

José Ortega Ramírez,* William Bandy,** Carlos Mortera Gutiérrez**

La resonancia magnética nuclear (NMR), una nueva tecnología para la restauración y conservación del patrimonio artístico y cultural: algunos ejemplos de aplicación en frescos, murales, madera y papel

La herencia cultural con que cuenta la humanidad es única y está representada por murales, frescos, obras en madera y monumentos, entre otros. Para su conservación se requiere de métodos de estudio rápidos y precisos no invasivos, con el objeto de evaluar el grado de deterioro y así proceder a su restauración y conservación. En el plano internacional se han probado diversos métodos, tanto invasivos como no invasivos. Entre los primeros tenemos el termográfico, el de conductividad o resistividad eléctrica y el acústico o ecoespectrográfico; y dentro de los segundos, las microondas, la radiación neutrónica, la transición gama, el georadar, la termografía infrarroja, la espectroscopía de reflexión infrarroja con transformadas de Fourier y la Resonancia Magnética Nuclear (NMR por sus siglas en inglés). Esta última, con base en variados estudios de caso, ha demostrado mayor versatilidad en la conservación del patrimonio cultural, por ejemplo para la restauración de frescos, pinturas y cerámicas; para medir la humedad en maderas y la distribución espacial de líquidos en muestras de rocas, documentos de papel, piel y en textiles, así como para medir la profundidad de penetración y distribución de los productos hidrofóbicos aplicados en tratamientos de consolidación. Otra ventaja adicional del NMR es su portabilidad, ya que las medidas pueden ser hechas directamente *in situ*, ya sea en museos, bibliotecas y archivos, sin ninguna remoción de material y sin ninguna clase de efectos secundarios. Por todo lo anterior, la utilización de la NMR representaría para el INAH múltiples ventajas, tanto como apoyo para las tareas de restauración que requieren del conocimiento de la distribución de la humedad y de la penetración de las sustancias hidrofóbicas, como para la investigación de nuevas aplicaciones relacionadas con la conservación del patrimonio cultural.

Humankind's cultural heritage is unique and consists, amongst others, of murals, frescoes, works of wood and monuments. For their restoration and conservation, non-invasive, rapid and precise study methods are required to evaluate the nature and extent of their deterioration. Various methods —invasive and non-invasive— have been used internationally including thermography, electric resistivity/conductivity and acoustic or ecospectrographic methods for the former; microwaves, neutron radiation, Gamma transition, Ground-Penetrating Radar (GPR), Fourier transform (FT) infrared thermal imaging, and Nuclear Magnetic Resonance (NMR). NMR, according to various case-studies has proved to be the most versatile for the conservation of cultural heritage, e.g. in the restoration of frescoes, paintings and ceramics; to measure moisture content in wood and characterize fluid distribution in rock samples, paper documents, leather or textiles as well as to assess the penetration depth and distribution of hydrophobic products used in consolidation treatments. One additional advantage of NMR is its portability, allowing measurements to be done *in situ*, whether in museums, libraries or files without having to move any material and with no side-effects whatsoever. For all the reasons stated above, the use of Nuclear Magnetic Resonance would present numerous benefits for INAH, in supporting restoration tasks which require knowledge of moisture distribution and hydrophobic products penetration as well as in investigating new applications related to the conservation of cultural heritage.

* Laboratorio de Geofísica, INAH.

** Instituto de Geofísica, UNAM.

Los murales y frescos constituyen para la humanidad una herencia cultural única, tanto por su cantidad como por la calidad de las obras; por ello su restauración y conservación se han convertido en los problemas más urgentes y, al mismo tiempo, más difíciles por resolver, sobre todo si para evaluar de manera precisa el grado de deterioro no se cuenta con un método confiable no invasivo; de ahí la necesidad de una acción interdisciplinaria para la elaboración de un diagnóstico exacto y acertado de los daños, para que de esta manera permita evaluar los tratamientos sucesivos de consolidación. Una de las causas más frecuentes de los deterioros que ocurren son los desprendimientos.

En México, el arte pictórico es uno de los más antiguos de Mesoamérica. Tuvo un gran desarrollo durante la época prehispánica, como muestran por ejemplo los murales de Bonampak, Chiapas; Teotihuacán, Estado de México; Monte Albán, Oaxaca, y Cacaxtla, Tlaxcala; pero también trascendió en la época colonial mediante construcciones religiosas, como revelan las pinturas y murales de los ex-conventos de Acolman y Zinacantepec, en el Estado de México, y en Huejotzingo y Tecamachalco, Puebla.

Por su alta vulnerabilidad al desprendimiento, la pintura mural —y particularmente los frescos antiguos— requieren para su restauración del conocimiento de un sinnúmero de factores para controlar los desperfectos, entre ellos los ambientales, geológicos, la calidad de los materiales y el conocimiento de la técnica de realización del fresco o mural; igualmente, debido a que la mayoría de tales obras se encuentran en proximidad de áreas sobre-pobladas, para su restauración y preservación es necesario considerar —además de los factores anteriores—, variables como el deterioro debido a la polución. De igual manera, como la superficie pintada es extremadamente fina y constituye la interfase entre el soporte (enlucido) y el ambiente de los alrededores, es importante considerar: 1) las condiciones microclimáticas de los muros pintados tanto del interior como del exterior; 2) los agentes contaminantes y los ataques bacteriológicos; y 3) la medida de las variaciones de la humedad y de la temperatura, las cuales actúan como fuerzas tensionales entre capas o porciones del muro, y con ello de-

bilitan el material y causan la aparición de microfisuras, desprendimientos y estrías anómalas en la superficie. Al mismo tiempo, el enlucido necesita de una cantidad específica permanente de humedad para garantizar la adhesión entre éste y la capa pictórica; cuando el equilibrio es alterado, pueden ocurrir despedazamientos que provocan la destrucción de la pintura y/o la exfoliación o desprendimiento entre la primera capa de mortero bruto y la estructura subyacente, o entre el “enlucido” o “estuco” y la primera capa de mortero.

