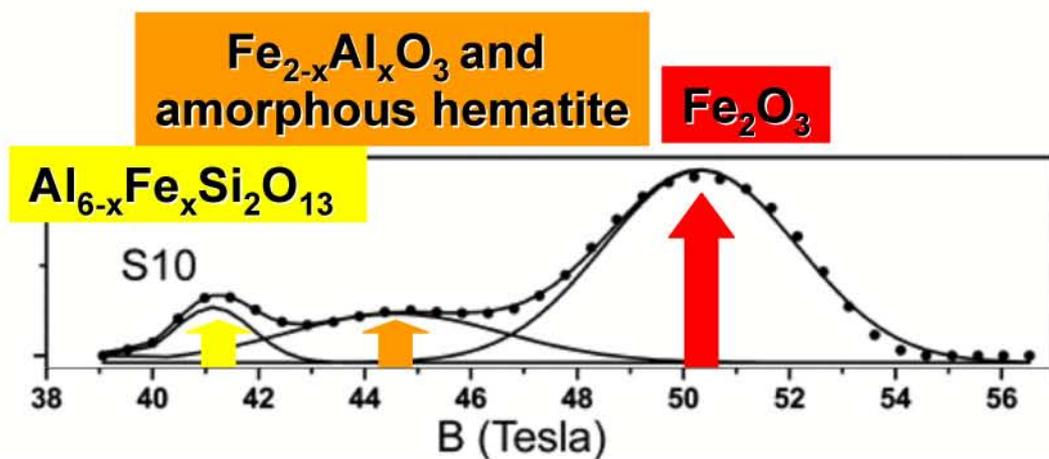


Effetto del Soaking-Time sulle Ceramiche

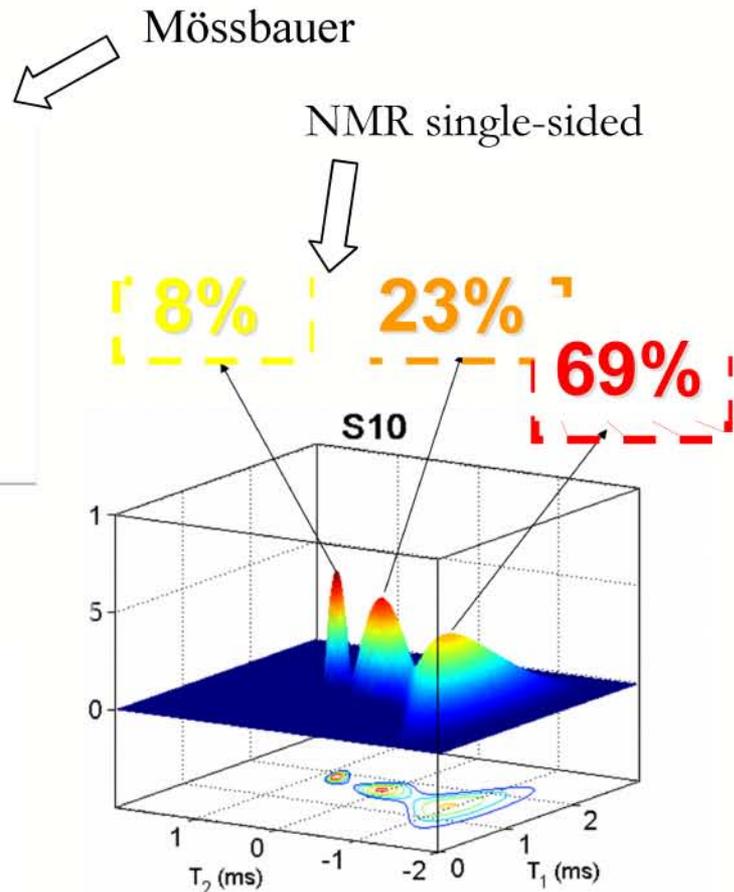
Gli effetti di suscettività cambiano con il soaking-time perché i composti “hanno più tempo” per formarsi



Effetto del Soaking-Time sulle Ceramiche



18% **16%** **65%**



Entrambe le tecniche individuano tre sorgenti di suscettività magnetica

il 69% di acqua sperimenta la suscettività da ematite (65% dei composti magnetici secondo Mössbauer)

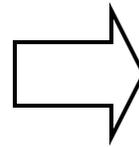
il 23% di acqua sperimenta la suscettività da Al-ematite ed ematite amorfa (16%): lunghezza di diffusione dell'acqua maggiore

8% di acqua sperimenta la suscettività da spinello (18%): dimensione grani spinello più piccoli di grani ematite che oscura parte della sua suscettività

