



**Istituto
Mnemosyne**
ISTITUTO PER LA SALVAGUARDIA
DEL PATRIMONIO STORICO

ARTE E RESTAURO

@nteprima

Premio Giovanni Urbani

RISONANZA MAGNETICA (NMR) PORTATILE

MAPPATURA E MONITORAGGIO DELL'UMIDITÀ NEI DIPINTI MURALI



NARDINI EDITORE

Valeria Di Tullio



TESI DEL PREMIO GIOVANNI URBANI

CULTURA E SCIENZA

DELLA DURABILITÀ DEI MATERIALI DI STORIA E D'ARTE

Fin dal 1973, Giovanni Urbani ha esplicitato l'urgente *necessità di provvedere in maniera concreta alla conservazione d'un patrimonio d'arte che, almeno in Italia, è coesteso all'ambiente come sua peculiare componente qualitativa*¹.

Il suo richiamo alla concretezza era invito a prendere atto che *la tecnica del restauro e le sussidiarie indagini di laboratorio hanno avuto assegnato un raggio d'azione che oggi risulta troppo ristretto rispetto ai problemi posti dal progressivo deterioramento dell'ambiente*.

L'Istituto Mnemosyne è parte di quella varia realtà che – per la *concreta conservazione* del nostro *patrimonio d'arte* – reputa sempre più necessario guardare, prima che al *ristretto raggio d'azione* della *tecnica del restauro*, alla complessità delle situazioni ambientali-antropiche-strutturali *d'un patrimonio d'arte che* (annotazione mai sufficientemente ribadita, anche perché insufficientemente accolta), *almeno in Italia, è coesteso all'ambiente come sua peculiare componente qualitativa*. La “qualità” dell'arte italiana, quindi, sta anche nella sua diffusione in tutti i territori della penisola. Territori che, proprio per essere qualificati dalle più svariate testimonianze di storia e d'arte, sono, ovunque, “**territori storici**”, comprensivi di numerosissimi **centri storici**.

È in coerenza con queste considerazioni che l'Istituto Mnemosyne (grazie soprattutto alla liberalità della Fondazione ASM di Brescia) ha promosso il Bando intitolato a Giovanni Urbani; ritenendo opportuno premiare, nel suo nome, le Tesi di Laurea che esplicitino ricerche programmate e condotte con processi (scientifici e storici) funzionali a incrementare le condizioni e i fattori più congrui a favorire la durabilità dei materiali di storia e d'arte nei contesti ambientali e antropici delle rispettive collocazioni. Processi di ricerca – proprio come proposto da Giovanni Urbani – funzionali a promuovere le condizioni ambientali e antropiche che rendano sempre meno necessari gli interventi diretti sulle opere umane ivi presenti.

Avendo registrato il successo di partecipazione ai Bandi del Premio “Giovanni Urbani”, l'Istituto Mnemosyne ha trovato la condivisione dell'Editore Nardini per divulgare, nel modo più economico possibile, i contenuti delle Tesi premiate e segnalate dal Comitato Scientifico di Mnemosyne, che opera anche da “Comitato di valutazione” delle Tesi che pervengono al Premio “Giovanni Urbani”.

Le Tesi, riproposte nelle ordinarie forme di ogni Tesi, sono divulgate per tre prevalenti obiettivi:

1. far conoscere le qualità di giovani ricercatori aperti alle urgenze della concreta salvaguardia del patrimonio storico dall'instabilità microclimatica che aggrava i danni indotti dalle inadeguate condizioni ambientali e antropiche;
2. evidenziare l'innovante lavoro delle Facoltà Universitarie (e degli Istituti specialistici) per maturare fondate indicazioni per la duratura conservazione del patrimonio d'arte riducendo al minimo le urgenze dei sempre più frequenti “ri-restauri” (la cui ripetizione attesta la loro insufficiente efficacia conservativa);
3. favorire la maturazione di una cultura che, per la fattiva salvaguardia del patrimonio storico, renda sempre più ordinario scegliere processi e materiali adeguati a conseguire la concreta conservazione del patrimonio di storia e d'arte con strategie che consentano di sviluppare *un raggio d'azione che non continui ad essere troppo ristretto rispetto ai problemi posti dal progressivo deterioramento dell'ambiente*.

L'Istituto Mnemosyne, anche per vedere validate sul campo le proposte di Giovanni Urbani, sarà onorato di ricevere qualificate esperienze di “conservazione programmata” che documentino processi di prevenzione delle cause di degrado e di promozione dei fattori della durabilità.

¹ GIOVANNI URBANI (a cura di), *Problemi di conservazione*, Bologna, Compositori, 1973. Questo testo, ormai esaurito, raccoglieva gli Atti della “Commissione per lo Sviluppo e la Tecnologia della Conservazione dei beni culturali” istituita nel 1971 dal Ministero per il Coordinamento della Ricerca Scientifica. Commissione nella quale Giovanni Urbani ha svolto il ruolo di Segretario. L'*Introduzione*, dalla quale è tratta la citazione (la sottolineatura in neretto è redazionale), ora è leggibile anche alle pagg. 25-29 di: GIOVANNI URBANI, *Intorno al restauro*, Milano, Skira, 2000, a cura di Bruno Zanardi e con Postfazione di Pietro Petrarola.

ISBN 9788840404080

Stampa digitale
2013 - Nardini Editore

© 2013 Nardini Editore
www.nardinieditore.it

Questa pubblicazione è protetta dalle leggi sul copyright e pertanto ne è vietato qualsiasi uso improprio.

In copertina: Strumentazione NMR portatile durante le misure sull'affresco *La Messa di San Clemente*, Basilica di San Clemente, Roma.

@nteprima è una collana di dialogo, interscambio delle competenze, risultati, ricerche, esperienze disciplinari e professionali, dei saperi.

La consistenza materica digitale/pdf permette alle sue pubblicazioni di muoversi rapidamente lungo la rete e lungo il circuito delle idee, della cultura in divenire. E, grazie alle funzionalità del digitale, rapidamente anche nell'interfaccia con il lettore.

Direttamente e rapidamente dall'autore al lettore interessato all'argomento: editoria nella sua funzione fondamentale di portare contenuti dal privato al pubblico; diffondere la cultura contribuendo con ciò al suo sviluppo. Le caratteristiche di edizione di ciascuna pubblicazione di @anteprima sono curate dall'estensore stesso – l'autore – del testo. L'opera non viene strutturata e definita nella sua forma comunicativa dalla redazione editoriale. Anteprema, ci auguriamo, della cultura che domani sarà in atto – non più solo @nteprima –, grazie a voi insieme autori e lettori.

Valeria Di Tullio

RISONANZA MAGNETICA (NMR) PORTATILE

**Mappatura e monitoraggio
dell'umidità nei dipinti murali**

NARDINI EDITORE



SAPIENZA
UNIVERSITÀ DI ROMA

NMR unilaterale per il monitoraggio e la mappatura dell'umidità nei materiali porosi. Due casi di applicazione: l'affresco della Messa di San Clemente e i materiali del Tempio Mitraico della Basilica di San Clemente a Roma.

Facoltà di Scienze Matematiche, Fisiche e Naturali
Corso di Laurea Specialistica in Scienze Applicate ai Beni Culturali

Relatore

Donatella Capitani

Candidata

Valeria Di Tullio
matricola n°301397

Relatore interno

Giovanni Ettore Gigante

Anno Accademico 2007/2008

INDICE interattivo

CAPITOLO 1. INTRODUZIONE	7
CAPITOLO 2. SCOPO DELLA TESI.....	9
CAPITOLO 3. PRINCIPI TEORICI DELLA RISONANZA MAGNETICA NUCLEARE.....	11
3.1 FENOMENO FISICO DELLA RISONANZA MAGNETICA.	11
3.2 LE EQUAZIONI DI BLOCH.....	16
3.3 SISTEMA DI RIFERIMENTO ROTANTE.....	17
3.4 ESPERIMENTO NMR.	19
3.5 MISURA DEI TEMPI DI RILASSAMENTO	19
3.5.1 Rilassamento longitudinale T_1	20
3.5.2 Rilassamento trasversale T_2	22
3.5.3 Spin eco	23
3.5.4 CPMG.....	25
3.5.5 Misura di T_2 in campo magnetico disomogeneo.....	26
3.6 L'NMR UNILATERALE: UNA NUOVA TECNICA NMR NON INVASIVA.	27
3.6.1 Breve storia della tecnica NMR unilaterale.....	27
3.6.2 Uso dell'NMR unilaterale e sonda di misura	29
3.7 TEMPI DI RILASSAMENTO NMR E DISTRIBUZIONE DELLA POROSITÀ DI ROCCE IN SATURAZIONE DI ACQUA.	33
3.7.1 Distribuzioni di tempi di rilassamento T_2 in campo non omogeneo.	35
CAPITOLO 4. L'ACQUA E I MATERIALI POROSI.....	37
4.1 I MATERIALI POROSI LAPIDEI.....	37
4.2 L'INTERAZIONE DELL'ACQUA CON I MATERIALI LAPIDEI.....	39
4.2.1 La risalita capillare.....	41
4.2.2 I processi di trasporto e assorbimento dell'acqua nei materiali porosi	41
4.3 TIPI DI UMIDITÀ.	42
4.4 LA MISURA DELL'UMIDITÀ.....	44
CAPITOLO 5. IL COMPLESSO ARCHEOLOGICO DELLA BASILICA DI SAN CLEMENTE.....	45
5.1 LA STORIA DEI RESTAURI E LO STATO CONSERVATIVO.	48
5.2 L'AFFRESCO DELLA MESSA DI SAN CLEMENTE.....	52
5.2.1 Lo stato conservativo della Messa di San Clemente.....	56
5.3 IL TEMPIO MITRAICO.	60
5.3.1 L'aspetto idrogeologico del sito.	63
5.3.2 Lo stato conservativo del Mitreo.....	64
5.3.3 I materiali costitutivi del Mitreo.....	65
CAPITOLO 6. APPLICAZIONI.....	71
6.1 DISTRIBUZIONE DELL'UMIDITÀ NELL'AFFRESCO “LA MESSA DI SAN CLEMENTE”.	71
6.1.1 Condizioni sperimentali.	73
6.1.2 Elaborazione dei dati: Contour plot della distribuzione del contenuto d'umidità.....	77
6.1.3 La calibrazione del segnale NMR.	78
6.1.4 Discussione dei risultati.	88
6.2 ANALISI CON NMR UNILATERALE DEI MATERIALI DEL TEMPIO MITRAICO.	90
6.2.1 Condizioni Sperimentali.....	90
6.2.2 Discussione dei risultati. Valutazione del contenuto di umidità.	92
6.2.3 Discussione dei risultati. La distribuzione dei tempi di rilassamento T_2	94
CAPITOLO 7. CONCLUSIONI E SVILUPPI FUTURI.....	97
RINGRAZIAMENTI.....	98
BIBLIOGRAFIA.....	99

Capitolo 1. Introduzione

L'acqua è il nemico comune della maggior parte dei materiali da costruzione ed in particolare delle opere appartenenti al settore dei beni culturali. Il deterioramento della pietra, la disintegrazione delle strutture cementizie, il distacco dei dipinti murali e degli affreschi, comportano tutti delle reazioni dirette con l'acqua [1]. Nei materiali porosi l'acqua può manifestare la sua azione distruttrice tramite fenomeni puramente fisici, come ad esempio cicli di gelo-disgelo, oppure può comportarsi da veicolo di sostanze come ad esempio i sali solubili e provocare processi di dissoluzione, cristallizzazione ed idratazione e deposizione di sali sulla superficie del materiale. La sua presenza può dare anche luogo a varie forme di attacco biologico.

In particolare la presenza di umidità nelle murature è una delle maggiori cause di degrado. L'umidità nelle murature può essere dovuta a più cause [2]: umidità da condensa, che si distingue in condensa superficiale ed interstiziale; umidità ascendente, dovuta alla risalita capillare di acqua nelle pareti; umidità accidentale, provocata dalla presenza di infiltrazioni o perdite in corrispondenza delle parti della costruzione a diretto contatto con acqua; umidità da terrapieno, dovuta al fatto che il livello del pavimento dell'ambiente interno della parete considerata è inferiore a quello del piano di calpestio dell'ambiente esterno, e quindi l'acqua che si trova nel terreno tende a passare nella parete; umidità meteorica, presente sulle superfici esterne delle murature, direttamente conseguente al fenomeno delle precipitazioni atmosferiche; umidità da costruzione, che si riscontra in una struttura durante e immediatamente dopo i lavori di costruzione o ristrutturazione.

Distinguere tra queste diverse cause non è sempre facile, perché una stessa manifestazione può essere ricondotta a più cause, così come una stessa causa può condurre a più manifestazioni.

Per questo motivo una attenta analisi delle cause e dell'estensione dei danni provocati dall'umidità nelle murature è un passaggio fondamentale per poter eseguire i successivi lavori di recupero e di conservazione.

Queste considerazioni sono particolarmente vere nel caso della conservazione ed il restauro dei dipinti murali, dove di fatto diversi fattori devono essere presi in considerazione: innanzitutto la loro particolare vulnerabilità, infatti la sottile superficie dipinta è essa stessa interfaccia fra il supporto (l'intonaco) e l'ambiente esterno; l'ampia superficie esposta agli agenti di degrado e le difficoltà nel controllo dei potenziali agenti degradanti come ad esempio gli inquinanti; la

vicinanza ad aree affollate. Per questo motivo, anche dopo il restauro i dipinti murali rimangono un sistema aperto in scambio con l'ambiente circostante e possono essere nuovamente interessati dalle stesse cause di degrado, specialmente quelle correlate all'azione dell'acqua (trasporto di sali solubili, cristallizzazione, precipitazione).