Otra de las causas más comunes de la degradación de pinturas murales y de materiales de construcción de edificios históricos es el afloramiento de sales, mismo que puede dañar los materiales porosos por medio de reacciones químicas o por cristalización, afectando la adhesión de la superficie pintada al soporte o al muro.

La falta de una restauración rápida y apropiada podría ocasionar daños posteriores, tales como fracturas y hasta un desprendimiento total o parcial de la superficie pintada; lo mismo sucede con la presencia de agua en los materiales pétreos, donde la cantidad absorbida por el medio heterogéneo y poroso es crítica y difícil de probar aún en laboratorio. Además, para el análisis de los componentes de las pinturas relacionadas con la conservación es muy importante el desarrollo de métodos de investigación que permitan la identificación y caracterización química de los materiales originales, no solamente como información de apoyo desde el punto de vista histórico y artístico, sino para una correcta asignación de la ilustración y, finalmente, para planear el más justo o apropiado tratamiento de conservación cuando sea necesario (Cipriani *et al.*, 2009).

Para la solución de estos y otros problemas de restauración y conservación del patrimonio artístico y cultural, se han probado a nivel internacional diversos métodos, inicialmente de tipo invasivo y más recientemente no invasivos o “poco” invasivos. Entre los primeros tenemos:

1) El *método termográfico* permite registrar las diferencias de temperatura en superficie y, de manera indirecta, de la humedad presente; sin embargo, el efecto resultante de la entalpía o contenido de calor, más la energía requerida para la evaporación del agua y el transporte a través de

la interfase líquido-gas, se asocian a señales térmicas importantes, y pueden afectar tanto las medidas registradas como su interpretación. Por ejemplo, las transferencias de calor a través de secciones húmedas provocan por emisividad el enfriamiento del aire. En efecto, la presencia del agua en un material al momento de su evaporación consume energía, y esto hace que disminuya la temperatura: entre más rápida sea la evaporación, más baja será la temperatura creada. De esta manera, la temperatura registrada será considerablemente baja cuando la cantidad de agua presente sea alta. Aun en superficies repelentes al agua, tales como pinturas hidrofóbicas y morteros, el efecto de evaporación puede afectar la temperatura detectada por el método termográfico; por ello, con el propósito de confirmar la presencia de agua con tal técnica y proveer una evaluación semi-cuantitativa, se requiere de un análisis más complejo; por ejemplo, monitorear la respuesta de la superficie a un calentamiento artificial, lo que permitiría medir las diferencias en la conductividad y difusión térmica de las superficies. Sin embargo, dado que la superficie necesita ser calentada a más de 15-20°C para obtener una diferenciación de temperatura, esta variación podría provocar desprendimientos. Por esta y otras razones, a pesar de que la termografía es una buena herramienta para localizar rápida y eficientemente posibles áreas de intrusión o acumulación de agua, los gradientes de temperatura no pueden ser considerados prueba definitiva de que las superficies estén húmedas (Grinzato *et al.*, 2002).

2) El *método de conductividad* o resistividad eléctrica para evaluar la humedad entre o dentro del muro pintado, se ha aplicado en la restauración con relativo éxito (Doussana *et al.*, 2002); algunas veces los valores de humedad son muy altos y representan no sólo la cantidad de agua, sino también la concentración de iones; por tanto, los resultados pueden ser engañosos debido a la presencia de sales y otras impurezas. No obstante, la resistividad eléctrica podría aplicarse en trabajos clásicos de conservación cuyo objetivo sea la humedad contenida antes y después de una intervención de limpieza; de esta manera se podrían comparar las medidas de conductividad antes de la limpieza —en presencia de grandes

cantidades de sales solubles y con las mismas condiciones metodológicas de resistividad— y después de la intervención —con menores contenidos de sales y, por tanto, con conductividad menor.

3) El *método acústico*, técnica empírica comúnmente utilizada por los restauradores para detectar desprendimientos en frescos, cuyo origen se basa en el método llamado de *martelletto* (martillito), fundado en una percepción subjetiva del oído humano para evaluar los variados niveles de sonido cuando se golpea con los dedos en diferentes puntos de la superficie pintada. Recientemente se ha intentado aplicar la llamada técnica ecoespectrográfica en el proyecto de los frescos de Piero Della Francesca, pintor italiano del Renacimiento, pero sin resultados positivos debido a que la fuente y el receptor necesitan tocar la superficie para registrar la señal; las mismas deficiencias ha mostrado la técnica del vibrómetro láser, la cual necesita también el contacto directo de la fuente acústica con el artefacto (Calicchia y Bosco-Cannelli, 2005).

Los anteriores métodos son invasivos, dado que la fuente y el detector necesitan tocar la superficie para registrar la señal; lo mismo sucede con el uso de núcleos para medir la humedad directamente *in situ*, aunque no existe ninguna garantía de que el proceso de perforación preserve las condiciones de humedad originales; por tanto, monitorear y/o restaurar una pintura mural es siempre complicado bajo condiciones ambientales difíciles, es oneroso y requiere para su intervención de profesionales especializados.