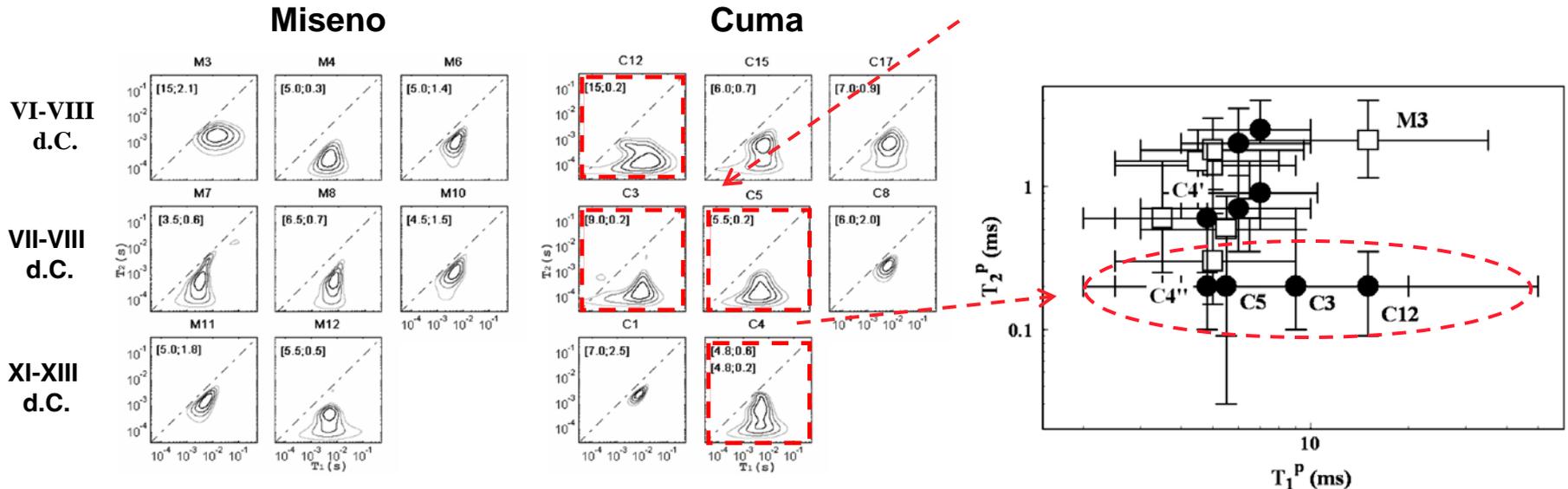
Ceramiche Archeologiche

Ceramiche dell'area flegrea (Cuma e Miseno) dello stesso periodo con elementi stilistici comuni (Banda Larga) hanno la stessa tecnologia di cottura? I campioni di Miseno sono stati trovati nella fornace o vicini ad essa, non ci sono tracce di fornaci a Cuma

Le mappe di Cuma hanno forma più eterogenea rispetto a Miseno e asimmetrie poco usuali tra le argille RED



T_2 molto corto vuol dire molte impurezze magnetiche o alto soaking-time (o ricottura secondo gli archeologi): la percentuale di Fe (XRF) non giustifica la prima ipotesi. La larga distribuzione di T_1 indica micro (vetrificazione) e macropori (microfratture). Miseno conserva lo stesso protocollo di cottura, Cuma lo cambia nel tempo

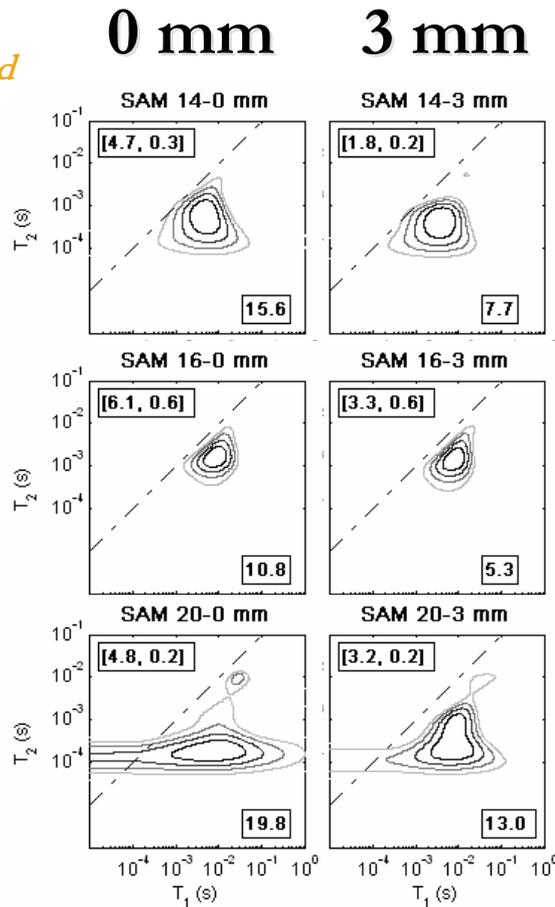


Ceramica Archeologica

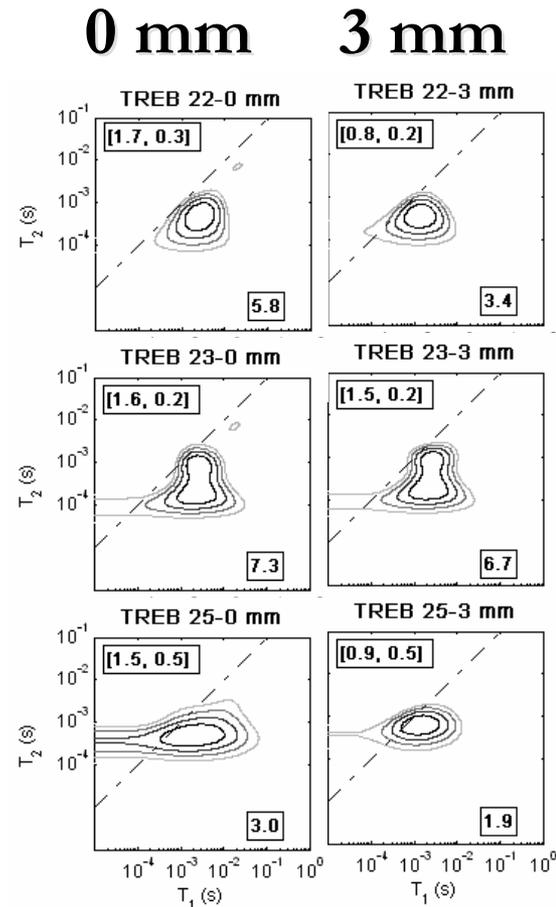
Reperti romani di Palestrina

Gens Samiaria
(III a.C.)-

+
attic shaped sherd



Gens Trebonia
(II a.C.)