Tra i vari metodi di determinazione dell'umidità [3-5], quello gravimetrico offre una misura diretta del contenuto di acqua nei materiali. Tuttavia questo metodo prevede il carotaggio della muratura spesso non applicabile su siti che presentino superfici affrescate di alto valore artistico. In questi anni vi è stato notevole sviluppo di metodi indiretti non invasivi per la misura dell'umidità nelle murature.

Tra i metodi indiretti vi sono quelli che si avvalgono della misura delle proprietà elettriche [1]. Tali apparecchiature sono usate specialmente per controllare intonaci e strati superficiali di materiale. Per misure *in situ* si usano elettrodi ad ago. E' noto infatti che la presenza di acqua altera notevolmente le caratteristiche elettriche dei materiali porosi. In particolare la resistenza elettrica di un materiale decresce considerevolmente con l'aumentare del contenuto di umidità. Misurando allora la resistenza elettrica dei materiali si può ricavare l'umidità da curve di taratura. Un altro metodo indiretto di misura delle proprietà elettriche si basa sulla variazione della costante dielettrica. Infatti mentre i materiali asciutti hanno una costante dielettrica molto bassa (4-5), il valore dell'acqua è alto (80), per cui il metodo è anche sensibile a piccole percentuali di umidità. Entrambi i suddetti metodi possono però essere influenzati dalla presenza di sali, dalle variazioni di temperatura e dalla pressione di contatto degli elettrodi.

Un altro metodo indiretto è quello a microonde, basato sull'assorbimento di energia di onde corte in un materiale, ma anche questa tecnica può essere influenzata dalla presenza dei sali e dalle variazioni della temperatura.

Un'altra tecnica indiretta utilizzata è la termografia ad infrarosso. Questo strumento è in grado di rilevare le temperature dei corpi analizzati attraverso la misurazione dell'intensità di radiazione infrarossa emessa dal corpo in esame. Questa tecnica permette la visualizzazione bidimensionale della misura di irraggiamento e riveste un ruolo importante nella determinazione non invasiva del contenuto di umidità nelle murature. Tuttavia questo metodo non si può applicare in condizioni di temperatura e umidità estreme come per esempio nel caso studiato in questa tesi, nel sito archeologico della Basilica di San Clemente.

La risonanza magnetica nucleare, in particolare la tecnica NMR elaborata nella forma di immagine, cioè la tomografia MRI (Magnetic Resonance Imaging) è stata applicata con successo per visualizzare direttamente l'acqua liquida nei materiali solidi porosi [6,7]. Tuttavia questa tecnica è attualmente utilizzabile solo in laboratorio e richiede un campionamento dell'oggetto in

esame.

Recentemente nel laboratorio NMR dell'Istituto di metodologie del CNR di Roma, nell'ambito di un progetto europeo, è stata sviluppata una tecnica di Risonanza Magnetica completamente portatile e non invasiva utilizzata per indagini diagnostiche sullo stato di conservazione dei beni culturali [8-10]. Al contrario degli strumenti di risonanza magnetica (NMR) convenzionali da laboratorio, che richiedono un piccolo prelievo di campione, lo strumento NMR unilaterale consente di effettuare le misure direttamente *in situ* ed in maniera completamente non distruttiva, preservando l'integrità e le dimensioni dell'oggetto in esame. Con questo strumento è possibile misurare il contenuto di protoni nel campione e quindi questa strumentazione risulta particolarmente idonea per misurare il contenuto di acqua nell'oggetto investigato. Inoltre con questo strumento l'analisi viene condotta sullo strato superficiale del manufatto, ossia sul primo centimetro della muratura, laddove è di maggiore importanza la valutazione del passaggio di acqua all'interfaccia muratura-ambiente e del trasporto di sali connesso.

Lo scopo di questa tesi è stato quello di mostrare come l'NMR unilaterale possa essere usato come strumento analitico per monitorare in maniera non distruttiva la distribuzione dell'umidità in dipinti murali di alto valore storico artistico seriamente danneggiati.

Capitolo 2. Scopo della tesi

L'obiettivo di questa tesi è lo studio del contenuto di umidità e della sua distribuzione nei materiali porosi che costituiscono i beni culturali, attraverso l'utilizzo di una nuova tecnica strumentale portatile e non-invasiva come l' NMR unilaterale.

Nel presente studio sono stati analizzati due siti di alto interesse storico-artistico situati nel complesso archeologico della Basilica di San Clemente a Roma: l'affresco altomedievale della "Messa di San Clemente" e diversi materiali costitutivi del Tempio Mitraico e della Scuola Mitraica del II secolo d.C., situati nei sotterranei della Basilica.

Il sito in questione è caratterizzato da condizioni termoigrometriche tipiche degli ambienti ipogei ed è contraddistinto da una falda acquifera sotterranea che comporta tenori di umidità elevatissimi. Inoltre, mentre nel livello romano le strutture murarie sono sì sature di acqua ma l'atmosfera è relativamente stabile e non subisce influenze esterne, quindi il degrado è relativo alla sola presenza dell'acqua, nel livello superiore della Basilica paleocristiana l'interazione con l'ambiente esterno è favorito dalle aperture poste nel nartece e dall'elevato numero di visitatori. Di conseguenza, la presenza d'inquinanti esterni e l'aumento della concentrazione della CO₂, che penetrano all'interno e rimangono nella basilica inferiore, comportano un'accelerazione del

degrado, come lo sviluppo di processi di ricarbonatazione, soprattutto sulle superfici affrescate.

Lo studio diagnostico e conservativo di questi luoghi prosegue da oltre 10 anni; sono infatti stati realizzati già numerosi restauri. Tuttavia l'avanzamento del degrado, soprattutto nella fascia bassa dell'affresco della "Messa di San Clemente" sta causando la perdita del tessuto pittorico e la completa illeggibilità di uno dei primi documenti di scrittura intermedia tra latino e volgare.

Per arginare il problema è fondamentale conoscere il livello di umidità che affligge questi materiali e conoscere la mappatura della distribuzione d'acqua all'interno della muratura.

Grazie alla collaborazione fra l'Istituto Superiore della Conservazione ed il Restauro e l'Istituto di Metodologie Chimiche del CNR è stata effettuata una campagna di misure con l'NMR unilaterale sulla fascia bassa dell'affresco della "Messa di San Clemente", con lo scopo di conoscere il livello e l'estensione dell'umidità nell'affresco e quindi per la messa a punto di un progetto di risanamento del manufatto.

Nello svolgere questa tesi si è mirato al raggiungimento di diversi obiettivi.

Innanzitutto è stata eseguita la mappatura della distribuzione dell'umidità mediante misure non invasive con NMR unilaterale della parte bassa dell'affresco. Tale analisi sarà in seguito ripetuta dopo l'intervento di sbarramento orizzontale della muratura, che ha lo scopo di ridurre la risalita capillare dell'acqua.

La mappatura è stata ottenuta a due livelli di profondità utilizzando due differenti sonde di misura. La prima sonda operante sulla superficie del dipinto murale entro il primo millimetro dell'affresco; la seconda sonda operante ad una profondità di 0.5 cm. Il confronto fra le due mappature ha reso possibile non solo di individuare la distribuzione dell'umidità in prossimità della superficie dell'affresco, ma ha anche permesso di ottenere informazioni sul degrado e sullo stato di conservazione del manufatto.

Un altro importante obiettivo è stato quello di ottenere la quantità di umidità ponderale dalle misure effettuate con l'NMR unilaterale mediante la messa appunto di una specifica procedura di calibrazione. Infatti effettuando una calibrazione del segnale NMR con provini di intonaco opportunamente realizzati dai restauratori dell'ISCR, è stato possibile risalire alla quantità di umidità ponderale presente nel primo centimetro della muratura, senza effettuare alcun prelievo sull'affresco.

Altro scopo della tesi è stato quello di correlare i livelli di umidità, ottenuti con le misure NMR, alle caratteristiche morfologiche dei diversi tipi di intonaco. Le misure sono state effettuate sui materiali del Tempio Mitraico e della scuola Mitraica analizzando diversi intonaci presenti nel sito, dall'*opus caementicium* romano agli intonaci di rifinitura.

Capitolo 3. Principi teorici della Risonanza Magnetica Nucleare.

3.1 Fenomeno fisico della Risonanza magnetica.

La spettroscopia NMR misura l'assorbimento e la riemissione di radiazioni elettromagnetiche nel campo delle radiofrequenze nel caso di molecole immerse in campo magnetico. Questo assorbimento avviene ad opera dei nuclei che abbiano spin non nullo (tipicamente ^1H o ^{13}C) ed è proporzionale alla frequenza del campo magnetico realmente "sentito" dal nucleo.

Poiché i nuclei possiedono una carica ed una massa e in molti casi anche uno spin, quando essi si muovono su una traiettoria circolare possiedono anche un momento angolare [11]. (Figura 3.1).

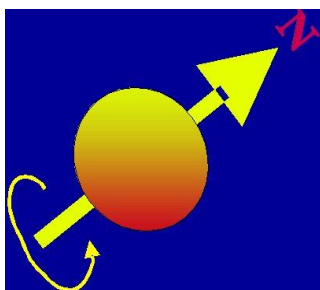


Figura 3.1 Momento angolare di spin

Da considerazioni quantomeccaniche si può affermare che il momento angolare di un nucleo è quantizzato, cioè può assumere solo un numero limitato di valori discreti:

$$P = \sqrt{I(I+1)}h/2\pi$$

in cui h è la costante di Plank ($h = 6.62606896(33) \cdot 10^{-34} \text{ J*s}$) ed I è il numero quantico del momento angolare, indicato come spin nucleare.

Il numero di spin I può essere calcolato in base alla massa atomica ed al numero atomico, come riportato nella seguente Tabella 3.1 :

Tabella 3.1

Z	A	Spin	Esempi	NMR-attivi
pari	pari	0	^{12}C , ^{16}O , ^{32}S	no

pari/dispari	dispari	semintero 1/2, 3/2, 5/2, 7/2, 9/2 ...	$^1\text{H}, ^{19}\text{F}, ^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}, ^{11}\text{B}, \text{si}$ $^{35}\text{Cl}, ^{127}\text{I}, ^{17}\text{O}, ^{27}\text{Al},$ ^{29}Si	
dispari	pari	intero 1,2,3,...	$^2\text{H}, ^{14}\text{N}$	si

Naturalmente i nuclei con $I=0$ non sono osservabili all’NMR.

$$\mu = \gamma \mathbf{I} \hbar / 2\pi$$

dove γ è detto rapporto giromagnetico e $\hbar$ è la costante di Planck.

Quando un nucleo con spin nucleare $I \geq 1/2$, viene immerso in un campo magnetico uniforme $\mathbf{H}_0$, esso è sottoposto ad una forza $\mathbf{L} = \boldsymbol{\mu} \times \mathbf{H}_0$ che tende ad allinearlo lungo il campo magnetico stesso. Le possibili orientazioni che può assumere il nucleo sono regolate dal numero quantico m , che indica le possibili direzioni che può assumere il momento angolare sottoposto all’azione del campo magnetico.

$$m = -I, -I+1, \dots, -1, 0, 1, \dots, I-1, I$$

In totale si avranno $(2I+1)$ orientazioni possibili. Ad esempio, per $I = 1/2$ avremo due possibili orientazioni, una ad allineamento parallelo ($+1/2$) e l’altro ad allineamento antiparallelo ($-1/2$) rispetto al campo $\mathbf{H}_0$.

I vettori $\boldsymbol{\mu}$ dei nuclei in presenza di campo magnetico subiscono un moto di precessione intorno alla direzione del campo $\mathbf{H}_0$. La frequenza del moto di precessione dipende dal tipo di nucleo e dall’intensità del campo magnetico:

$$\nu_0 = \gamma \mathbf{H}_0 / 2\pi$$

dove ν_0 è detta anche frequenza di Larmor.

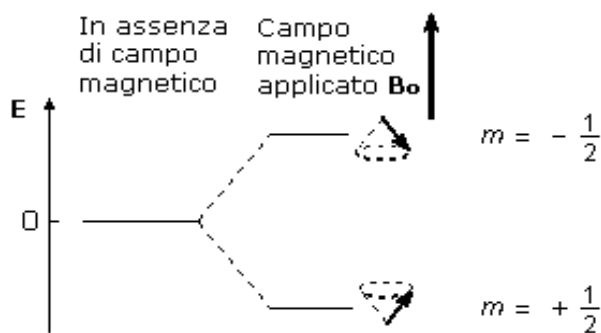


Figura 3.2: Livelli energetici di un nucleo di spin 1/2.

All’aumentare dell’intensità del campo magnetico applicato aumenta la frequenza di Larmor e di conseguenza la differenza di energia tra i livelli. In figura 3.2 sono riportati i livelli energetici di un nucleo di spin $1/2$.

All’equilibrio, la distribuzione della popolazione nei due livelli energetici N_1 (stato

eccitato) ed N_2 (stato fondamentale) con energia E_1 ed E_2 rispettivamente, è data dalla legge di distribuzione di Boltzmann:

$$N_2 / N_1 = e^{-\Delta E / KT}$$

dove K è la costante di Boltzmann, T è la temperatura assoluta, $\Delta E = E_1 - E_2 = h\nu_0$ è la differenza di energia tra i due livelli. I due stati di energia sono quasi ugualmente popolati, con un piccolissimo eccesso di popolazione nello stato energetico più basso.

Le transizioni fra i livelli energetici devono rispettare le regole di selezione che non possono essere violate, cioè: $\Delta m_I = \pm 1$.