Afortunadamente, en los últimos años se han desarrollado técnicas no destructivas o poco destructivas, como las de micro-ondas, radiación neutrónica, transición gama, georadar, termografía infrarroja, espectroscopia de reflexión infrarroja con transformadas de Fourier (Cipriani *et al.*, 2009) y resonancia magnética nuclear (NMR por siglas en inglés), por mencionar algunos ejemplos del amplio espectro de técnicas actualmente usadas. Tales aplicaciones, una vez calibradas ofrecen la posibilidad de detectar el contenido absoluto de agua y se emplean para examinar perfiles de humedad dentro de muros o bloques con una resolución variable.

De los anteriores métodos o técnicas, el que mayor versatilidad ha demostrado con grandes posibilidades de medir la humedad y/o el grado de alteración directamente sobre las pinturas murales sin alterarlas y sin ningún efecto secundario es la NMR unilateral o móvil.

La resonancia magnética nuclear (principios básicos)

La NMR es un fenómeno físico utilizado para investigar las propiedades moleculares de la materia, irradiando con ondas de radio su núcleo atómico dentro de un campo magnético; su campo de aplicación es muy amplio, desde diagnósticos médicos hasta estudios de fluidos confinados en matrices porosas sólidas. Por medio de esta técnica es posible: 1) detectar la presencia de líquidos conteniendo núcleos magnéticos, tales como el agua por su contenido de átomos de ^1H ; y 2) estudiar la estructura y las características de superficie del medio poroso mediante la interacción con el líquido confinado.

Aunque el éxito de la resonancia magnética nuclear se remonta al año de 1946, su variante en imaginería (MRI o *magnetic resonance imaging*) es más reciente (Lauterbur, 1973), y se utiliza para examinar la anatomía, fisiología y el metabolismo del cuerpo humano a través de imágenes tridimensionales (Brunner *et al.*, 2009), por medio de la representación gráfica de la distribución espacial de una o más de las propiedades del cuerpo. Para la formación de la imagen se requiere que el objeto interactúe con la materia o con el campo de radiación de una onda con longitud comparable a, o más pequeña que, el mínimo rasgo del objeto para que éste pueda ser reconocido; de ahí que la región de interacción sea restringida y sea resuelta por la imagen producida.

Más reciente aún, con no más de 10 años, es la aplicación de la resonancia magnética en la ciencia de los materiales, donde resulta menos importante la obtención de imágenes y se busca más medir las propiedades de superficies o muestras planas, y entre ellas se consideran los materiales que se presentan en capas como pinturas, películas de polímeros, hules, madera, ladrillos,

concreto y planos enterrados de bloques de cemento.

La resonancia magnética nuclear se aplica también en química, física y biología, debido a que proporciona una imagen de la estructura y la dinámica de la materia a escala molecular. En efecto, una molécula se forma por un conjunto de átomos, los cuales se caracterizan por contener una masa, una carga y un núcleo, y este último un *spin* y un momento magnético nuclear, parecidos a pequeños imanes, ambos cuantificables por medio de la relación:

$\mu = \gamma S$, donde $S = \text{Spin}$, $\mu = \text{momento magnético nuclear}$ y $\gamma = \text{relación giromagnética}$. Los valores de S pueden ser calculados empíricamente a partir del número p de protones y del número n de neutrones que constituyen el núcleo. Si p y n son pares, por ejemplo ^{12}C , O^{16} entonces $S = 0$; si p y n son impares S es un entero, por ejemplo ^2H , ^{14}N , para los cuales $S = 1$; si $(p+n)$ es impar, entonces S es igual a un medio, por ejemplo ^1H , ^{13}C , ^{31}P . Si $S = \frac{1}{2}$, entonces tenemos dos espines posibles $+\frac{1}{2}$ y $-\frac{1}{2}$, esto quiere decir que el electrón gira sobre su propio eje en un sentido u otro, similar a la Tierra que gira sobre su propio eje al mismo tiempo que rota alrededor del Sol; por tanto, presenta dos momentos magnéticos posibles (fig. 1).

En la práctica, los espectros de NMR con núcleos de espín $S = \frac{1}{2}$ son los más fáciles de interpretar, dado que su distribución de carga es esférica e interactúan de manera uniforme con el campo magnético externo (B_0). Para los núcleos

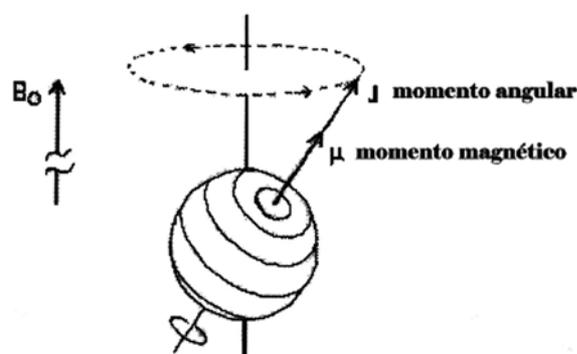


Fig. 1 Núcleo con sus dos momentos: angular y magnético (modificado de Souliè-Ziakovic *et al.*, 2005-2006).

de espín $S > 1/2$, la distribución de carga no es esférica y se describen por medio de un momento cuadrupolar eléctrico, por ello la interpretación del espectro es más confusa.