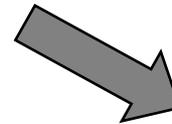


Ceramica Archeologica

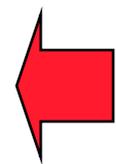
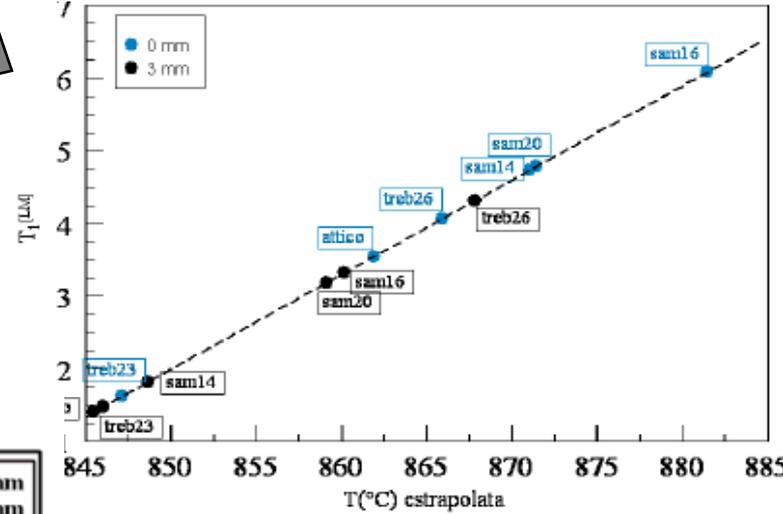
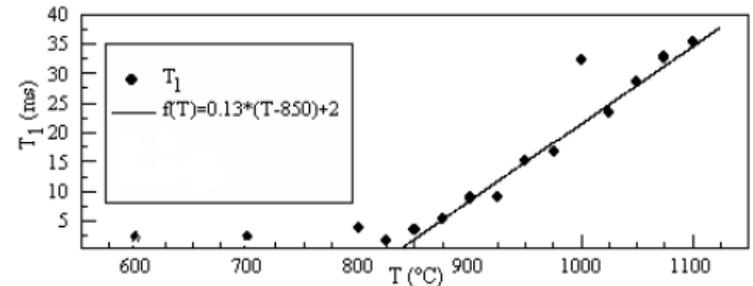
distribuzione della T di cottura



indicazione (molto qualitativa) sulla T di cottura



Un parametro discriminante:
 T_{1LM}/T_{2LM}



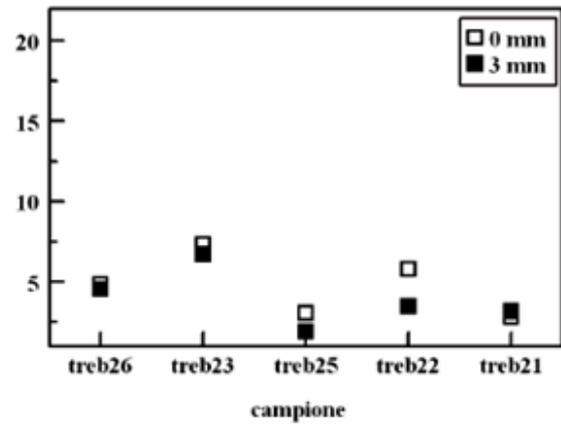
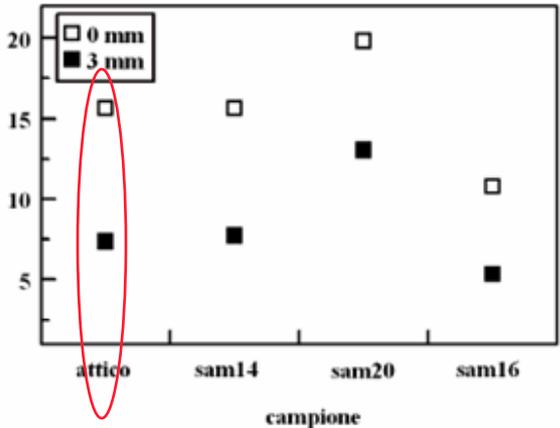
effetti di cottura tra superficie e interno della parete. Il campione "attico" è inserito tra quelli Samiari

GENS SAMIARIA

GENS TREBONIA

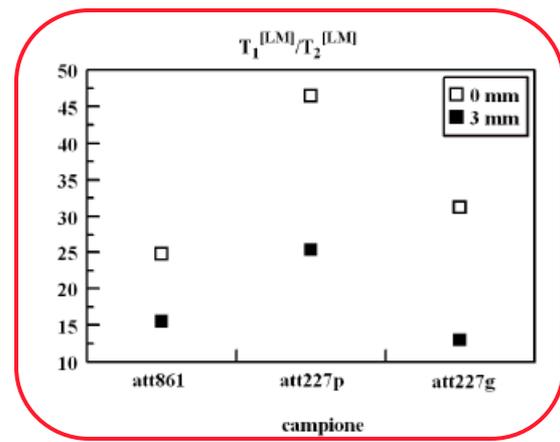
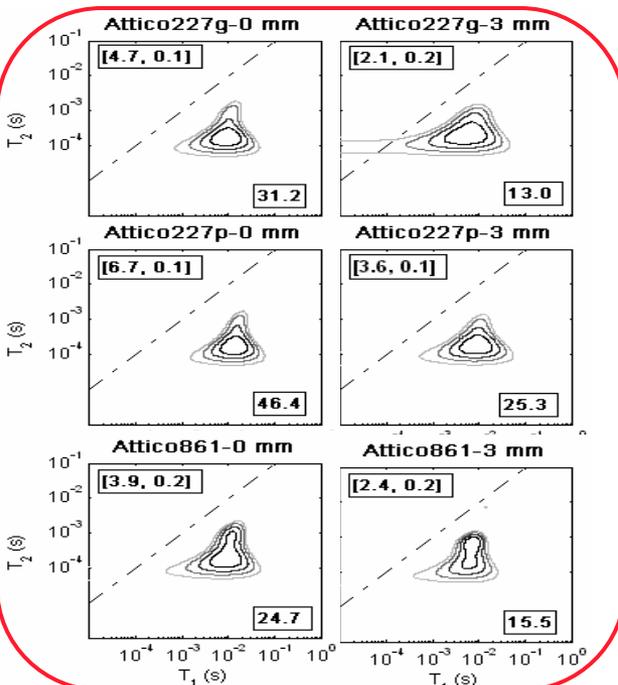
$T_{1[LM]}/T_{2[LM]}$