Precedentemente si è detto che l'intensità del segnale NMR è proporzionale alla differenza di popolazione fra lo stato fondamentale e lo stato eccitato, che si è detto essere molto piccola. Quindi, in queste condizioni, cioè con la sola applicazione del campo magnetico statico H_0 , l'intensità del segnale NMR è troppo debole per poter essere osservata. In altre parole, non basta il fenomeno della precessione di Larmor per osservare il segnale, bisogna indurre il fenomeno della risonanza. Infatti ogni nucleo precessa con fase completamente casuale rispetto agli altri nuclei e quindi non esiste nessuna magnetizzazione macroscopica M risultante dalla somma dei momenti angolari di tutti i nuclei del sistema che cambia alla frequenza di Larmor.

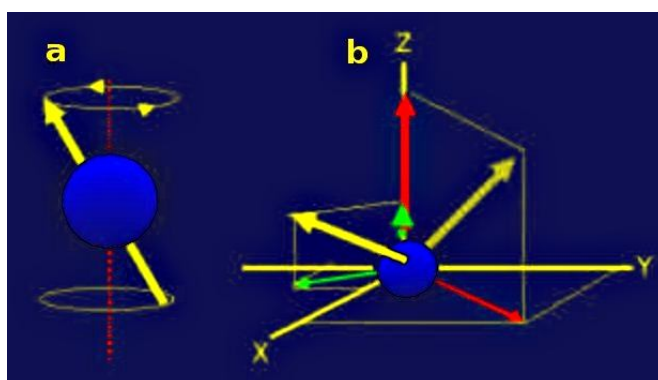


Figura 3.3: a) moto di precessione nucleare del nucleo; b) precessione casuale dei nuclei.

Alla frequenza di Larmor dunque non vi è ancora alcuna magnetizzazione osservabile nel piano XY , vedi figura 3.4a, non vi è coerenza di fase fra i momenti angolari dei nuclei e vi è solo una debole magnetizzazione macroscopica lungo l'asse z , figura 3.4b, e il segnale non è osservabile.

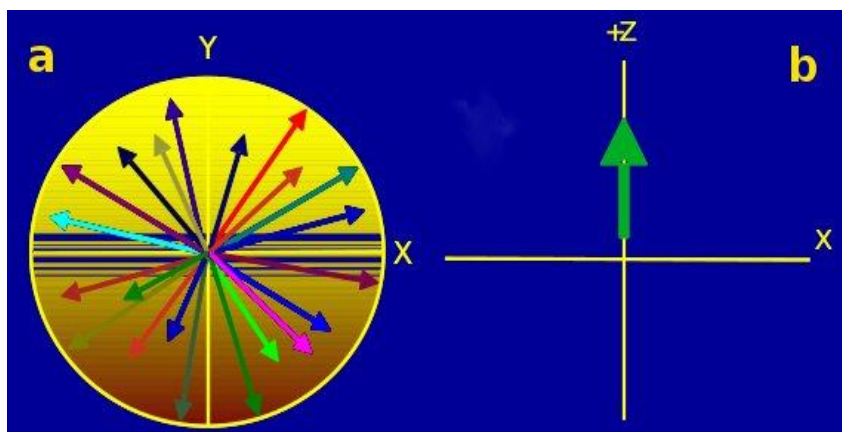


Figura 3.4: a) magnetizzazione nel piano XY; b) debole magnetizzazione macroscopica lungo l'asse Z.

Per osservare il segnale NMR bisogna applicare un campo di radiofrequenza $\mathbf{H}_1$, figura 3.5.

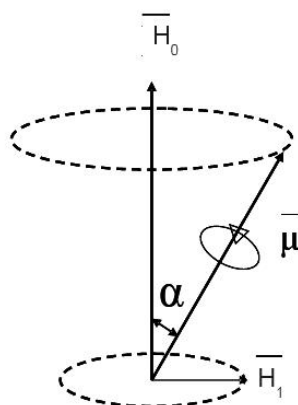


Figura 3.5: Moto di precessione nucleare in presenza del campo magnetico $\mathbf{H}$ e del campo di radiofrequenza $\mathbf{H}_1$.

Se si varia la velocità di rotazione $\mathbf{v}$ di $\mathbf{H}_1$, quando $\mathbf{v} = \omega_0 \mathbf{r} = 2\pi\nu_0$ si ha il fenomeno della risonanza e $\mathbf{H}_1$ induce grandi oscillazioni dell'angolo di rotazione α .

Ogni assorbimento di radiazione comporta un cambiamento di orientazione dello spin nucleare che ruoterà da allineato al campo a opposto al campo. Quando si verifica questa transizione di spin, si dice che i nuclei sono in risonanza con la radiazione applicata, da qui il nome di Risonanza Magnetica Nucleare. Quando si verifica il fenomeno della risonanza la magnetizzazione $\mathbf{M}$ macroscopica, risultante dalla somma di tutti i momenti magnetici nucleari del sistema, viene portata nel piano xy dove, in assenza di ulteriori sollecitazioni ruota con una frequenza pari alla frequenza di risonanza dei nuclei, figura 3.6.

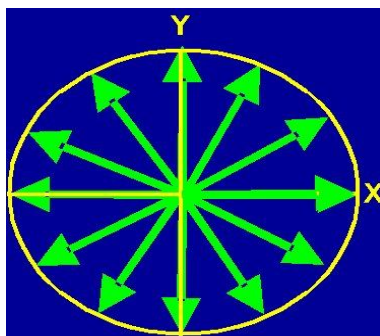


Figura 3.6: Magnetizzazione nel piano xy in presenza del campo di radiofrequenza H_1 .

In condizioni di risonanza si misura un segnale NMR che viene chiamato Free Induction Decay (FID), figura 3.7.

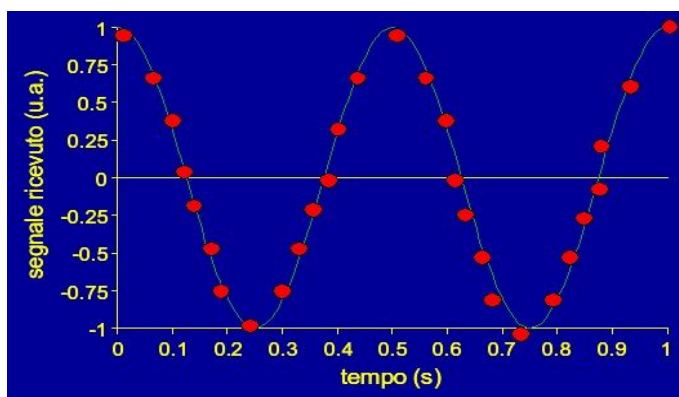


Figura 3.7: Segnale NMR, Free Induction Decay, teoricamente rilevato immediatamente dopo l'applicazione del campo di radiofrequenza H_1 .

In realtà l'oscillazione è smorzata e decade con una costante di tempo T_2 che dipende dal tipo di campione e dal grado di omogeneità del campo magnetico, figura 3.8.

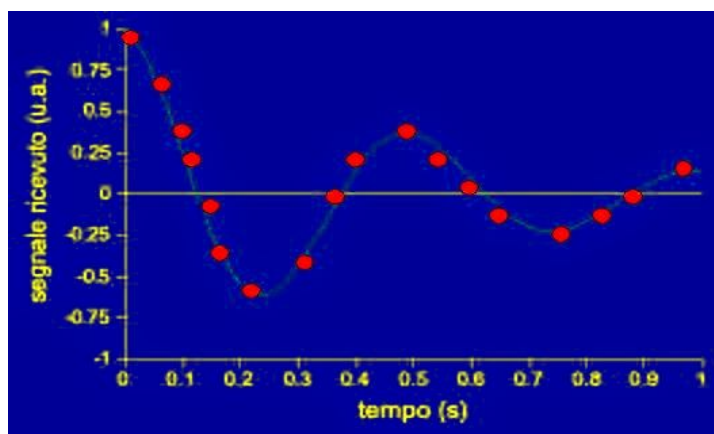


Figura 3.8: segnale NMR, Free Induction Decay, realmente rilevato immediatamente dopo l'applicazione del campo di radiofrequenza H_1 .

Applicando una trasformata di Fourier alla FID si passa dal dominio dei tempi al dominio delle frequenze ottenendo uno spettro NMR, figura 3.9.

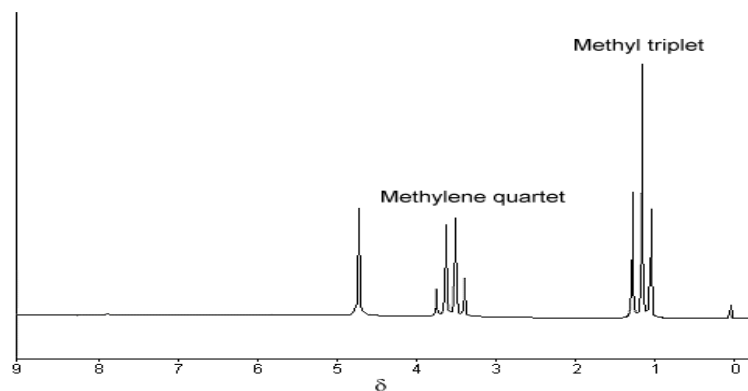


Figura 3.9: Spettro protonico di un campione di etanolo.

3.2 Le equazioni di Bloch

Bloch *et al.* [12] scoprirono che il moto della magnetizzazione macroscopica, in presenza di un campo magnetico applicato può essere espresso in termini di equazioni differenziali. L'applicazione di un campo magnetico esterno, causa un momento torcente $\boldsymbol{\mu} \times \mathbf{H}$ che determina la variazione del momento angolare intrinseco di spin $d\mathbf{p}$:

$$\frac{d\mathbf{p}}{dt} = \boldsymbol{\mu} \times \mathbf{H} \quad [1]$$

Moltiplicando l'equazione [1] per γ , il rapporto giromagnetico e ricordando che $\boldsymbol{\mu} = \gamma \times \mathbf{p}$ si ottiene:

$$\frac{d\boldsymbol{\mu}}{dt} = \gamma d\mathbf{p}/dt = \boldsymbol{\mu} \gamma \times \mathbf{H} \quad [1.2]$$

e la magnetizzazione $\mathbf{M}$ è un vettore somma dei momenti magnetici $\boldsymbol{\mu}$ allora l'equazione 1.2 può essere espressa come:

$$d\mathbf{M}/dt = \gamma \mathbf{M} \times \mathbf{H} \quad \text{dove} \quad \mathbf{M} = \sum_{i=1}^n \boldsymbol{\mu}_i \quad [1.3] \quad \text{essendo } n \text{ il numero totale di nuclei del sistema.}$$

Esprimendo il prodotto vettoriale in termini delle componenti dei due vettori lungo i tre assi cartesiani si ottiene che:

$$\mathbf{M} \times \mathbf{H} = (M_x H_y - M_y H_x) \mathbf{k} + (M_y H_z - M_z H_y) \mathbf{i} + (M_x H_z - M_z H_x) \mathbf{j}$$

Sapendo che le componenti di $\mathbf{H}$ sono :

$$H_z = H_0$$

$$H_x = H_1 \cos(\omega t)$$

$$H_y = -H_1 \sin(\omega t)$$

dove $\mathbf{H}_0$ è il campo magnetico statico e $\mathbf{H}_1$ è il campo di radiofrequenza che ruota sul piano xy

con una frequenza ω . Derivando e sostituendo le equazioni precedenti si ha :

$$\frac{dM_x}{dt} = \gamma(M_y H_0 + M_z H_1 \sin(\omega t))$$

$$\frac{dM_y}{dt} = \gamma(M_z H_1 \cos(\omega t) - M_x H_0)$$

$$\frac{dM_z}{dt} = -\gamma(M_x H_1 \sin(\omega t) + M_y H_1 \cos(\omega t))$$

Le equazioni precedenti non sono complete perché ignorano gli scambi di energia e di momento che possono avvenire fra il sistema dei dipoli magnetici che dà origine alla magnetizzazione macroscopica e l'ambiente circostante. Questi scambi di energia e momento tendono sempre a riportare la magnetizzazione ad un valore corrispondente a quello di equilibrio termico con l'ambiente circostante. Questi processi spontanei che ripristinano i valori di equilibrio termico sono indicati con il termine di "rilassamento". Si può includere l'effetto del rilassamento sulla magnetizzazione aggiungendo dei termini alle relazioni precedenti:

$$\frac{dM_x}{dt} = \gamma(M_y H_0 + M_z H_1 \sin(\omega t)) - M_x/T_2$$

$$\frac{dM_y}{dt} = \gamma(M_z H_1 \cos(\omega t) - M_x H_0) - M_y/T_2$$

$$\frac{dM_z}{dt} = -\gamma(M_x H_1 \sin(\omega t) + M_y H_1 \cos(\omega t)) - (M_z - M_0/T_1)$$

T_1 e T_2 sono rispettivamente chiamati tempo di rilassamento longitudinale e tempo di rilassamento trasversale.

3.3 Sistema di riferimento rotante.

Le equazioni di Bloch fin qui espresse, sono riferite ad un sistema cartesiano dove l'asse z si trova nella direzione del campo magnetico statico $\mathbf{H}_0$ e alla direzione del vettore di magnetizzazione $\mathbf{M}_0$. Il campo magnetico $\mathbf{H}_1$ è applicato, invece, lungo l'asse x.

Si ha assorbimento della radiazione si ottiene applicando il campo di radiofrequenza $\mathbf{H}_1$. In questo caso tutti i nuclei di una specie vengono eccitati contemporaneamente da un impulso di radiofrequenza che contiene tutto l'intervallo di frequenze necessario, compresa anche la frequenza di Larmor.