En ausencia de un campo magnético exterior, todos los núcleos, cualesquiera que sea su momento magnético, tienen o presentan la misma energía; así, al aplicar un campo magnético externo (B_0) los núcleos interactúan de manera diferente según su estado de energía. Como el eje de rotación del núcleo en movimiento no puede orientarse de manera exactamente paralela o perpendicular a la dirección del campo aplicado B_0 (generalmente definido según el eje z), se dice entonces que preceden (fenómeno de precesión) por medio de un movimiento similar a un giroscopio alrededor de ese campo a un cierto ángulo y con una velocidad angular dada por la expresión:

$$\omega_0 = \gamma B_0$$

Donde ω_0 es la velocidad de precesión llamada frecuencia de Larmor y γ = relación giromagnética (fig. 2).

La relación giromagnética es una propiedad característica del núcleo magnético; es una constante que relaciona directamente el momento magnético μ de un núcleo a su momento angular del espín (I) por medio de la relación $\mu = \gamma I$. Si los dos momentos son paralelos o anti-paralelos, la relación giromagnética es positiva y negativa respectivamente. En consecuencia, la frecuencia de resonancia se relaciona directamente con el valor del campo magnético exterior B_0 y la relación giromagnética γ del núcleo considerado.

Por ejemplo, para el núcleo del protón de hidrógeno 1H , al aplicarle un campo magnético (B_0) de 9.47 Teslas, la frecuencia será de 400 MHz, correspondiente a la gama de

Tabla 1 Características y frecuencias de resonancia ($B_0 = 9.4 T$) de diferentes núcleos (modificado de Souliè-Ziakovic *et al.*, 2005-2006).

Núcleo	Abundancia en la naturaleza	Relación giromagnética ($10^7 T^{-1} S^{-1}$)	ν (MHz)
1H	99.99	26.75	400.0
2H	0.015	4.11	61.4
^{13}C	1.108	6.73	100.6
^{14}N	99.63	1.93	28.9
^{15}N	0.37	-2.71	40.5
^{17}O	0.037	-3.63	54.3
^{19}F	100.0	25.18	376.5
^{29}Si	4.70	-5.32	79.6
^{31}P	100.0	10.84	162.1
^{77}Se	7.58	5.101	76.4
^{119}Sn	8.58	-10.03	74.5
^{195}Pt	33.8	5.83	43.0

radiofrecuencias del espectro electromagnético (fig. 3).

En efecto, cada núcleo tiene una relación giromagnética que le es propia (tabla 1), por lo cual deben utilizarse varias frecuencias para hacerlo resonar (fig. 2). Como podemos constatar, las frecuencias de resonancia de los diferentes núcleos están separados por varios MHz; en consecuencia, existen pocas probabilidades que el espectro del RMN de un núcleo interfiera con el otro.

El fenómeno de la resonancia magnética nuclear se produce cuando interactúa una onda de radiofrecuencia (onda RF) con un espín en precesión; la onda de radiofrecuencia provoca un fenómeno de resonancia solamente si su frecuencia es

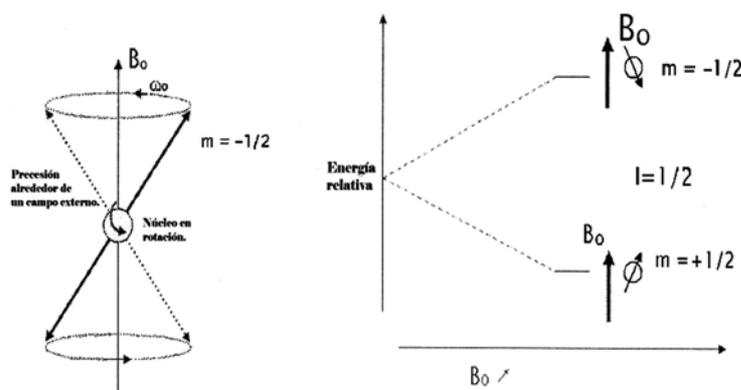


Fig. 2 Precesión alrededor de un campo magnético externo (B_0) a una velocidad angular (ω_0 ; frecuencia de Larmor) y a un cierto ángulo. Si número de protones es diferente al número de neutrones, entonces el espín es igual a $\pm 1/2$ (modificado de Souliè-Ziakovic *et al.*, 2005-2006).

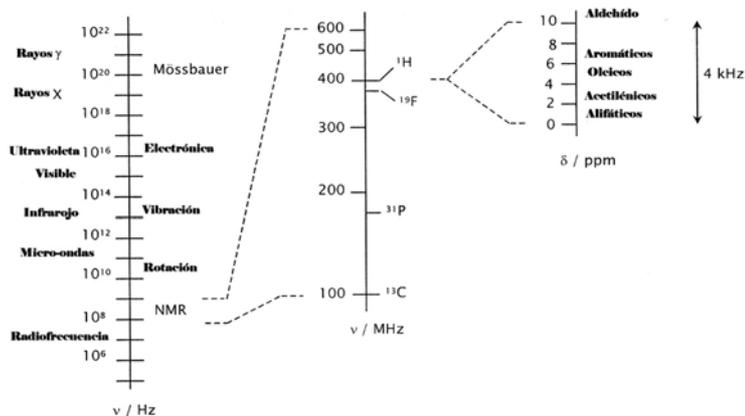


Fig. 3 Espectro electromagnético. Las regiones agrandadas muestran las frecuencias NMR de los núcleos dentro de un campo magnético exterior de 9.4 T y los desplazamientos químicos característicos del protón ^1H (en partes por millón, ppm) (modificado de Souliè-Ziakovic *et al.*, 2005-2006).

la misma que la provocada por la precesión del espín. En este caso, la onda aportará más energía al sistema de los espines, a lo cual se le denomina *fase de excitación*. Cuando la emisión de radiofrecuencia se interrumpe, el sistema restituye la energía absorbida para regresar al estado de equilibrio inicial, a lo que se le denomina *fase de relajación*. Por ejemplo dentro del dominio acústico, los sonidos de una misma frecuencia pueden hacer vibrar un vaso de cristal mientras en el campo mecánico, una tropa que marcha a un paso rítmico, armónico o cadencioso puede provocar oscilaciones verticales de un puente suspendido hasta su ruptura, como sucedió con el Puente de la Basse-Chaîne en Angers, Francia, en 1850.