$T_{1[LM]}/T_{2[LM]}$

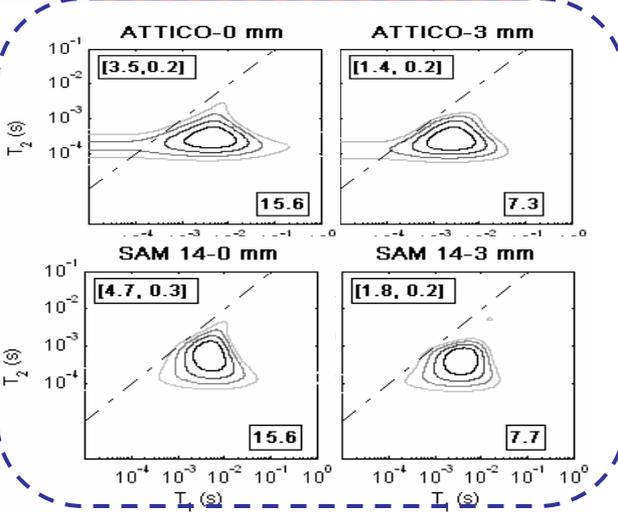


Ceramica Archeologica

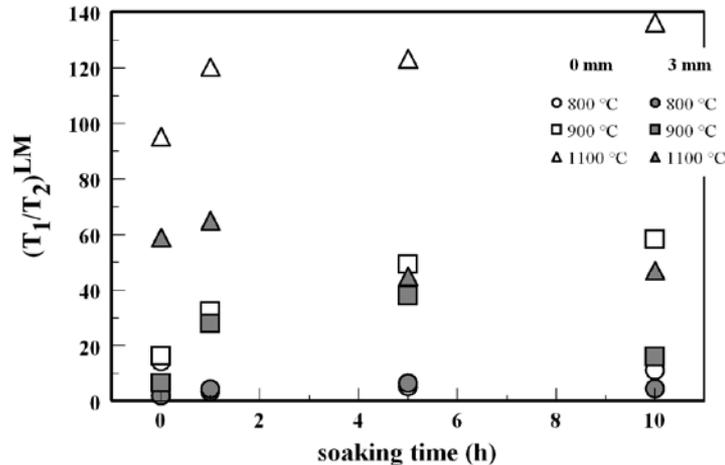
panatenaici



T_{1LM}/T_{2LM} vs soaking time: al crescere del soaking time, contrariamente a tutte le aspettative, le caratteristiche di cottura diventano più eterogenee



ATTICO?
Quasi certamente una copia romana prodotta dalla gens Samiaria



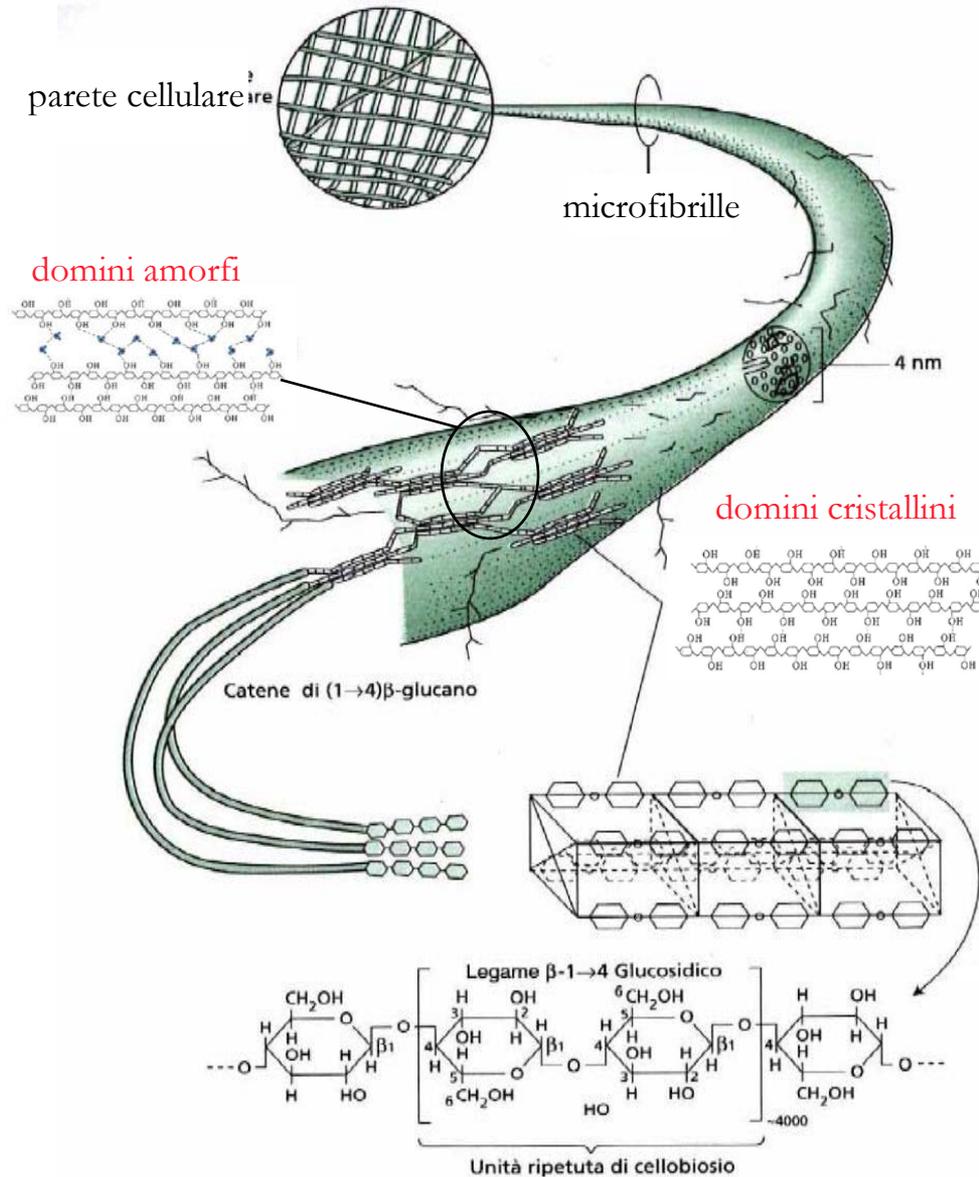
Legno

Il legno intrappola acqua principalmente nelle regioni della cellulosa amorfa

L'acqua si lega via legame idrogeno o direttamente ai gruppi OH della cellulosa o all'acqua già legata

Questo modifica il packing delle catene e produce effetti macroscopici che possono alterare, anche permanentemente, gli attributi estetici dell'opera d'arte

E' importante conoscere: il contenuto d'acqua (MC), la relazione tra deformazione e meccanismi d'idratazione, il rapporto cellulosa amorfa/cristallina