Appena abbandonato l'asse z il vettore magnetizzazione $\mathbf{M}_0$ inizia a risentire di due moti precessionali che si sommano, uno attorno all'asse $\mathbf{H}_0$ (forte) e l'altro intorno all'asse

$\mathbf{H}_1$ (debole). La risultante è un moto a spirale che sposta progressivamente $\mathbf{M}_0$ dall'asse z al piano xy (figura 3.10) .

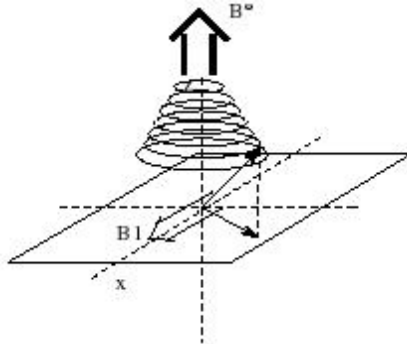


Figura 3.10: Moto a spirale della magnetizzazione dall'asse z al piano xy.

Un movimento come questo non è semplice da descrivere in un sistema cartesiano di riferimento (sistema di riferimento del laboratorio), infatti ad ogni tempo la posizione del vettore deve essere descritta da tre coordinate rappresentate dalle relative proiezioni sui tre assi.

Dato che la precessione intorno ad $\mathbf{H}_0$ avviene alla frequenza di Larmor, se immaginiamo un sistema di riferimento x', y', z' , (sistema di riferimento rotante), in rotazione rispetto all'asse z con una velocità angolare coincidente con quella di precessione di Larmor, è possibile descrivere molto più semplicemente il moto di $\mathbf{M}_0$ che avviene nel piano $z'y'$ di questo nuovo sistema di riferimento. Quindi l'equazione del moto del vettore di magnetizzazione diventa:

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \left(\frac{\partial M_x}{\partial t} \mathbf{i} + \frac{\partial M_y}{\partial t} \mathbf{j} + \frac{\partial M_z}{\partial t} \mathbf{k} \right) + \left(M_x \frac{\partial \mathbf{i}}{\partial t} + M_y \frac{\partial \mathbf{j}}{\partial t} + M_z \frac{\partial \mathbf{k}}{\partial t} \right)$$

ed essendo la rotazione matematicamente descrivibile con un prodotto vettoriale

$$\frac{\partial \mathbf{i}}{\partial t} = \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{i} \quad \frac{\partial \mathbf{j}}{\partial t} = \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{j} \quad \frac{\partial \mathbf{k}}{\partial t} = \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{k}$$

si ottiene:

$$\left(\frac{\partial \mathbf{M}}{\partial t} \right)_{\text{lab}} = \left(\frac{\partial \mathbf{M}}{\partial t} \right) + \boldsymbol{\omega} \times (M_x \cdot \mathbf{i} + M_y \cdot \mathbf{j} + M_z \cdot \mathbf{k}) = \left(\frac{\partial \mathbf{M}}{\partial t} \right)_{\text{rot}} + \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{M}$$

Quindi il moto del vettore di magnetizzazione nel sistema di riferimento ruotante è:

$$\left(\frac{\partial \mathbf{M}}{\partial t} \right)_{\text{rot}} = \gamma \cdot \mathbf{M} \times \mathbf{H} - \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{M} = \gamma \cdot \mathbf{M} \times (\mathbf{H} + \boldsymbol{\omega}/\gamma) = \gamma \cdot \mathbf{M} \times \mathbf{H}_{\text{eff}}$$

dove $\mathbf{H}_{\text{eff}} = \mathbf{H} + \boldsymbol{\omega}/\gamma$.

Quest'ultima relazione dimostra che le equazioni del moto ottenute nel sistema di riferimento del laboratorio sono valide anche nel sistema di riferimento rotante se si sostituisce $\mathbf{H}$ con $\mathbf{H}_{\text{eff}}$, ed $\mathbf{H}_{\text{eff}}$ è la somma del campo magnetico $\mathbf{H}$ e di un campo "fittizio" causato dagli effetti della rotazione.

3.4 Esperimento NMR.

Ricapitolando un esperimento NMR può quindi essere schematizzato nel modo seguente, figura 3.11.

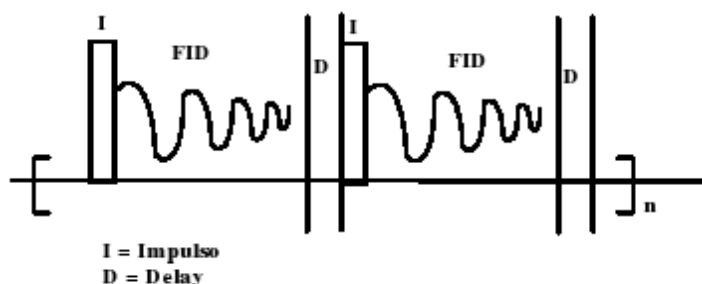


Figura 3.11: Schematizzazione del più semplice esperimento NMR.

Il sistema di spin viene eccitato con

- un impulso di radiofrequenza

- il sistema torna verso la condizione iniziale di equilibrio e contemporaneamente si registra il decadimento del segnale (FID)

- si attende un certo tempo (delay) per assicurare che il sistema sia perfettamente tornato all'equilibrio.

- si ripete il tutto per **n** volte

n viene definito come il numero di acquisizioni e sta ad indicare quanti esperimenti di risonanza sono stati effettuati, i risultati ottenuti da ciascun esperimento vengono quindi digitalizzati, salvati in un unico file e sommati fra loro. Aumentando il numero delle scansioni aumenta il rapporto tra l'intensità del segnale e quella del rumore di fondo, con conseguente miglioramento della risoluzione dello spettro.

3.5 Misura dei tempi di rilassamento

Dopo l'applicazione di un impulso possiamo distinguere due differenti componenti della magnetizzazione M_0 :

- magnetizzazione longitudinale lungo l'asse z

- magnetizzazione trasversale sul piano xy

Sono entrambe soggette a fenomeni di rilassamento in funzione del tempo.

Il primo è definito come rilassamento spin-reticolo o T_1 e il secondo come rilassamento spin-spin o T_2 .

L'evoluzione delle componenti del vettore $\mathbf{M}_0(t)$ viene descritta nel sistema di riferimento rotante con le equazioni differenziali di Bloch.

3.5.1 Rilassamento longitudinale T_1

Descrive il ritorno della componente M_z della magnetizzazione totale verso la posizione di equilibrio. Si tratta di un processo entalpico che comporta la restituzione al “reticolo” dell'energia acquisita dalla popolazione di spin durante l'impulso (o gli impulsi) di eccitazione.

Il T_1 nella maggior parte dei casi viene misurato usando la sequenza di **Inversion Recovery** (vedi figura 3.12).

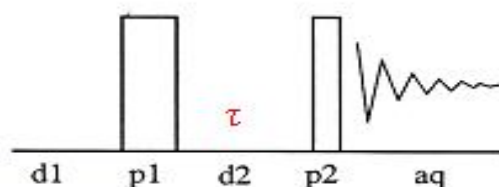


Figura 3.12: Schematizzazione della sequenza di inversion recovery

dove:

d1 il tempo tra successive scansioni ($> 5 \cdot T_1$), (tempo di riciclo)

τ è il tempo tra i due impulsi e viene variato durante l'esperimento

p1 impulso a 180°

p2 impulso a 90°

La sequenza determina un'inversione della popolazione, tale che $M = -M_z$ per effetto dell'applicazione dell'impulso a 180° . Se dopo un tempo τ si applica un impulso a 90° lungo l'asse x' , la magnetizzazione viene ruotata sull'asse y' dove viene eseguita la lettura del segnale. Per ogni valore di τ si registra il corrispondente valore della magnetizzazione.

Il rilassamento della componente M_z segue l'equazione di Bloch:

$$\frac{dM_z}{dt} = \frac{M_z - M_0}{T_1} \quad \text{con } M_x = M_y = 0,$$

Integrando questa equazione differenziale con la condizione iniziale:

$$t=0 \implies M_z = -M_0$$

si ottiene:
$$M_z = M_0 \left(1 - 2e^{\frac{-\tau}{T_1}} \right)$$

L'andamento di questa equazione è riportato in figura 3.13.

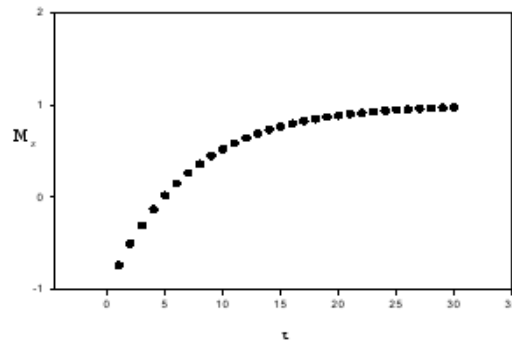


Figura 3.13: Risultato di un esperimento di inversion recovery, in cui si riporta l'intensità della magnetizzazione in funzione di τ .

Nel caso dei sistemi solidi per misurare T_1 si usa spesso la sequenza di **Saturation Recovery** (vedi figura 3.14)

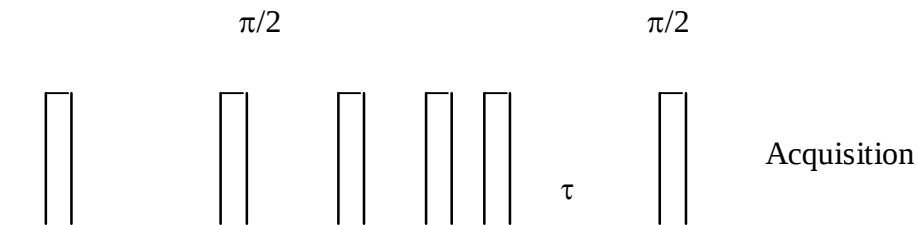


Figura 3.14: Schematizzazione della sequenza di saturation recovery.

Questa sequenza presenta il vantaggio che il tempo fra gli impulsi a 90° può essere arbitrariamente corto e inoltre permette di misurare T_1 più rapidamente dell'Inversion Recovery. Per effetto del primo impulso a 90° si annulla la componente M_z della magnetizzazione e tutta la magnetizzazione si trova nel piano xy: $M_z = 0$ e $M = M_{xy}$.

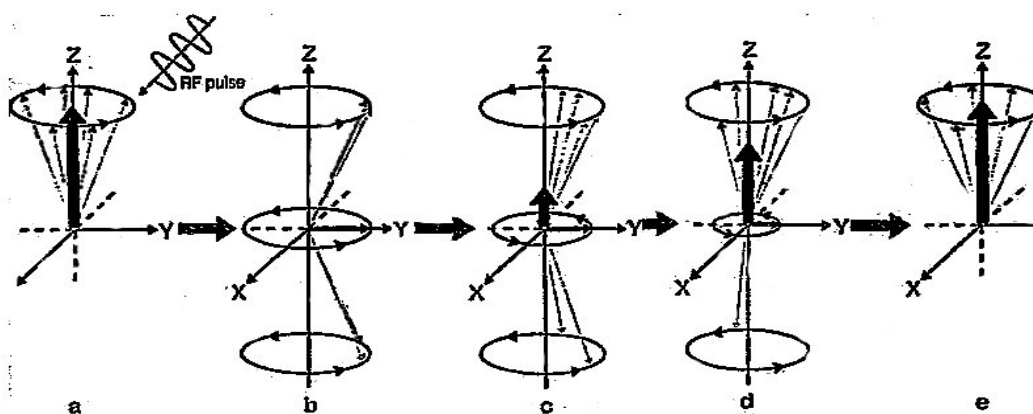


Figura 3.15: Evoluzione della magnetizzazione durante l'applicazione di una sequenza di saturation recovery

Il sistema si riporta all'equilibrio non appena cessa l'eccitazione (saturazione) vedi figura 3.15. La saturazione è ottenuta con una sequenza d'impulsi a 90° ripetuti con un tempo di separazione che decresce linearmente.

3.5.2 Rilassamento trasversale T_2

Come abbiamo già detto esiste una componente della magnetizzazione sul piano x,y che prende il nome di magnetizzazione trasversale.

Il T_2 è noto come tempo di rilassamento spin-spin a causa del meccanismo implicato nel processo, che prevede il trasferimento di energia tra gli spin.

Ogni transizione di un nucleo attraverso i suoi stati di spin modifica il campo locale di alcuni nuclei che si trovano nelle vicinanze; il tempo di vita degli stati di spin viene accorciato da tale processo, che contribuisce anche all'allargamento di riga, andando di fatto a creare delle zone di inhomogeneità magnetica.

Il rilassamento spin-spin è un processo di natura antropica che descrive la perdita di coerenza delle componenti M_x ed M_y della magnetizzazione totale al termine dell'irraggiamento a radiofrequenza. Spin che hanno diversi intorni chimici ruotano a frequenza di Larmor diverse e perciò si "sparpagliano", o in altre parole perdono la coerenza di fase.

3.5.3 Spin eco

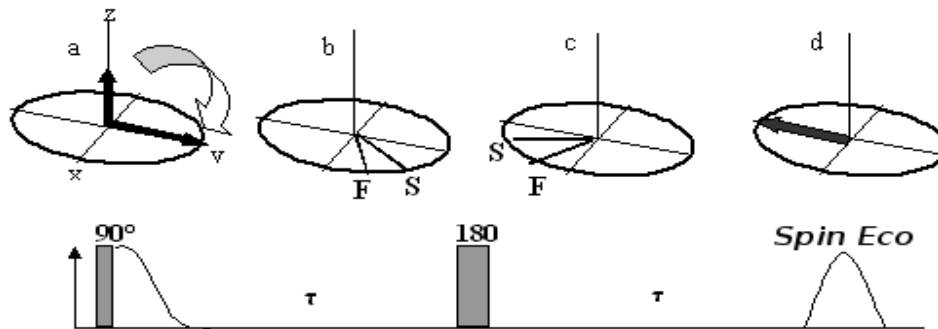


Figura 3.16: Schematizzazione sequenza di spin eco ed evoluzione della magnetizzazione durante l'applicazione della sequenza di spin eco.