La relajación corresponde al regreso a un estado de equilibrio de la imantación molecular. Ésta se acompaña de una emisión de energía bajo la forma de ondas electromagnéticas o de radiofrecuencia (RF), las cuales constituyen la señal registrada por el equipo de RMN.

La relajación está compuesta por dos parámetros, el tiempo de relajación longitudinal (T_1) y el tiempo de relajación transversal (T_2). T_1 está relacionado a la denominada relajación longitudinal del espín de magnetización y es sensible a la movilidad molecular, mientras T_2 , se relaciona con la relajación de la magnetización transversal y varía de acuerdo con las características moleculares. Debido a que la magnitud de magnetización

de los espines depende del número de núcleos resonantes, la medida de estos proporciona información sobre el estado dinámico molecular. El aumento o crecimiento de la imantación longitudinal al momento de la relajación sigue una curva exponencial caracterizada por el tiempo T_1 , correspondiente al tiempo necesario para que la imantación longitudinal regrese a 63% de su valor final. El tiempo T_1 es del orden de 200 a 3000 microsegundos para un campo de 1.5 Tesla y es más corto para las grandes moléculas. La segunda relajación transversal se produce por el desfase de los espines, creando heterogeneidades de campo

y, por tanto, de frecuencia de precesión. Los espines que no tienen exactamente la misma frecuencia se desfazan rápidamente. Esta caída de imantación transversal sigue una curva exponencial decreciente caracterizada por el tiempo T_2 , tiempo utilizado por la imantación transversal para retornar a 37% de su valor inicial. La relajación transversal es mucho más rápida que la relajación longitudinal: T_2 es siempre menor o igual a T_1 .

La configuración material básica de la resonancia magnética nuclear

La instrumentación se basa en gran medida en la electrónica y consiste en una serie de módulos interconectados; el primero de ellos es el llamado sistema núcleo, el cual genera las señales en tiempos precisos y el registro de ellas, así como el procesamiento y el desplegado de los datos; el segundo es un transmisor y receptor de radiofrecuencia, cuyas señales después de ser amplificadas son digitalizadas a 14 bites, análogos a 62.5 MHz de los convertidores digitales. La señal una vez muestreada es mezclada digitalmente con las funciones sintetizadas de senos y cosenos para generar en salida cuadraturas de baja frecuencia, mismas que son filtradas antes de pasar al procesador digital de señales para futuros procesa-

mientos y almacenamiento. De requerirse la excitación de una señal precisa, se usa otro sintetizador con capacidad para generar la amplitud, fase y frecuencia solicitada. Estos procesos han sido implementados gracias al desarrollo de los procesadores digitales y a un módulo de control que utiliza un BUS (Bus Serial Universal) para comunicarse con una computadora huésped. La interfase gráfica es proporcionada por una aplicación de Windows®.

El sistema ha sido diseñado para interactuar con un número importante de sondas NMR. El tipo de sonda se determina de acuerdo con las aplicaciones que se pretendan realizar, y aunque cada una tiene un requerimiento de poder específico, todas tienen en común un amplificador de radiofrecuencia y un duplexador (dispositivo de acoplamiento del emisor y receptor dentro de la misma antena). Existen en la actualidad varios diseños, todos con una resolución unidimensional, basada en la variación espacial del campo magnético por unidad de tiempo (gradiente magnético).

Diseños de equipos NMR

En sus inicios, la NMR requería de equipos caros y de gran tamaño; sin embargo, con los avances en computación, electrónica y tecnologías de imanes permanentes la plataforma tecnológica de instrumentación de la NMR actual es más compacta, menos costosa y portátil, y ha sido adoptada como una herramienta no invasiva para la investigación y la industria. Uno de los primeros diseños para el registro de perfiles o diagramas con NMR fue a principios de los años noventa, el sistema denominado STRAFI (Stray Field Imaging) con resoluciones del orden de algunas millonésimas (1×10^{-6} m), y a varias decenas de micras. STRAFI aún se utiliza para estudios de muestras, y éstas pueden variar desde suelos hasta resinas dentales, aunque para muestras planas su empleo ha sido limitado. También ha sido aplicado para las investigaciones de la interfase de disolución entre el agua y el jabón, así como en el monitoreo del secado de las películas de silicato de sodio en los trabajos de curado (Hughes *et al.*, 1996).

Debido a las limitaciones en la resolución por la curvatura que presenta el flujo magnético a través de la región de interés, se diseñó un nuevo magneto permanente para proporcionar perfiles de alta resolución de muestras planas denominado GARField (Gradient at Right-Angles to the Field: gradientes con ángulo recto con respecto al campo). GARField proporciona perfiles de hasta $5 \mu\text{m}$ (Glover *et al.*, 1999; Backhouse *et al.*, 2004) de muestras planas como pinturas y piel y de hasta 50 mm para contenidos de humedad en estructuras de concreto (Mitchell *et al.*, 2006).