Legno

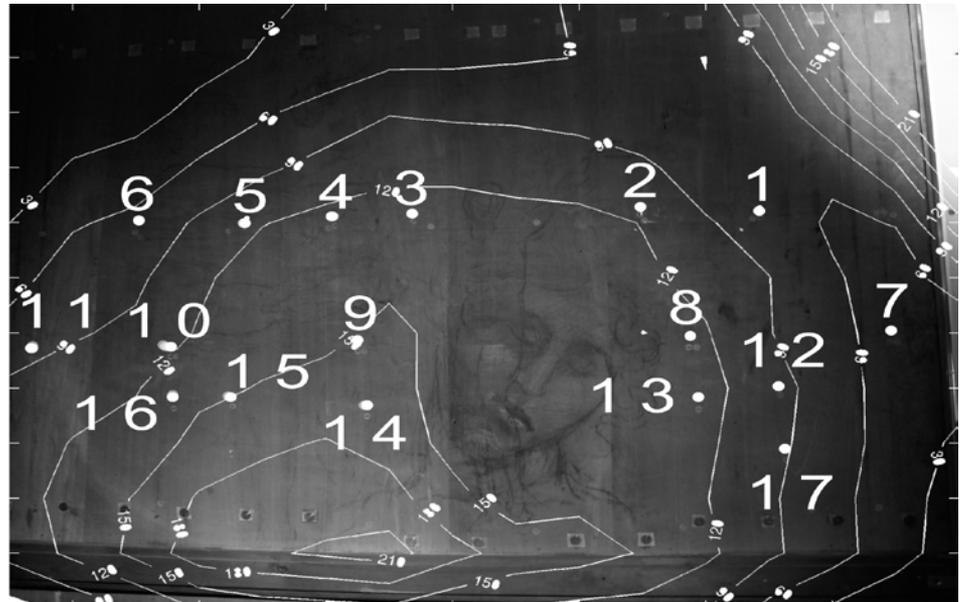
Per la misura del contenuto d'acqua è stato introdotto il moisture volume fraction (MVF)

$$MVF = \frac{V_W}{V_S} = \frac{V_W \rho_W}{V_S \rho_W} = \frac{M_{OW}}{M_{OS}}$$

che, contrariamente al Moisture Content (MC) in massa, che è definito come il rapporto tra la massa dell'acqua e quella del legno anidro, non è invasivo.

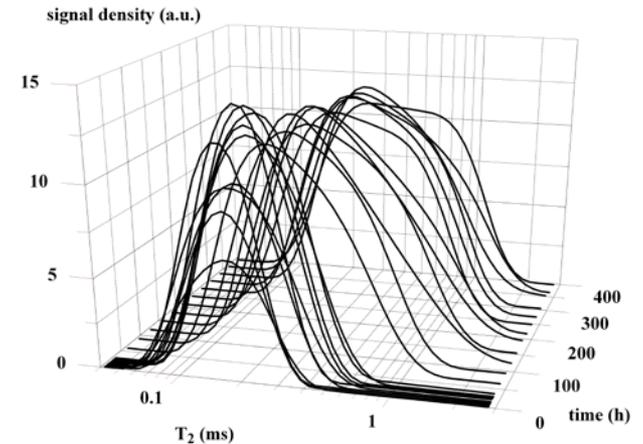
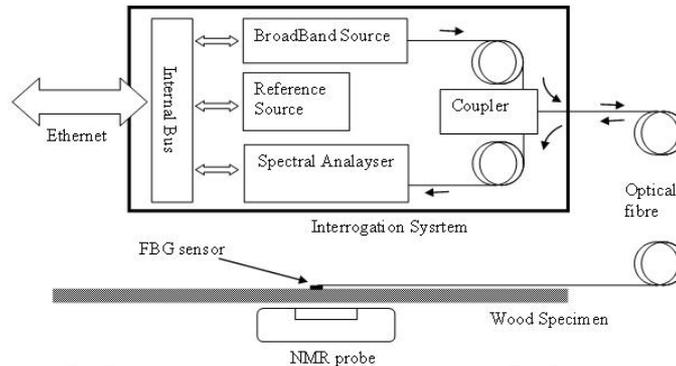
QuickTime™ e un decompressore TIFF (LZW) sono necessari per visualizzare quest'immagine.

Retro della *Pietà di Sebastiano del Piombo* dove MVF è stato monitorato per cinque mesi. La distribuzione dell'intensità luminosa prodotta dalle lampade determina la distribuzione superficiale di MVF



Un metodo per lo studio della relazione deformazione-idratazione. Caso 1D

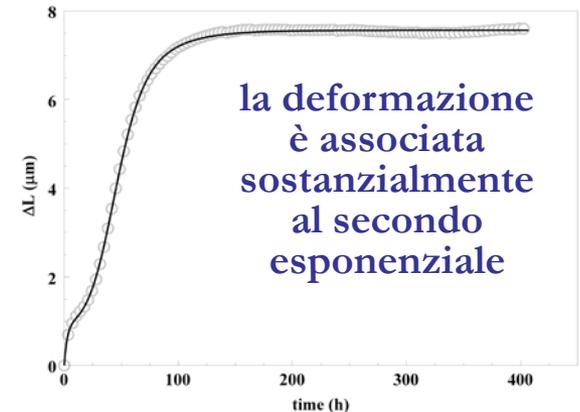
Deformazioni
meccaniche
attraverso un
sensore Bragg
(Optical Fiber
Bragg Grating)



$$\Delta L = \Delta L_{01} \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{T_{01}}\right) \right) + \Delta L_{02} P(t - t_D) \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{T_{02}}\right) \right)$$