Quando viene applicato un impulso a 90° lungo l'asse x la magnetizzazione che si trova inizialmente lungo l'asse z viene ruotata lungo l'asse y , figura 3.16(a). Inizialmente la magnetizzazione trasversa appare come un singolo vettore lungo l'asse y perché tutti gli spin sono in fase. Al passare del tempo, dopo che l'impulso di radiofrequenza è stato spento, gli spin iniziano a precessare a frequenze diverse in quanto si sfasano (a causa di variazione del campo magnetico statico) disponendosi a ventaglio nel piano xy (b) e alcuni spin precessano più velocemente con frequenza di Larmor più alta (**F**) ed altri meno velocemente (**S**) con frequenza di Larmor più lenta. In altre parole, nel moto di precessione alcuni spin ne precedono altri mentre altri restano indietro (b). Se dopo un tempo τ dopo avere applicato al sistema di spin l'impulso a 90° , si applica un altro impulso a 180° , gli spins ruotano intorno all'asse x (fuori dal piano xy) ed infine si trovano dall'altra parte del piano xy (c) e continuano a precessare intorno all'asse z . Però, a causa del salto indotto dall'impulso a 180° gli spin con frequenza di Larmor maggiore si trovano più indietro, mentre gli spin con frequenza di Larmor minore si trovano più avanti, cioè l'impulso a 180° ha come effetto di scambiare le etichette **S** (slow) e **F** (fast). Quindi dopo un periodo di tempo pari a τ tutti gli spin si trovano nuovamente in fase (d) e sono rappresentati come un unico vettore lungo l'asse $-y$. Questo fenomeno è chiamato "spin eco" o eco di Hahn che lo scoprì nel 1950 [13].

Lo spin eco è un eco della FID ottenuta con un impulso a 90° e la forma dell'eco è determinata dalla forma della FID. La disomogeneità del campo magnetico risulta normalmente da due contributi, uno dipendente dal tempo e l'altro indipendente dal tempo. Il contributo indipendente dal tempo dipende da disomogeneità nel campione che comportano un defasamento T_2^* ed origina quindi da differenze di suscettività magnetica fra il campo applicato $\mathbf{H}$ e il campo locale. Questo tipo di defasamento viene compensato proprio dall'applicazione dell'impulso a 180° . Il

termine dipendente dal tempo dipende dalle interazioni fra spin vicini che ruotano e vibrano. Il defasamento dovuto a questo termine non può essere compensato ed è caratterizzato dalla costante di tempo T_2 , come risultato l'ampiezza dell'eco è minore dell'ampiezza della FID iniziale di un fattore $e^{-\frac{2\tau}{T_2}}$. E' possibile ottenere un treno di echi applicando impulsi a 180° ad intervalli di tempo opportuni, ogni 2τ . Ogni nuovo impulso a 180° ha come effetto di compensare il defasamento che avviene durante il tempo trascorso dall'applicazione dell'impulso immediatamente precedente. In questo tipo di sequenza ad eco multiplo l'intensità degli echi successivi decresce esponenzialmente con una costante di tempo di T_2 , figura 3.17. Quindi la costante T_2 può essere calcolata dal decadimento costituito dall'intensità di echi successivi misurati. Gli echi misurati formano un treno di echi descritto dall'espressione $e^{-\frac{2n\tau}{T_2}}$, dove n = numero di echi.

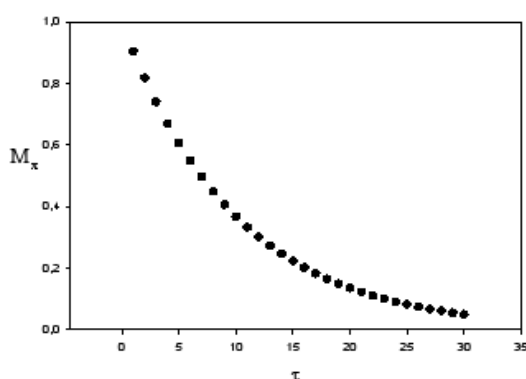


Figura 3.17: Risultato di un esperimento di spin eco, in cui si riporta l'intensità dell'eco in funzione di τ .

La sequenza di spin eco ha però un'applicabilità limitata a causa, come detto in precedenza, di disomogeneità nel campione dipendenti da differenze di suscettività magnetica fra il campo magnetico statico e il campo magnetico locale. Infatti la rifocalizzazione dell'eco dopo un impulso a 180° dipende in maniera critica dal fatto che ogni spin rimanga in un campo magnetico costante durante la durata dell'esperimento, cioè 2τ . La diffusione molecolare comporta che i nuclei si muovano da un campo disomogeneo all'altro, riducendo l'intensità dell'eco. Quindi l'effetto della diffusione in un esperimento di spin eco dipende dalla presenza di gradienti di campo magnetico (G), dal coefficiente di auto diffusione molecolare (D) e dal tempo durante il quale può avvenire la diffusione molecolare. E' stato dimostrato che in presenza di diffusione, l'ampiezza dell'eco A al tempo 2τ è proporzionale a:

$$A = \exp[-(2\tau/T_2) - (2/3)\gamma^2 G^2 D \tau^3]$$

dove γ è il rapporto giromagnetico.

In questo caso quindi l'ampiezza dell'eco non decade in modo semplicemente esponenziale. Inoltre a causa della presenza nell'espressione di τ^3 l'effetto della diffusione è particolarmente pronunciato per grandi valori di τ che vengono usati quando si devono misurare tempi di rilassamento T_2 lunghi.

3.5.4 CPMG

Sono state scritte numerose e sofisticate sequenze di impulsi come correzioni alla sequenza di spin eco sia per rimuovere gli effetti della diffusione, sia per rimuovere effetti dovuti ad errori di tipo strumentale. Fra queste la sequenza comunemente più usata è la sequenza CPMG [14,15].

La prima modifica si deve a Carr and Purcell: dopo il defasamento che segue l'applicazione dell'impulso a 180° si applica un altro impulso a 180° lungo l'asse x' al tempo 3τ che rifocalizza gli spin, poi si applica un altro impulso a 180° lungo l'asse y' al tempo 4τ , e successivamente si applicano altri impulsi a 180° ai tempi 5τ , 7τ ecc., che rifocalizzano gli spin rispettivamente ai tempi 6τ , 8τ etc formando echi alternativamente positivi e negativi.

In questo modo l'effetto della diffusione può essere virtualmente eliminato usando un tempo τ corto poiché è solo durante il periodo 2τ che la diffusione agisce riducendo l'intensità dell'eco misurato.

Lo svantaggio di questa modifica è nel fatto che quando si devono misurare T_2 lunghi è necessario applicare molti impulsi a 180° e quindi le imperfezioni degli impulsi (di tipo strumentale) possono causare errori dovuti a rifocalizzazione incompleta degli spin.

La seconda modifica si deve a Meiboom and Gill ed è stata pensata per eliminare gli errori cumulativi dovuti alle imperfezioni nella generazione degli impulsi. La sequenza è la stessa di quella precedente ma gli impulsi a 180° sono applicati lungo l'asse y' , cioè hanno una differenza di fase di 90° rispetto all'impulso iniziale di 90° . Se l'impulso a 180° è imperfetto, per esempio non è esattamente 180° ma è $(180^\circ - \delta)$, gli spin ruotano un poco al di sopra del piano $x'y'$; il rifasamento avviene nel piano $y'z'$ ma non lungo y' ; successivamente gli spin si defasano nuovamente al di sopra del piano $x'y'$; il secondo impulso $(180^\circ - \delta)$ ha lunghezza esatta per far ruotare gli spin nel piano $x'y'$; il rifasamento per il secondo eco avviene lungo l'asse y' , e così si seguito per gli altri echi.

Dunque lo scopo della sequenza CPMG (figura 3.18) è di rimuovere gli effetti di gradienti presenti nel campo magnetico statico e di compensare imperfezioni di tipo strumentale.

Teoreticamente parlando, se non vi fossero effetti di diffusione e imperfezioni strumentali, semplici esperimenti di spin eco campionati a tempi 2τ , 4τ , 6τ ecc. sarebbero identici ad un decadimento di echi acquisito con la sequenza CPMG. Nella realtà gli spin sono sempre coinvolti in moti diffusivi e ulteriori problemi si hanno usando tempi τ lunghi in presenza di gradienti di campo magnetico. E' quindi raccomandabile usare la sequenza CPMG con tempi τ brevi.

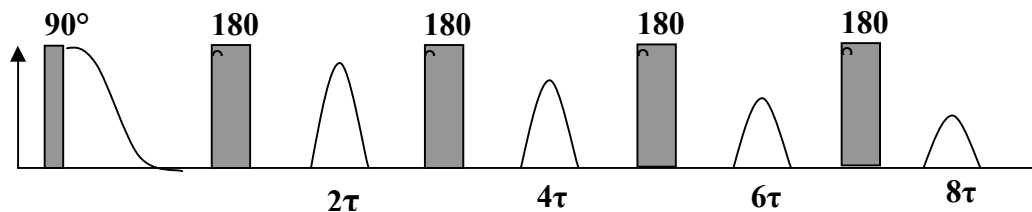


Figura 3.18: Schematizzazione della sequenza di impulsi CPMG

3.5.5 Misura di T_2 in campo magnetico disomogeneo.

Gli spin nucleari di un liquido possono muoversi dalla loro posizione iniziale a causa dei moti diffusivi. Come detto in precedenza questo evento introduce un ulteriore termine nell'equazione che descrive il decadimento del segnale di spin eco se è presente un gradiente di campo magnetico G : $A = \exp[-(2\tau/T_2) - (2/3)\gamma^2 G^2 D \tau^3]$.

Quando si considera l' n -simo eco di un treno di echi ottenuto con la sequenza CPMG dove il tempo fra due echi successivi è 2τ , il decadimento può essere scritto come:

$\exp[-(2n\tau/T_2) - (2/3)\gamma^2 G^2 D n \tau^3]$, essendo $2n\tau$ il decadimento ad un certo tempo generico τ .

Quindi la velocità di rilassamento è semplicemente: $(1/T_2) - (1/3)\gamma^2 G^2 D \tau^3$ [17].

L'accorciamento del rilassamento causato dalla diffusione influenza T_2 ma non T_1 a causa del fatto che la diffusione causa defasamento per gli spin che precessano nel piano $x'y'$.

Quando il campo magnetico è disomogeneo e sono presenti forti gradienti di campo magnetico l'effetto della diffusione accorcia comunque il tempo di rilassamento T_2 anche usando la sequenza CPMG con il tempo τ più corto possibile. Quindi si può minimizzare l'accorciamento ma non eliminarlo del tutto. In conclusione i tempi di rilassamento T_2 misurati in campo disomogeneo risultano sempre più corti dei corrispettivi misurati in campo omogeneo.

3.6. L'NMR unilaterale: una nuova tecnica NMR non invasiva.

3.6.1 Breve storia della tecnica NMR unilaterale

L'NMR unilaterale deve le sue origini all'interesse delle industrie petrolifere per la ricerca dei giacimenti di petrolio. Le prime ricerche sulla fattibilità dell'applicazione della Risonanza Magnetica Nucleare come strumento per localizzare gli idrocarburi furono condotte da Russel Varian negli anni '50 e, nel giro di pochi anni, anche i laboratori di ricerca delle più note aziende petrolifere (Shell, Mobil, Chevron) contribuirono allo sviluppo di questa tecnica innovativa [18]. Ovviamente misure NMR *in situ* di questo genere richiedevano una strumentazione molto differente da quella comunemente usata in laboratorio. Infatti invece di posizionare il campione all'interno del campo magnetico, in questo caso era il campo magnetico che doveva essere posto all'interno del campione, cioè all'interno di un pozzo di trivellazione nel sottosuolo (figura 3.19 a). Per questo motivo fu coniato il termine NMR “*inside-out*”. Con questa tecnica il sensore NMR posto all'estremità di un cavo, viene calato nel pozzo di trivellazione (*NMR well-logging*) e viene controllato a distanza (figura 3.19b). In questo modo vengono misurati i tempi di rilassamento dei fluidi (idrocarburi e acqua) confinati nelle rocce porose del sottosuolo. Da queste misure è possibile risalire ad informazioni sulla localizzazione degli idrocarburi, sulla localizzazione di bacini idrici, avere informazioni geofisiche e petrofisiche delle rocce.