Originalmente construido con intervalos de tiempo de relajación largos y de lenta difusión molecular para sondeos *in situ* de productos de caucho o goma (llantas de automóviles), el NMR-MOUSE (Nuclear Magnetic Resonance-Mobile Universal Surface Explorer) se usa actualmente para el estudio de materiales polimerizados, de documentos históricos en papel (Viola *et al.*, 2000) y de frescos en monumentos antiguos (Prado, 2001). El NMR-MOUSE ha llegado incluso a remplazar a los modelos STRAFI y GARField en ciertos estudios, como en las identificaciones de inclusiones de solventes dentro de polímetros, en los análisis de pinturas históricas, en la degradación de polímeros con el tiempo (Guthausen *et al.*, 2000) e incluso en los estudios de piel humana *in vivo* (Mitchell *et al.*, 2006) y en antiguas momias (Rühli *et al.*, 2007), por mencionar algunas aplicaciones.

En lo que respecta a los instrumentos para análisis de imágenes (MRI: Magnetic Resonance Imaging) se tiene el ARTOSCAN equipado con un imán permanente con intensidad de campo de 0.2 T (Teslas) y con un máximo gradiente de 15 mT/m para el estudio de líquidos confinados en matrices sólidas porosas como rocas de construcción de monumentos históricos (Borgia *et al.*, 2000)

De los equipos antes citados, sin duda el NMR-MOUSE es el más adecuado para la restauración del patrimonio cultural, ya que proporciona imágenes en dos dimensiones por medio de un aparato de tamaño pequeño con definición en multicapas y resoluciones del orden de 2 mm y penetraciones de hasta 7 mm, es portátil y puede ser manipulado por una sola persona.

Aplicaciones en restauración con el modelo NMR-MOUSE

Las aplicaciones que se han hecho a nivel mundial con el NMR-MOUSE en los trabajos de conservación del patrimonio cultural son variados; por ejemplo el trabajo realizado en la cripta-pórtico del Colle Oppio en Roma (Blümich *et al.*, 2003), para el estudio de la distribución de los tamaño de los poros según su tamaño en frescos de arte antiguos, y donde el NMR-MOUSE se colocó a 1 mm de distancia de la superficie del fresco para evitar daños a la estructura. Los resultados obtenidos mostraron fuertes señales del fresco húmedo en tiempos cortos y largos periodos de relajación, lo cual indica así la presencia de grandes poros conteniendo agua. Mientras en muros con menor cantidad de agua las señales fueron casi imperceptibles en tiempos largos de relajación, indicando que los poros grandes se encontraban secos.

También se utilizó para la detección de la humedad en las pinturas murales de la capilla Serra Chapel en la iglesia de Nostra Signora del Sacro Cuore en Roma, pintadas en el siglo XVI por Pellegrino degli Aretusi, un ayudante de Raphael (Proietti *et al.*, 2007). El trabajo fue realizado *in situ* con un equipo de NMR Lateral tipo ProFiler de Broker Biospin, variante del NMR-Mouse (Mobile Universal Surface Explorer), con dos sondas de 18.153 MHz y 17.3 MHz para medidas de capas de ≈ 1 mm y de ≈ 2.5 a 3.5 mm de profundidad, respectivamente. El procesamiento de los datos permitió determinar que la intensidad de los *ecos de Hahn* (*dos impulsiones de radio frecuencia con un mismo ángulo de excitación producen un eco de Hahn cuya amplitud depende de T2*) es proporcional a la cantidad de agua, obteniéndose así la distribución del contenido de humedad en todo el muro pintado. Asimismo, se utilizó en las investigaciones de un antiguo fresco dentro del Coliseo de la antigua Roma (Sharma *et al.*, 2003), preservado con alta tasa de humedad, y en la identificación, medida y cuantificación de micro poros en muestras de porcelanas (Casieri *et al.*, 2005) y para caracterizar los procesos de cristalización en materiales de construcción permeables con tamaños de poros bien definidos (Rijniers *et al.*, 2005).

Además de los ejemplos anteriores de aplicación en frescos, pinturas y cerámicas, el NMR-MOUSE ha sido aplicado con éxito en otros variados campos de la restauración del patrimonio cultural, por ejemplo:

1) El análisis de la cuantificación de la humedad en maderas; una característica importante porque muchas propiedades mecánicas en gran medida varían de acuerdo con el contenido de agua, la cual se encuentra normalmente bajo el llamado punto de saturación de la fibra (FSP, por sus siglas en inglés); esto es, el límite sobre el cual el agua empieza a llenar las cavidades de las células de la madera. El FSP para todas las especies corresponde aproximadamente a 30% en masa de agua contenida (Hygreen y Bowyer, 1996); con valor inferior, la madera se encuentra en un estado higroscópico y puede absorber o liberar agua en respuesta a las modificaciones ambientales termo-higrométricas. El método tradicional de referencia establece que el contenido de humedad es gravimétrico (M_c) y se define por:

$M_c = m_{wa}/M_d = m_T - m_D/M_d$; donde m_D es el peso seco de la muestra, m_T es la masa total, y m_{wa} es la masa de agua.