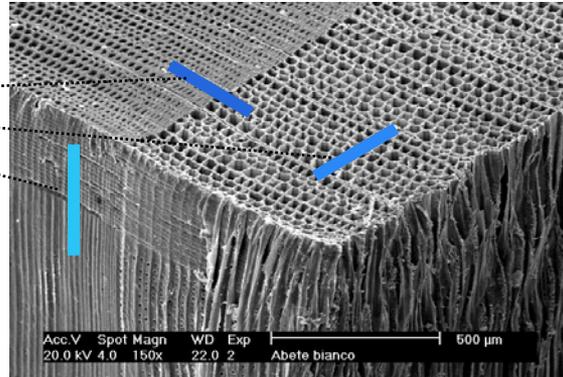
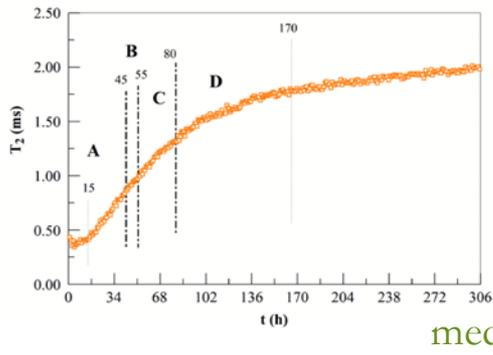
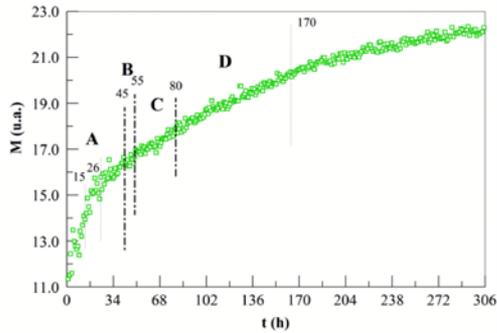
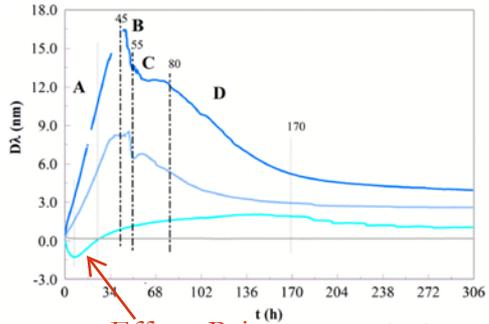
Due processi, uno arricchisce acqua preesistente poco mobile ($T_{01} \sim 3$ h) e l'altro, più importante, associato a acqua più mobile legata nella zona amorfa ($T_{02} \sim 30$ h).

$P(t-t_D) \propto \tanh(C(t-t_D))$
probabilità di attivazione del
secondo meccanismo



Legno

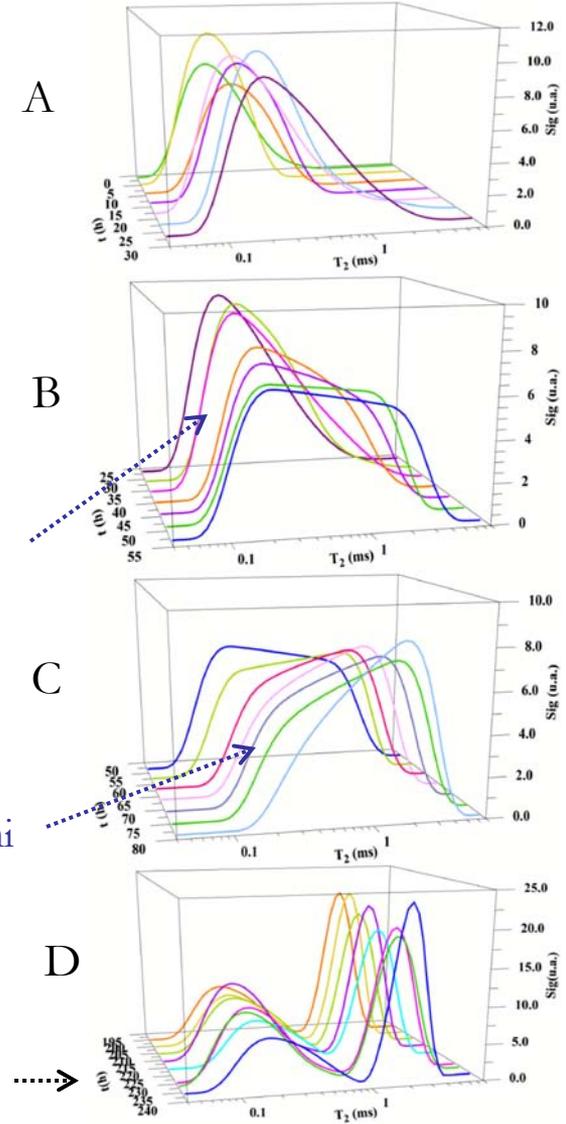
Caso 3D



“transizione” mobilità (35-50 h)

scambio in regime di deformazioni non stazionarie (150-170 h)

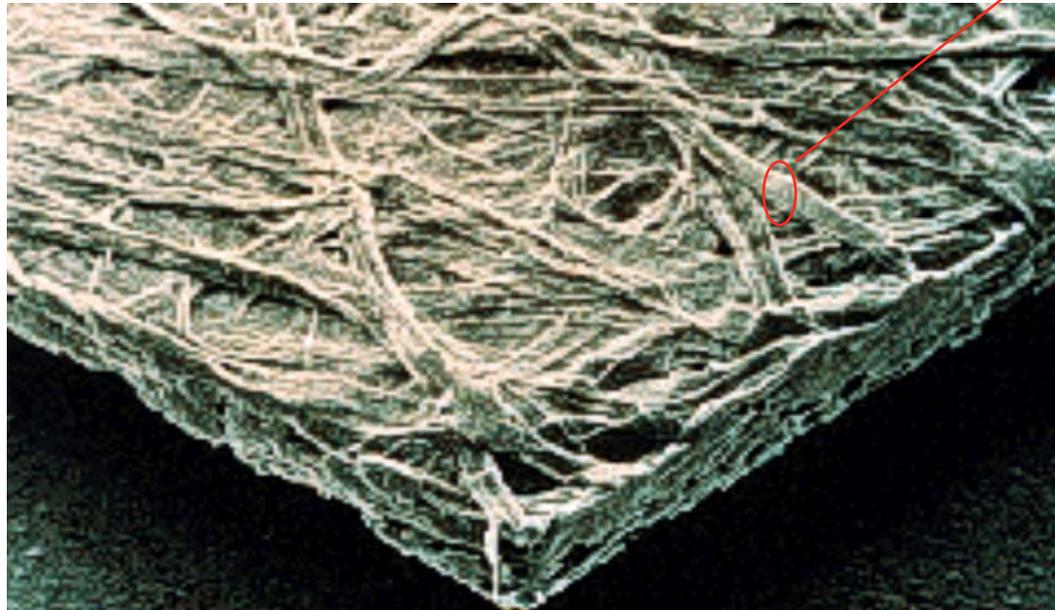
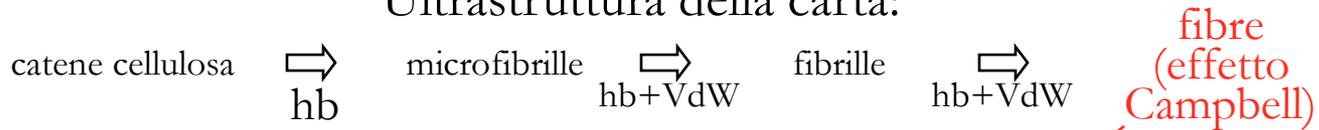
stato stazionario: due siti non in scambio (>170 h)