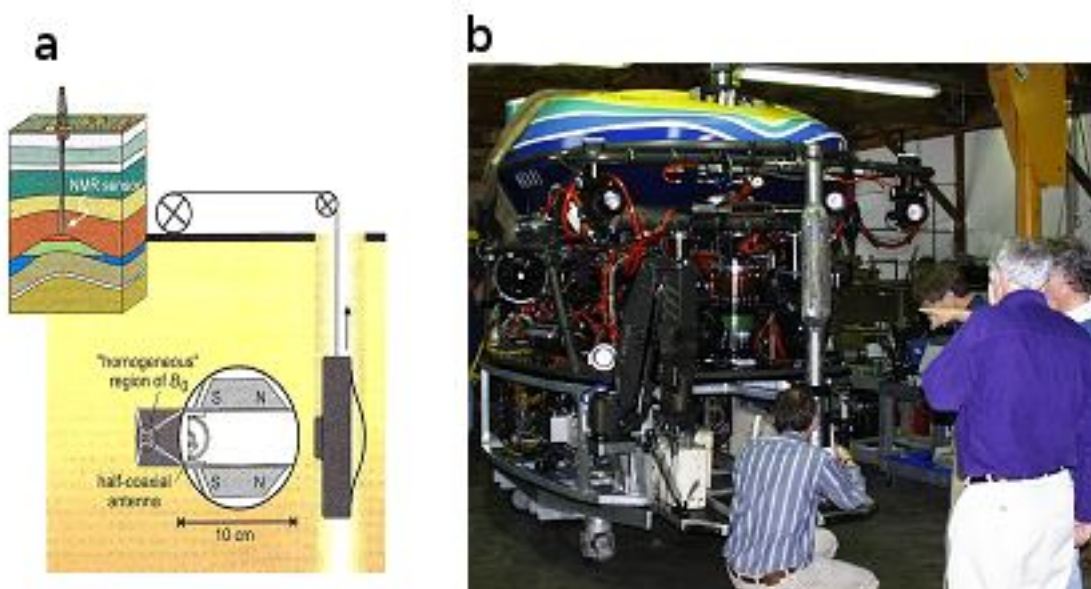


Figura 3.19: a) Schematizzazione della tecnica di NMR well logging. b) Strumento well-logging NMR operante presso l'Istituto di Ricerca dell'Acquario della baia di Monterey. In mare la sonda NMR è controllata da una nave appoggio mediante un cavo di 4 chilometri di fibre ottiche.

Basandosi sui principi dell'*inside-out* NMR, nel 1995 il prof. B. Blümich ed i suoi collaboratori hanno sviluppato e costruito l'*NMR-MOUSE* (Mobile Universal Surface Explorer) con l'intento di applicare le potenzialità dell'*NMR well logging* allo studio non distruttivo dei materiali. Le potenzialità applicative dell'*NMR MOUSE* furono verificate su diversi campioni come elastomeri, polimeri rigidi, alimenti e materiali biomedici ed i risultati mostrarono come la misura del tempo trasversale di rilassamento T_2 potesse fornire informazioni utili per monitorare il prodotto in esame [19a,b].

Il principio dell'*NMR inside-out* può essere sfruttato per lo studio di tutti quei materiali che sono inamovibili oppure sono troppo preziosi per subire un campionamento. E' il caso degli oggetti appartenenti al patrimonio culturale. In questo settore, gli ostacoli che s'incontrano nell'applicazione della tecnica NMR convenzionale sono le grandi dimensioni dell'oggetto da analizzare e l'impossibilità di effettuare prelievi di campioni in quantità adeguate. Per questo, nel campo della diagnostica sui beni culturali, si è sempre cercato di usare tecniche non invasive e portatili per effettuare analisi *in situ*. Proprio con l'intento di rendere l'*NMR* una tecnica di indagine portatile e non invasiva, dedicata allo studio dei beni culturali, da un'idea della Prof.ssa Annalaura Segre, dirigente del laboratorio NMR dell'Istituto di Metodologie Chimiche del Cnr, è nato il progetto europeo Eureka Mouse Σ!2214, in collaborazione con il prof. Blümich, con la ditta Bruker e il Dipartimento di Fisica dell'università *La Sapienza* di Roma. In questo progetto l'*NMR MOUSE* fu modificato ed implementato per lo studio dei beni culturali.

Le precedenti indagini condotte sia in laboratorio, che *in situ*, hanno permesso di testare l'*NMR* unilaterale su diversi materiali di interesse storico-artistico. Con questa strumentazione è stato possibile studiare e monitorare il degrado e, in generale, lo stato di conservazione di carta, papiri, tessuti, legno e, in generale, di materiali a base cellulosica [20,21]. E' stato inoltre possibile studiare e monitorare lo stato di conservazione di materiali porosi come i materiali lapidei, valutare l'efficacia di interventi di consolidamento e di restauro [22].

Nel caso degli affreschi i precedenti studi condotti hanno permesso di individuare eventuali sollevamenti e distacchi dello strato pittorico e di valutare l'effetto degli interventi di restauro [23,24].

Si tratta quindi di una strumentazione completamente non invasiva e portatile in grado di fornire informazioni sullo stato di conservazione di un'ampia gamma di materiali di interesse nel campo dei Beni Culturali. L'utilizzo dell'*NMR* unilaterale può essere utilizzato nella diagnostica e nella fase di controllo dello stato di conservazione del bene artistico prima e dopo il restauro.

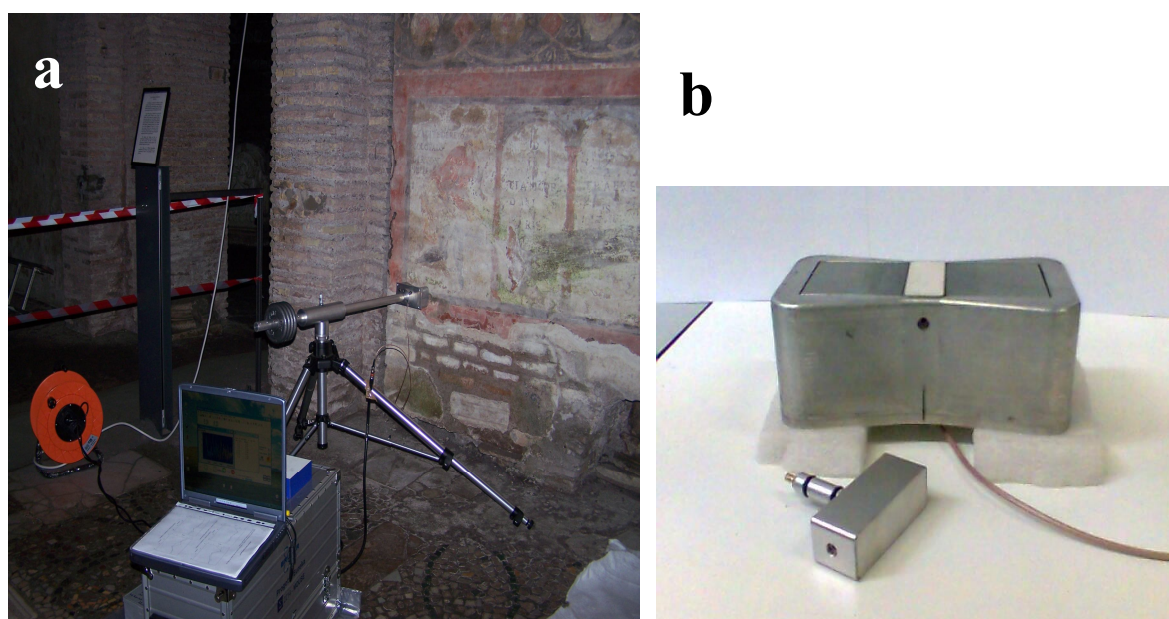
In questa tesi verrà mostrata l'applicazione dello strumento NMR unilaterale per determinare in

modo non invasivo la distribuzione dell'umidità nell'affresco della Messa di S. Clemente e per l'analisi diagnostica di alcuni materiali del Mitreo nel complesso archeologico della Basilica di San Clemente.

3.6.2 Uso dell'NMR unilaterale e sonda di misura

Come ampiamente descritto nel precedente paragrafo, l'NMR Unilaterale è una strumentazione particolarmente adatta per misure *in situ*. A differenza delle tecniche NMR convenzionali, nell'NMR unilaterale il magnete e la radiofrequenza vengono accostati al campione da un solo lato, aggirando quindi completamente il problema delle dimensioni e del campionamento dell'oggetto in esame.

In figura 3.20a è mostrato l' NMR unilaterale durante le misure dell'affresco della Messa di Sna Clemente. L'elettronica è contenuta in una valigetta e lo strumento è controllato da un PC portatile tramite un software dedicato. La sonda di misura (mostrata in dettaglio figura 3.20b) è posta su un cavalletto e avvicinata all'affresco.



**Figura 3.20: a) NMR unilaterale durante una misura sull'affresco della Messa di S. Clemente;
b) Particolare della sonda di misura utilizzata dall'NMR unilaterale.**

Nella figura 3.21 è mostrata una rappresentazione schematica della sonda di misura dell'NMR unilaterale.

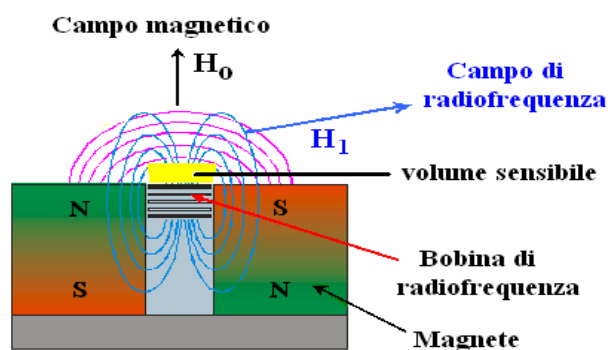


Figura 3.21: Rappresentazione schematica della sonda di misura dell’NMR unilaterale e delle linee di flusso del campo magnetico statico H_0 e del campo magnetico di radiofrequenza H_1 .

Il magnete è costituito da due magneti permanenti separati da un piccolo *gap*. Il campo magnetico H_0 è generato montando i due magneti antiparalleli su un giogo di ferro con la bobina a radiofrequenza posizionata nel *gap*. L’impulso a radiofrequenza genera il campo magnetico H_1 , le cui linee di flusso sono perpendicolari alla superficie della sonda. Il campo H_0 ed H_1 sono, approssimativamente ortogonali e il volume sensibile per la misura è quella parte di spazio, esterna al magnete, e vicina alla superficie della sonda, in cui le linee di flusso del campo magnetico H_0 sono perpendicolari alle linee di flusso del campo di radiofrequenza H_1 . Un campo magnetico di questo tipo è piuttosto disomogeneo e dipende della distanza dalla superficie. Di conseguenza per eseguire misure a diverse profondità all’interno dell’oggetto, si devono utilizzare bobine a frequenze diverse con geometrie diverse.

Attualmente l’NMR unilaterale in dotazione nel laboratorio NMR dell’Istituto di Metodologie Chimiche del CNR di Roma, dispone di 3 differenti bobine di radiofrequenza corrispondenti a tre differenti sonde di misura:

sonda di superficie: questa bobina di radiofrequenza risuona a 18.15 MHz. Con questa sonda si possono effettuare misure sulla superficie del campione, con una sensibilità fra zero e 1mm di volume di campione;

sonda 3mm: la bobina di radiofrequenza risuona a 17.3 MHz, questa sonda ha la massima sensibilità di misura fra 2.5 e 3.5 millimetri, trascurando completamente il segnale della superficie del campione;

sonda 5mm: la bobina di radiofrequenza risuona a 16.3 MHz, questa sonda ha la massima sensibilità di misura fra 4.0 e 5.5 millimetri, trascurando completamente il segnale della superficie del campione.

In figura 3.22 è mostrato l’andamento del segnale NMR in funzione della distanza del campione dalla superficie della bobina nel caso della sonda di superficie (figura 22a) della sonda 3mm

(figura 22b) della sonda 5mm (figura 22c).

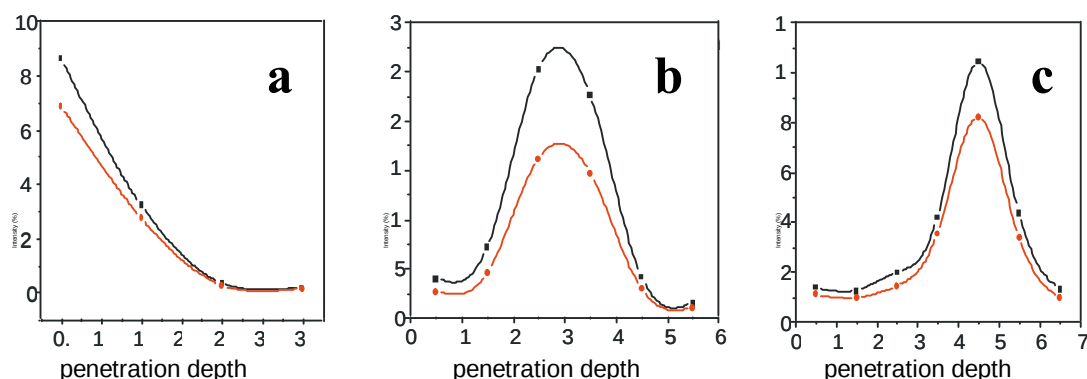


Figura 3.22: Andamento del segnale NMR in funzione della distanza del campione dalla superficie della bobina di radiofrequenza. a)sonda di superficie, bobina di radiofrequenza 18.15 MHz; b)sonda 3mm, bobina di radiofrequenza 17.3 MHz; c) sonda 5mm, bobina radiofrequenza 16.3 MHz.

Un vantaggio dell'NMR unilaterale è l'assenza di effetti di *detuning* (desintonizzazione) dipendenti dal campione analizzato. La particolare forma del circuito rende, infatti, la sonda insensibile alle proprietà dielettriche del campione. Questa proprietà è particolarmente utile quando si devono studiare materiali di alto valore artistico in luoghi non molto agevoli.

Lo svantaggio, invece, è che i campi magnetici H_1 ed H_0 sono piuttosto disomogenei (vedi figura 3.23a e 3.23b). In particolar modo il campo H_1 decresce all'aumentare della distanza dalla superficie del magnete. Il gradiente del campo magnetico H_1 introduce una dipendenza dall'angolo di precessione; cioè la durata dell'impulso dipende dall'area del campione (vedi figura 3.23 c).