Este método tiene sin embargo importantes limitaciones referentes a la sensibilidad con la cual m_T o m_D pueden ser evaluados en muestras grandes, y además es invasivo, dado que resulta necesario poner la muestra de madera en un horno para calcular m_D . Existen otros métodos para conocer la humedad en la madera como el método eléctrico, aunque también es invasivo e impreciso porque muchos resultados pueden ser el efecto de factores químicos y físicos como las impurezas, la dirección de algunos granos de madera y los defectos de la misma. En consecuencia, para medir el contenido de humedad en maderas de manera no-invasiva, ya sea por interés de restauración de patrimonio cultural (Casieri *et al.*, 2004) o industrial, el método de NMR unilateral parece ser el más adecuado (Balibanu *et al.*, 2002), pues permite analizarlas tanto a nivel macroscópico como microscópico, además de aportar información cuantitativa sobre el agua y otros componentes de la misma (Maunu, 2002). Se han realizado varios trabajos que corroboran la efec-

tividad del método (Labbé *et al.*, 2002), aportando información sobre la distribución y concentración del agua en la madera durante el secado y la absorción (Menon *et al.*, 1987). Como la madera es un material poroso cuya matriz incluye macromoléculas, principalmente de celulosa que se unen con el agua por medio de enlaces con los átomos de hidrógeno, el agua puede jugar dos papeles principales en la estructura microscópica de la madera, como hidratante (el agua en las paredes de las células) y como agua libre. Por tanto, el agua presenta tres señales de los protones del hidrógeno (^1H) que pueden ser detectadas y medidas por la NMR: como agua en las paredes de la célula, agua libre y algunos hidrógenos alojados en las macromoléculas de la madera. Estas últimas tienen un tiempo de relajación transversal (T2) de décimas de microsegundos, haciéndolas separables de las células con agua, las cuales tienen un T2 de cientos de microsegundos.

2) En los análisis sobre documentos de papel. El papel ha sido por muchas centurias el único material de registro cultural en todo el mundo, cuyos orígenes se remontan al siglo I a.C. en China, y cuya longevidad depende de la preservación física del soporte. El papel puede ser dañado en varios grados por diferentes causas; entre las más comunes se incluyen los ataques biológicos por bacterias, hongos e insectos, y los ataques químicos que se producen principalmente por oxidación y acidez.

Históricamente, el papel es un material hecho básicamente con dos componentes: celulosa y agua, con algunas impurezas paramagnéticas como iones de cobre y hierro. La celulosa en el papel es amorfa entre 40 y 60% y el remanente es cristalino, presentándose en forma de polimorfos en los sistemas monoclinico y triclinico. El papel puede ser también descrito como esquemáticamente formado por agua y celulosa amorfa y cristalina, en una estructura interconectada en escala de nanómetros (10^{-9}m). Los métodos de NMR se han aplicado en libros históricos del siglo XVII en el Instituto Central di Patología del Libro en Roma, posicionando el equipo con sensores móviles laterales NMR-MOUSE para la inspección de materiales orgánicos (Blümich *et al.*, 2003). Los

resultados corroboran que el método no es destructivo y también que los diferentes tipos de señales de la NRM pueden ser correlacionados con los diferentes estados de degradación y son la evidencia de ataques biológicos: un alto grado de degradación significa que el papel es muy frágil y no puede ser manipulado sin riesgo de desintegración; una degradación media significa que el papel es muy frágil pero puede ser manipulado; una baja degradación se refiere a que el papel presenta trazas superficiales de ataques biológicos. Se observó también que la baja en la calidad del papel se relaciona directamente con la disminución en los tiempos de relajación, tanto de los protones de la celulosa como de los del agua. La inesperada disminución de los tiempos de relajación se explica por los intercambios magnéticos entre éstos. Dada la consistencia similar, existe la posibilidad de analizar otros objetos históricos preciosos hechos de madera, piel y textiles.

Conclusiones

1) Las ventajas de usar un instrumento no invasivo y portátil como el NMR-MOUSE son múltiples, y entre ellas podemos mencionar que las medidas pueden ser hechas directamente *in situ*, ya sea en museos, bibliotecas y archivos, sin ninguna remoción de material y sin ninguna clase de efectos, con el único propósito de apoyar la preservación de una herencia cultural.

2) Con el método de NMR es posible detectar señales de agua desde 2% de humedad hasta la saturación total (Poli *et al.*, 2007).

3) El NMR proporciona imágenes en dos dimensiones por medio de un aparato de tamaño pequeño portátil, con definición en multicapas y resoluciones del orden de 2 mm de penetración hasta 7 mm de profundidad, y puede aplicarse a superficies desde 1 cm^2 .

4) En la conservación del patrimonio cultural, la utilización de la MRI (Magnetic Resonance Imaging por sus siglas en inglés) podría servir para identificar y monitorear la absorción y visualización de la distribución espacial de líquidos como el agua en muestras de rocas y para evaluar

la profundidad de penetración y distribución de los productos hidrofóbicos aplicados, así como para evaluar la eficiencia de los tratamientos de consolidación.

Por todas las ventajas presentadas, la adquisición de un equipo de resonancia magnética representaría para el INAH múltiples ventajas tanto como apoyo para las tareas de restauración que requieren del conocimiento de la distribución de la humedad y la penetración de las sustancias hidrofóbicas como para la investigación de nuevas aplicaciones que tienen que ver con la conservación del patrimonio cultural.