Carta

Un foglio di carta ha una struttura simile alla parete cellulare del legno

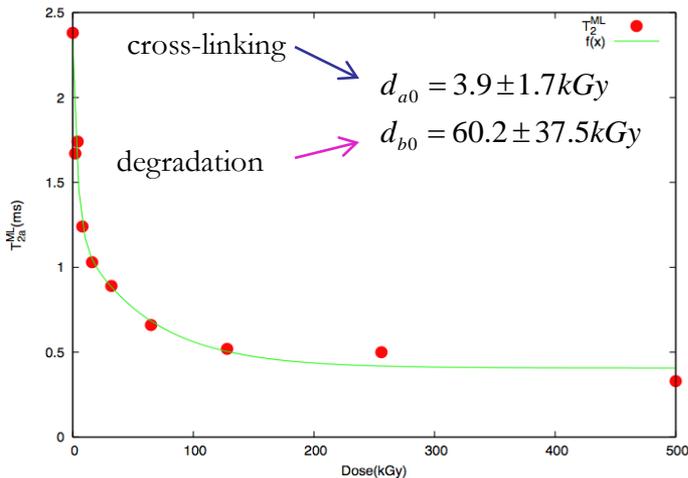
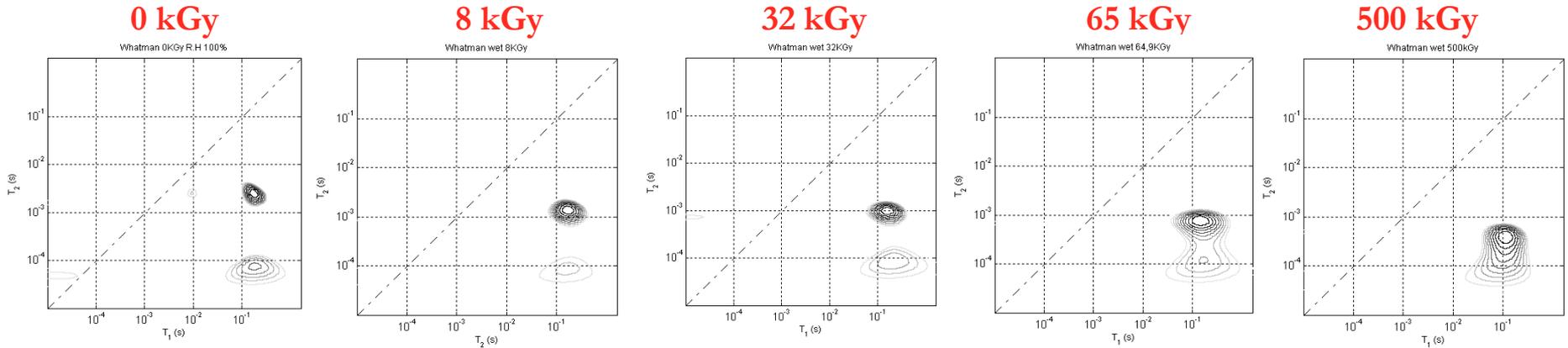
Ultrastruttura della carta:



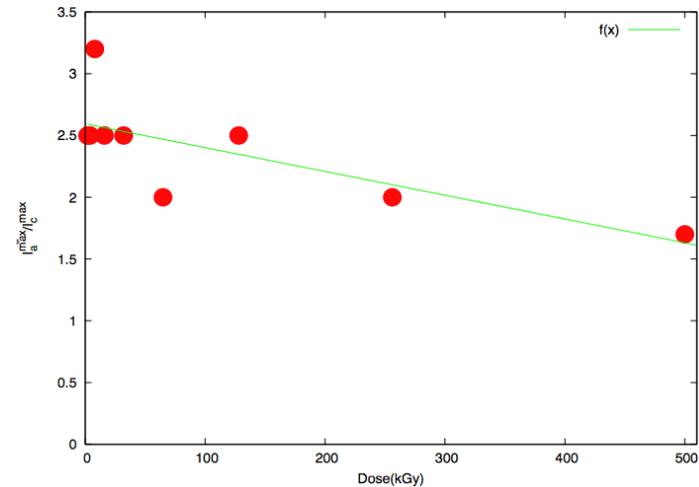
Lo stato di salute della carta dipende principalmente dalla lunghezza delle catene di cellulosa e dal loro stato di idratazione, dal rapporto amorfo/cristallino nelle microfibrille e dall'azione di impurità minerali (anche dalla quantità di lignina e emicellulosa nella carta preparata dal legno)

Carta

La sterilizzazione della carta da microrganismi include l'uso di irraggiamento γ . Le proposte attuali prevedono di utilizzare fino a 10 kGy: sono sicure per la struttura della carta? T_1 - T_2 correlazione in $\sim 100\%$ RH di carta Whatmann irradiata con γ (sorgente ^{60}Co Calliope ENEA-Casaccia).