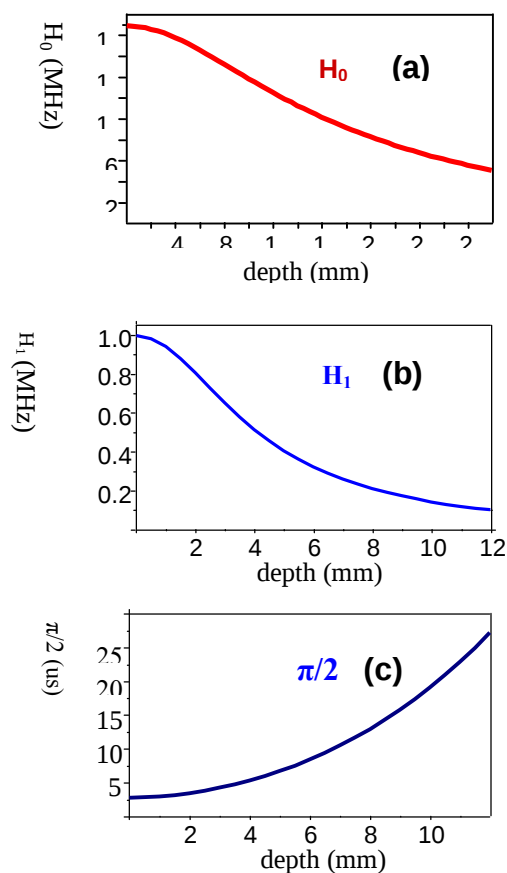


Figura 3.23: a) andamento del campo magnetico statico H_0 in funzione della distanza dalla superficie della sonda. b) andamento del campo di radiofrequenza H_1 in funzione della distanza dalla superficie della sonda. c) andamento dell'impulso a 90° in funzione della distanza dalla superficie della sonda

A causa della disomogeneità del campo magnetico, la Free Induction Decay del campione non è osservabile, perché essa decade troppo velocemente. Quindi con questa strumentazione non si possono eseguire tutti gli esperimenti che possono essere eseguiti con spettrometri NMR da laboratorio con campi magnetici altamente omogenei, ma soltanto alcuni. Infatti per minimizzare il defasamento della magnetizzazione, che porta ad un rapidissimo decadimento della FID il segnale può essere recuperato stroboscopicamente sotto forma di eco.

Gli echi sono generati da un treno di impulsi di radiofrequenza, come descritto nel paragrafo 3.5.3

Gli esperimenti che si possono eseguire con l'NMR unilaterale sono: la misura del tempo di rilassamento spin-reticolo T_1 (con la sequenza di saturation recovery) e la misura del tempo di rilassamento spin-spin T_2 (con la sequenza di CPMG), la misura della densità protonica tramite

la sequenza di spin eco o eco di Hahn. I parametri che si misurano con questi esperimenti sono correlabili allo stato di degrado, alla porosità e all'efficacia di interventi di consolidamento, restauro e pulitura. In particolare l'area del segnale NMR registrato con la sequenza di spin eco o eco di Hahn, utilizzando una t molto corta, fra 12 e 20 μ s, è proporzionale alla densità protonica del campione [25, 26]. Quindi questa misura è correlabile all'umidità presente nei materiali porosi.

3.7 Tempi di rilassamento NMR e distribuzione della porosità di rocce in saturazione di acqua.

In letteratura [17] è stato dimostrato che il rilassamento dell'acqua confinata nei pori di rocce in saturazione di acqua, è in regime di diffusione veloce. Il regime di diffusione veloce ha come effetto quello di uguagliare la densità di spin ovunque all'interno del poro e, di conseguenza, i dettagli fini della struttura non giocano alcun ruolo ed il termine che domina il rilassamento dipende solo dal rapporto fra la superficie del poro ed il suo volume S/V . In queste condizioni quindi nell'espressione del rilassamento non compare il coefficiente di auto diffusione D dell'acqua confinata nei pori. Se λ è lo spessore di uno strato di superficie tale che ogni spin che entra in questo strato sottile rilassi con una velocità di rilassamento superficiale $\frac{1}{T_{1m}}$, l'equazione

di rilassamento si può scrivere:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_{1B}} \left(1 - \lambda \frac{S}{V} \right) + \frac{1}{T_{1m}} \lambda \frac{S}{V}$$

dove T_{1B} è il tempo di rilassamento dell'acqua libera che è uguale ad 1 s.

Per esempio nel caso delle rocce di arenaria il tempo di rilassamento superficiale varia normalmente da 0.1 ms a 1 ms quindi $\frac{1}{T_{1m}} \gg \frac{1}{T_{1B}}$. In questo caso la velocità di rilassamento dell'acqua libera è trascurabile rispetto alla velocità di rilassamento superficiale e può essere trascurata. L'equazione si semplifica:

$$\frac{1}{T_1} \approx \left(\frac{\lambda}{T_{1m}} \right) \frac{S}{V} = \rho \frac{S}{V} = \frac{1}{T_{1S}}$$

Quindi il rilassamento totale è dominato dal rilassamento di superficie che, a sua volta, è proporzionale alle dimensioni del poro caratterizzate dal rapporto $a = \frac{V}{S}$.

Poiché si è in regime di diffusione veloce, tutti gli spin dentro il poro rilassano con andamento di

tipo esponenziale: $\exp\left(-\frac{t}{T_{1s}}\right)$.

La distanza diffusiva che uno spin può percorrere mediamente è dell'ordine di $\sqrt{6Dt}$. Per esempio nel caso dell'acqua libera a 25°C si ha $D=2.5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$. Quindi in un tempo di 1s (pari al rilassamento dell'acqua libera) uno spin può mediamente muoversi per una distanza di circa 120 μm . Se ci riferiamo per esempio al caso specifico di un'arenaria, questa è una tipica distanza che copre pochi pori. Dunque, muovendosi all'interno di un poro lo spin rilasserà essenzialmente a causa del fatto che durante il suo moto colpisce la superficie del poro. Come risultato il segnale della magnetizzazione totale è la somma di tutti i rilassamenti ognuno dei quali è associato ad un singolo poro o, al massimo, ad un gruppo di pori vicini. Poiché ogni tempo di rilassamento è proporzionale alle dimensioni del poro $\left(T_1 = \frac{a}{\rho}\right)$, questa è l'idea base per affermare che la distribuzione dei tempi di rilassamento NMR riflette la distribuzione delle dimensioni dei pori. Quindi il rilassamento della magnetizzazione di un fluido confinato in una roccia può essere descritto nel modo seguente:

$$\left(\frac{M(t)}{M_0}\right) = \sum_{j=1}^n f_j e^{-\frac{t}{T_j}} \quad , \quad \sum_{j=1}^n f_j = 1 \quad , \quad M_0 = M(t=0)$$

f_j è la frazione di volume di quei pori che hanno tempo rilassamento T_j . Questa equazione è valida in generale sia per T_1 che per T_2 .

Ogni tempo di rilassamento $T_j = \frac{a_j}{\rho}$ è caratterizzato dalle dimensioni del poro corrispondente ed è indipendente da tutti gli altri rilassamenti caratterizzati dalle dimensioni degli altri pori.

Si può affermare quindi che ogni singolo poro o gruppo di pori vicini rilassa in modo indipendente dagli altri poro data la corta distanza diffusiva.

Nel caso di una roccia saturata di acqua è allora possibile schematizzare il rilassamento del segnale NMR come la somma di un termine dovuto al fluido nei pori chiusi, un termine dovuto al fluido nei pori piccoli, un termine dovuto al fluido nei pori più grandi, etc., ognuno che decade con un rilassamento mono-esponenziale T_j proporzionale ad una certa dimensione di pori e con ampiezza f_j proporzionale alla quantità di nuclei di idrogeno (frazione di volume) di quella regione. Al decadimento della magnetizzazione totale può essere applicata una procedura di inversione (trasformata di Laplace inversa) per rappresentare i dati come distribuzioni di tempi di rilassamento. Sebbene queste procedura di inversione è ben noto essere un problema

matematico “mal posto”, è molto efficiente per elaborare grandi quantità di dati e correlarli con la porosità, inoltre vi è una solida base fisica per affermare che la distribuzione delle dimensioni dei pori sia continua. Esistono in letteratura molti algoritmi di inversione e questo è tuttora un argomento molto dibattuto. In figura 3.24 è stato schematizzato quanto precedentemente detto.

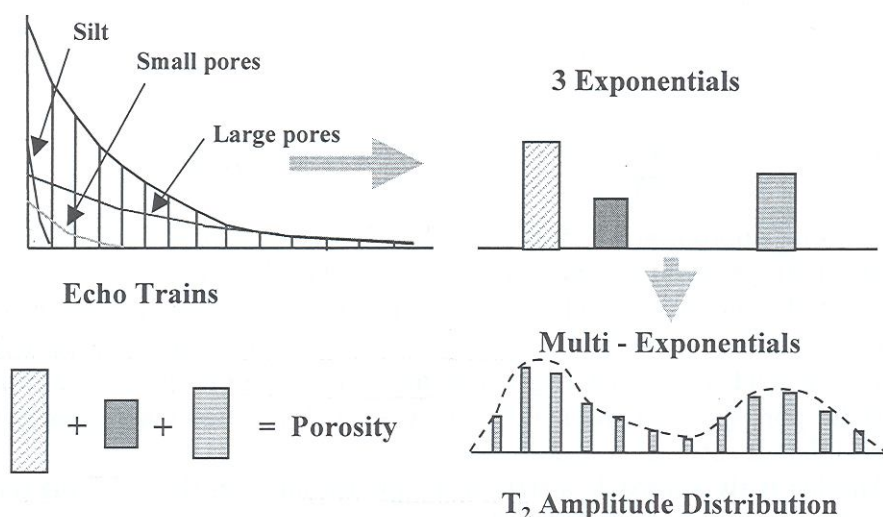


Figura 3.24: Schematizzazione di un'analisi dei tempi di rilassamento in una roccia saturata con acqua che presenta un decadimento tri-esponenziale e la distribuzione di tempi di rilassamento che si ottiene applicando un algoritmo di inversione.

Per dimostrare che è possibile descrivere il decadimento della magnetizzazione di un fluido confinato in una roccia come somma di termini esponenziali si è partito dall'assunzione del regime di diffusione veloce. È anche possibile dimostrare, in modo più complicato, che anche in regime di diffusione lenta il decadimento della magnetizzazione può ancora essere trattato come una somma di esponenziali, ma in questo caso ogni singolo rilassamento è proporzionale ad a^2/D invece che ad a/ρ .

In letteratura esistono molti esempi di ottime correlazioni fra la distribuzione dei tempi di rilassamento NMR e la distribuzione delle dimensioni dei pori ottenute con il metodo della porosimetria a mercurio.

3.7.1 Distribuzioni di tempi di rilassamento T_2 in campo non omogeneo.

Nel caso di fluido confinato nelle rocce esistono però anche dei gradienti interni dovuti a differenze di suscettività magnetica fra il fluido nei pori e la matrice solida. È stato dimostrato che questo tipo di gradiente interno è proporzionale all'intensità del campo magnetico applicato

e che il conseguente allungamento della velocità di rilassamento (accorciamento di T_2) è proporzionale al quadrato del campo magnetico applicato. Questo è quindi un effetto che può essere minimizzato eseguendo le misure a bassa intensità di campo magnetico statico applicato.

In precedenza si è visto come il processo di rilassamento T_2 , e non T_1 , sia influenzato anche dall'effetto della diffusione molecolare.

Dunque la velocità di rilassamento di un fluido in una roccia in presenza di diffusione in gradiente di campo magnetico è esprimibile come:

$$\frac{1}{T_1} = \rho_2 \frac{S}{V} + \frac{(\gamma G \tau)^2 D}{3} \quad \text{dove } D \text{ è il coefficiente di diffusione e } G \text{ è il gradiente di campo}$$

magnetico. Questa equazione è valida per tempi di diffusione (τ) molto corti e per la stessa durata del tempo di diffusione l'esistenza di un gradiente di campo magnetico intenso causa comunque un defasamento degli spin più veloce. Naturalmente più è intenso il gradiente di campo magnetico più il valore del tempo di diffusione per cui l'equazione è approssimativamente valida, è breve.

Dunque quando il tempo di diffusione è lungo per descrivere il tempo di rilassamento di un fluido nella roccia bisogna tenere in considerazione almeno due ulteriori effetti: la presenza di gradienti di campo magnetico e la diffusione ristretta. Questi sono due effetti complicati e difficili da trattare rigorosamente a livello teorico.

Il caso dell'NMR Unilaterale è difficile da trattare perché il campo è disomogeneo con presenza di gradienti di campo magnetico abbastanza intensi. Dunque per poter validare le distribuzioni di tempi di rilassamento ottenute con NMR Unilaterale è anche importante misurare queste distribuzioni in campo magnetico omogeneo. In questo modo è possibile valutare l'entità dell'accorciamento dei tempi di rilassamento T_2 misurati.

Nonostante l'uso della sequenza CPMG e l'uso di tempi di diffusione più brevi possibili, l'esperienza precedente [25] ha dimostrato che comunque valori di T_2 misurati con NMR Unilaterale sono sempre più brevi dei corrispettivi misurati in campo omogeneo. Chiarito questo punto e chiarito il fatto che bisogna usare cautela nel correlare le distribuzioni di T_2 direttamente con la porosità, questi dati possono comunque dare molte informazioni.

Capitolo 4. L'acqua e i materiali porosi.

La scienza della conservazione si occupa, in primo luogo, nel determinare le cause di alterazione di un manufatto di interesse storico-artistico. Conoscere per poi riuscire a progettare un intervento per rimuovere o quanto meno limitare quelle cause responsabili dell'accelerazione dell'invecchiamento. In fisica ogni fenomeno spontaneo è irreversibile e questo vale anche per tutti i processi di degrado che interessano i beni culturali. Per questo conservare vuol dire conoscere i materiali che costituiscono il manufatto; studiare l'ambiente in cui vive il manufatto e individuare le relazioni che avvengono tra questi due protagonisti al fine di rallentare l'avanzare del degrado.