Bibliografía

- Backhouse, L. *et al.*
2004. "GARField Magnetic Resonance Profiling of the Ingress of Model Skin-care Product Ingredients into Human Skin in Vitro", en *Journal of Pharmaceutical Sciences*, vol. 93, núm. 9, p. 2274.
- Balibanu, F. *et al.*
2002. "Nuclear Magnetic Resonance in Inhomogeneous Magnetic Fields", en *Journal of Magnetic Resonance*, núm. 145, pp. 246-258.
- Blümich, B. *et al.*
(2003). "Unilateral NMR for Quality Control: The NMR-MOUSE", en *Spectroscopy*, vol. 18, pp. 22-32.
- Blümich, B. *et al.*
2003. "Degradation of Historical Paper: Nondestructive Analysis by the NMR-MOUSE", en *Journal of Magnetic Resonance*, núm. 161, pp. 204-209.
- Borgia, G. *et al.*
2000. "Study of Water Penetration in Rock Materials by Nuclear Magnetic Resonance Tomography: Hydrophobic Treatment Effects", en *Journal of Cultural Heritage*, núm. 1, pp. 127-132.
- Brunner, D.O. *et al.*
2009. "Travelling-wave Nuclear Magnetic Resonance", en *Nature*, núm. 457, pp. 994-998.
- Calicchia, P. y G. Bosco Cannelli
2005. "Detecting and Mapping Detachments in Mural Paintings by Non-invasive Acoustic Technique: Measurements in Antique Sites in Rome and Florence", en *Journal of Cultural Heritage*, núm. 6, pp. 115-124.
- Casieri, C. *et al.*
2004. "Determination of Moisture Fraction in Wood by Mobile NMR Device", en *Journal of Magnetic Resonance*, núm. 171, pp. 364-372.
- Casieri, C., F. de Luca y P. Fantazzini,
2005. "Pore-size Evaluation by Single-sided Nuclear Magnetic Resonance Measurements: Compensation of Water Self-diffusion Effect on Transverse Relaxation", en *Journal of Applied Physics*, vol. 4, núm. 97.
- Cipriani, G. *et al.*
2009. "Recent Advances in Swollen-state NMR Spectroscopy for the Study of Drying Oils", en *Journal of Cultural Heritage*, núm. 10, pp. 388-395.
- Doussana, C., L. Jouniaux y J.L. Thony
2002. Variations of Self-potential and Unsaturated Water Flow with Time in Sandy Loam and Clay Loam Soils", en *Journal of Hydrology*, núm. 267, pp. 173-185.
- Glover, P.M. *et al.*
1999. "A Novel High-Gradient Permanent Magnet for the Profiling of Planar Films and Coatings", en *Journal of Magnetic Resonance*, vol.139, pp. 90-97.
- Grinzato, E., P.G. Bison y S. Marinetti
2002. "Monitoring of Ancient Buildings by the Thermal Method", en *Journal of Cultural Heritage*, núm. 3, pp. 21-29.
- Guthausen, G. *et al.*
2000. "Soft-matter Analysis by the NMR-MOUSE", en *Macromolecular Material and Engineering*, Weinheim, Wiley, pp. 25-37.
- Hughes, P.D.M.
1996. "A Stray Field Magnetic Resonance Imaging Study of the Drying Silicate Films", en *Journal of Colloid and Interface Science*, núm. 177, pp. 208-213.
- Hygreen, J. G. y J.L. Bowyer
1996. *Forest Products and Wood Science*, Ames, Iowa State University Press.

- Labbé, N. *et al.*
2002. Moisture Content and Extractive Materials in Maritime Pine Wood by Low Field ^1H NMR”, en *Holzforschung, International Journal of the Biology, Chemistry, Physics and Technology of Wood*, núm. 56, pp. 25-31.
- Lauterbur, P. C.
1973. “Image Formation by Induced Local Interactions: Examples Employing Nuclear Magnetic Resonance”, en *Nature*, núm. 242, pp. 190-191.
- Maunu, G.
2002. “NMR Studies of Wood and Wood Products”, en *Progressing in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, núm. 40, pp. 151-174.
- Menon, R.S. *et al.*
1987. “An NMR Determination of the Physiological Water Distribution in Wood During Drying”, en *Journal of Applied Polymers Science*, núm. 33, pp. 1141-1155.
- Mitchell, J., P. Blümler y P.J. McDonald
2006. “Spatially Resolved Nuclear Magnetic Resonance Studies of Planar Samples”, en *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, núm. 48, pp. 161-181.
- Poli, T. *et al.*
2007. “A Portable NMR Device for the Evaluation of Water Presence in Building Materials”, en *Journal of Cultural Heritage*, núm. 8, pp. 134-140.
- Prado, P.J.
2001. “NMR Hand-held Moisture Sensor”, en *Journal of Magnetic Resonance Imaging*, vol. 19, núms. 3-4, pp. 505-508.
- Proietti, N. *et al.*
2007. “Unilateral NMR Study of a XVI Century Wall Painted”, en *Journal of Magnetic Resonance*, vol. 186, ISSUE 2, pp. 311-318.
- Rijniers, L.A., L. Pel, H.P. Huinink y K. Kopinga
2005. “Salt Crystallization as Damage Mechanism in Porous Building Materials: A Nuclear Magnetic Resonance Study”, en *Journal of Magnetic Resonance Imaging*, núm. 23, pp. 273-276.
- Rühli, F.J. *et al.*
2007. “Non-invasive Spatial Tissue Discrimination in Ancient Mummies and Bones in Situ by Portable Nuclear Magnetic Resonance”, en *Journal of Cultural Heritage*, núm. 8, pp. 257-263.
- Sharma, S. *et al.*
2003. “Analysis of Historical Porous Building Materials by the NMR-MOUSE”, en *Journal of Magnetic Resonance Imaging*, núm. 21, pp. 249-255.
- Souliè-Ziakovic, C., H. Montès y V. Bellosta
2005-2006. “Travaux dirigés de résonance magnétique nucléaire pour l’identification des composés organiques” (mecanoescrito).
- Viola, I., S. Bubici, C. Casieri y F. de Luca
2004. “The Codex Major of the Collectio Ataempiana: A Non-invasive NMR Study of Paper”, en *Journal of Cultural Heritage*, núm. 5, pp. 257-261.