L'effetto maggiore si ha sotto i 10 kGy: la sterilizzazione può produrre cross-linking. La presenza di due siti di residenza dell'acqua (cfr legno) non è compatibile con il modello **water-pool**

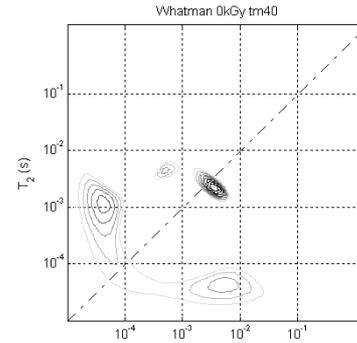
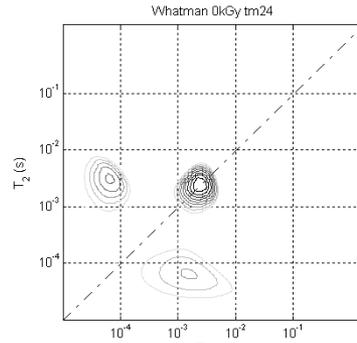
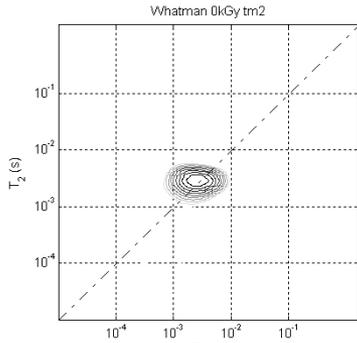


Carta

$\Delta=2$ ms

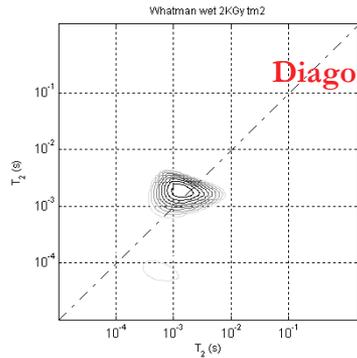
$\Delta=24$ ms

$\Delta=40$ ms

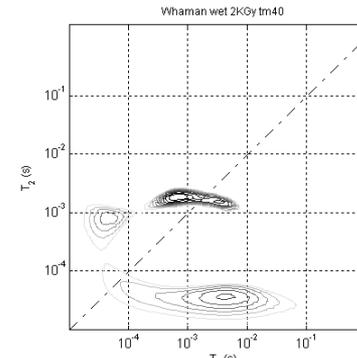
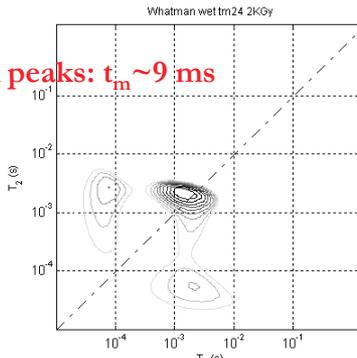


0 kGy

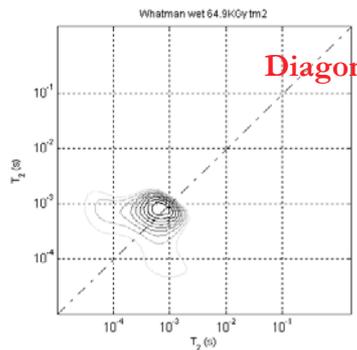
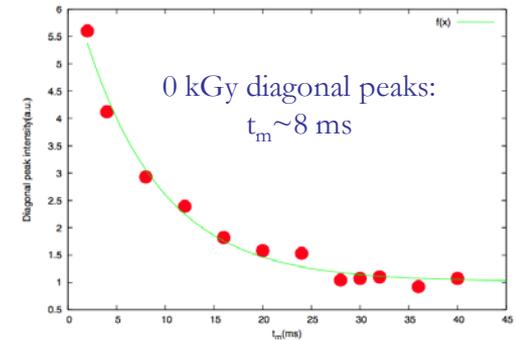
Il tempo di scambio t_m tra i siti rallenta vs kGy. I siti - probabilmente amorfo e cristallino - sono danneggiati dall'irraggiamento. Anche questi dati non sono compatibili con il modello water pool.



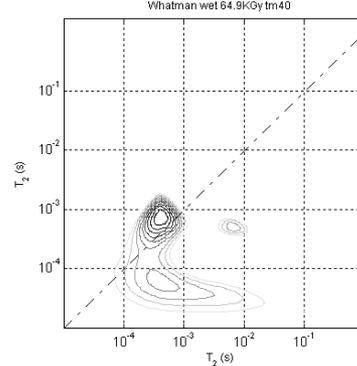
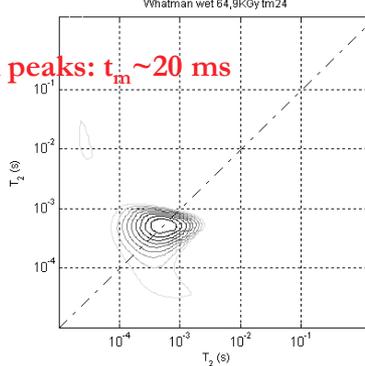
Diagonal peaks: $t_m \sim 9$ ms



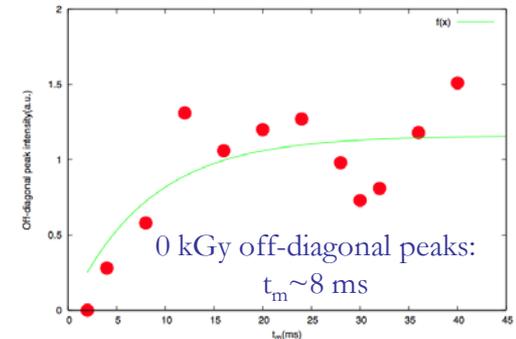
2 kGy



Diagonal peaks: $t_m \sim 20$ ms



65 kGy



Conclusioni

NMR single sided può avere molte applicazioni nell'ambito della fisica dei Beni Culturali

Le applicazioni future potrebbero allargarsi con nuovi disegni per il magnete e sequenze 2D che includano il coefficiente di self-diffusion

NMR single-sided viene utilizzato in molti campi differenti dai Beni Culturali

(<http://www.nmr-mouse.de>)

Ringraziamenti a: Mariella Brai, Dipartimento di Fisica, Palermo; Mario Piacentini, Dipartimento Energetica, Sapienza, Roma; M. Antonietta Ricci, Dipartimento di Fisica, Roma III, Roma; Paola Fantazzini, Dipartimento di Fisica, Bologna; Stefania Baccaro, ENEA-Casaccia, Anguillara (Roma); Michele Caponero ENEA Frascati (Roma), Ferdinando Felli, Dipartimento ICMMPM, Sapienza, Roma; Umberto Russo, Dipartimento di Chimica, Padova; Luca Nodari, Dipartimento di Chimica, Padova.

Parte dei risultati presentati non avrebbero mai visto la luce senza il lavoro di tesi di Simona Piccinini, Alessia Lepore, Luca Senni e Valentina Tudisca.