Tra le cause di alterazione maggiormente studiate per i materiali porosi, assume un posto di riguardo il degrado dato dall'azione dell'acqua. In questo capitolo verranno illustrati gli effetti dell'umidità nei materiali porosi in particolare nei lapidei artificiali e naturali usati nell'edilizia storica. Nei materiali porosi l'acqua riesce a veicolare all'interno del materiale grazie alla rete di pori e capillari, per questo motivo nel successivo capitolo verranno brevemente descritte le caratteristiche porosimetriche dei materiali lapidei.

4.1 I materiali porosi lapidei.

La porosità è uno dei più importanti parametri che determinano il comportamento fisico-chimico e meccanico dei materiali a contatto con l'acqua. La porosità è una quantità scalare ed è definita come: $P = V_p / V_m$ cioè dal rapporto tra il volume dei pori V_p e il volume totale V_m del materiale. Essa viene distinta in porosità chiusa e in porosità aperta. I pori chiusi non comunicano con l'esterno, di conseguenza, risultano impermeabili ai fluidi. I pori aperti, invece, sono definiti come il volume apparente di un materiale, cioè l'insieme dei vuoti che comunicano con l'ambiente esterno. Tale definizione si riferisce giustamente a pori comunicanti e non; nel caso specifico delle problematiche di degrado i pori chiusi possono anche essere trascurati, dato che i processi di alterazione si verificano solo in funzione del movimento dei fluidi, e dell'acqua in particolare. La porosità totale può essere espressa in percentuale. E' inoltre fondamentale conoscere la forma e la dimensione dei pori. In base alla geometria, possono essere classificati a forma sferica, cilindrica, allungata e a collo di bottiglia, possono costituire spazi tra i componenti cristallini o attraversare i singoli cristalli, oppure possono essere classificati in base alla loro genesi in pori primari, da dissoluzione, da fratture e da contrazione [27].

La dimensione dei pori è estremamente variabile, va da pochi angstrom (Å) a svariati millimetri.

Discontinuità, o spazi vuoti di dimensioni maggiori vengono chiamati cavità e non contribuiscono al fenomeno capillare di assorbimento dei fluidi (il travertino, alcuni tufi, scorie vulcaniche e le pomici vengono chiamate infatti rocce vacuolari). Esistono diverse classificazione dei pori in funzione della loro dimensione, in tutte si ipotizza che i pori abbiano sezione cilindrica e se ne considera il raggio o il diametro. Va sottolineato che si tratta di una schematizzazione che solo raramente corrisponde alla vera dimensione dei pori ed è solo utile ai fini di calcolo. Una classificazione spesso adottata nei materiali lapidei è [28]:

- micropori, pori con raggio compreso tra $10 \text{ \AA}$ e $2.5 \text{ }\mu\text{m}$;
- macropori, pori con raggio compreso tra $2.5 \text{ }\mu\text{m}$ a pochi mm.

Se si pensa che la dimensione di una singola molecola di H_2O allo stato gassoso è all'incirca di $10 \text{ \AA}$, è evidente che i pori a raggio minore risulteranno impermeabili.

Gli standard internazionali (IUPAC)[29] classificano i pori come:

- Micropori: raggio $< 0.001 \text{ }\mu\text{m}$;
- Mesopori: raggio tra $0.001 \text{ }\mu\text{m}$ e $0.025 \text{ }\mu\text{m}$;
- Macropori: raggio $> 0.025 \text{ }\mu\text{m}$.

Oltre alle dimensioni dei pori, è di estrema importanza la distribuzione dei pori in funzione del diametro, soprattutto per valutare il comportamento del materiale a contatto con l'acqua e di conseguenza per prevedere l'azione dei cicli gelo-disgelo, reattività chimica, ecc.

In tabella 4.1 sono mostrati i valori della porosità, ottenuti con la porosimetria a mercurio e desunti dalla letteratura, di diverse tipologie di materiali lapidei non alterati sia naturali che artificiali. Questi valori devono essere presi solo come riferimento, in quanto in ciascun materiale esiste una discreta variabilità in funzione del diverso litotipo, della cava di estrazione e dei diversi processi di fabbricazione.

Tabella 4.1 Caratteristiche porosimetriche di diversi materiali usati nell'edilizia antica [30].

Materiale	Genesi	P_a (%)	Dimensione (μm)
Travertino	sedimentaria/deposito chimico	5-7	> 10
Tufo vulcanico laziale	piroclastica	20-50	
Pietra di Lecce	sedimentaria organogena	35-40	< 1
Marmo di Carrara	metamorfica	2-3	< 0.1
Arenaria Pietra Serena	sedimentaria/clastica	7-9	
Malta a calce e sabbia	-	25-35	
Malta cementizia da	-	15-20	< 0.1

iniezione			
Mattone (XVII sec.)	-	40-45	1-2

Le misure porosimetriche servono per calcolare: porosità, distribuzione dei pori e la superficie specifica (la superficie di apertura dei pori espressa come m^2/m^3). La porosità può essere calcolata attraverso metodi diretti e indiretti. I metodi diretti sono quelli che misurano la porosità effettiva e vengono applicati di solito su un campione del materiale (osservazione SEM o MO) mentre i metodi indiretti si basano sulla misura di proprietà correlate alla porosità come la densità, la permeabilità ai fluidi, la capacità d'assorbimento, ecc.; tra questi si ricordano la porosimetria a mercurio, misure di assorbimento d'azoto e test d'assorbimento di acqua per immersione.

Il comportamento dei materiali lapidei a contatto con l'acqua è quindi intimamente connesso alle caratteristiche porosimetriche. La quantità di acqua assorbita, sia in fase liquida che in fase vapore, e il suo movimento (per gradienti di concentrazione, di temperatura e di umidità) è alla base di tutte quelle reazioni che causano il degrado e, nel caso peggiore, la distruzione del bene artistico.

4.2 L'interazione dell'acqua con i materiali lapidei.

L'acqua in natura è tra i principali costituenti degli ecosistemi ed è alla base di tutte le forme di vita conosciute, uomo compreso. La molecola dell'acqua ha il legame O-H covalente polare e la distanza di legame tra i due atomi è di 0.99 Å allo stato gassoso, 0.96 Å allo stato solido mentre l'angolo di legame è 109.5° per il ghiaccio e 104.5° per il vapore. La struttura è tetraedrica asimmetrica a causa del dipolo elettrico determinato dalla differenza di elettronegatività tra ossigeno e idrogeno. La densità dell'acqua aumenta all'aumentare della temperatura, da 0 a 4°C, e poi diminuisce come in tutti i liquidi. La viscosità dell'acqua diminuisce con la pressione a temperature inferiori a 30°C, questo perché a livello microscopico l'aumento di pressione, a temperature basse, favorisce l'ordinamento delle molecole e il flusso molecolare ne è facilitato [31]. L'acqua ha un'elevata costante dielettrica, è, inoltre, un ottimo solvente ed un agente ossidante. Rispetto a tutti i materiali porosi è un liquido bagnante. La grandezza fisica che descrive questo fenomeno è la tensione superficiale σ ; ed è definita come la forza per unità di lunghezza esercitata sull'orlo della superficie libera.

In altri termini se potessimo dividere a metà la goccia sferica di raggio r , i due emisferi si attrarrebbero con una forza $F = 2 \pi r \sigma$ che si ripartisce lungo la circonferenza massima di

perimetro $2 \pi r$, come mostrato in figura 4.1. [32]

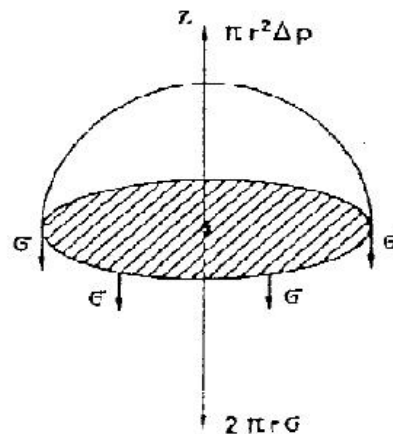


Figura 4.1: Forze che agiscono su mezza goccia di liquido.

L'elevata tensione superficiale dell'acqua è legata alla sua natura polare. L'acqua calda ha migliori proprietà detergenti giacché la sua minor tensione superficiale la rende un agente bagnante più efficace in quanto permette di raggiungere porosità e fessure piuttosto che aggirarle per effetto dell'elevata tensione superficiale. Quando una goccia si deposita sulla superficie di un materiale si esercitano delle forze di adesione tra le molecole del materiale e le molecole di acqua, che vanno a competere con quelle di coesione. La maggiore, o minore, affinità tra materiale e acqua è data dall'angolo di contatto θ , cioè dall'angolo sotteso dalla tangente alla curva generata dall'interfaccia liquido/gas nel punto in cui le tre fasi si toccano. Le forze risulteranno in equilibrio quando la somma delle tensioni superficiali alle diverse interfacce, è uguale a zero.

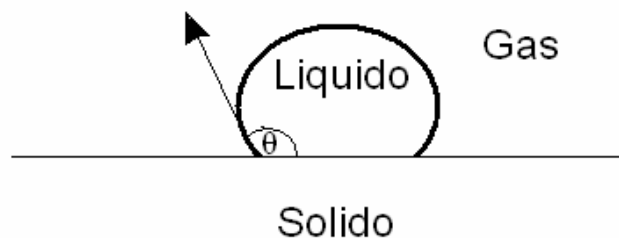


Figura 4.2 Rappresentazione dell'angolo di contatto.

Se θ è $< 90^\circ$ il liquido è bagnante, al contrario, se $\theta > 90^\circ$ il liquido non è bagnante. Inoltre, quando il liquido è bagnante le forze di adesione superano quelle di coesione e la superficie del liquido ha una curvatura concava (menisco concavo); nel caso contrario la curvatura risulta convessa (menisco convesso).

4.2.1 La risalita capillare.

L'affinità tra acqua e materiale si verifica anche sulle pareti dei capillari e provoca una forza di attrazione capace di far risalire l'acqua all'interno del capillare anche verticalmente, vincendo la forza di gravità. La variazione di pressione Δp che esercita la spinta è calcolabile mediante l'equazione di Washburn :

$$\Delta p = \frac{2\sigma \cos(\theta)}{r_c} \quad (4.4)$$

σ è la tensione superficiale del liquido, r_c è il raggio del tubo capillare e θ è l'angolo di contatto. Nel caso in cui $\theta < 90^\circ$, come per l'acqua, il $\cos\theta$ è maggiore di zero e il Δp risulta positivo: è come se la pressione capillare spingesse “spontaneamente” il liquido all'interno del tubo.

La variazione di pressione che fa risalire il liquido all'interno del tubo è tanto maggiore quanto minore è r_c (cioè quanto più piccola è la dimensione del capillare) e quanto minore è θ (cioè quanto maggiore è l'affinità del liquido per la superficie interna del tubo).

La risalita del liquido all'interno del tubo avviene finché, raggiunta un'altezza h , si stabilisce un equilibrio espresso attraverso la equazione tra il Δp che “spinge” in su e la pressione idrostatica (ρgh) che “spinge” in giù:

$$h = \frac{2\sigma \cos(\theta)}{r_c \rho g} \quad (\text{legge di Jurin}) \quad (4.5)$$

dove ρ è la densità del liquido e g è l'accelerazione di gravità.

Risulta quindi evidente che, a parità di porosità totale e nelle stesse condizioni ambientali, all'interno di una muratura il trasporto verticale di acqua per capillarità arriverà ad altezze maggiori in materiali con una prevalenza di micropori rispetto a materiali macroporosi.

4.2.2 I processi di trasporto e assorbimento dell'acqua nei materiali porosi

Non bisogna dimenticare, che l'acqua liquida oltre che a penetrare per assorbimento capillare

può derivare da fenomeni di condensazione. Il passaggio di fase, da vapore a liquido e viceversa, avviene in funzione delle condizioni termoigrometriche a cui il materiale è esposto. Questi passaggi avvengono sia sulla superficie del materiale che all'interno della rete porosa. All'interno dei pori si può verificare la condensazione del vapore anche quando non si è raggiunto il “punto di rugiada”.

Una volta penetrata all'interno del materiale poroso, l'acqua subirà dei movimenti in funzione dei diversi gradienti di pressione e di concentrazione. La descrizione dei fenomeni del trasporto di massa è assai complessa. Oltre ai problemi legati alla presenza di pori, alla presenza di sali e quindi alla presenza di gradienti di pressione osmotica, vi sono quelli legati alla struttura, come la presenza di materiali diversi e spesso distribuiti in maniera disomogenea con fessurazioni e spazi vuoti. Inoltre l'acqua può muoversi all'interno di una struttura porosa sotto l'azione sia di gradienti di pressione che di gradienti di concentrazione [33][34][35]. Nella valutazione delle cause di umidità è quindi opportuno considerare i fenomeni fisici e le dinamiche di scambio tra bene culturale e ambiente di conservazione.

4.3 Tipi di umidità.

La determinazione dell'umidità e la sua distribuzione sono informazioni fondamentali per la definizione di un corretto intervento. Esistono diversi tipi di umidità, figura 4.3, e possono essere classificati in base alla diversa origine [36]:

1. Umidità da risalita capillare o ascendente.
2. Umidità di condensazione.
3. Umidità meteorica.
4. Umidità accidentale.
5. Umidità da terrapieno.
6. Umidità da costruzione o residua.

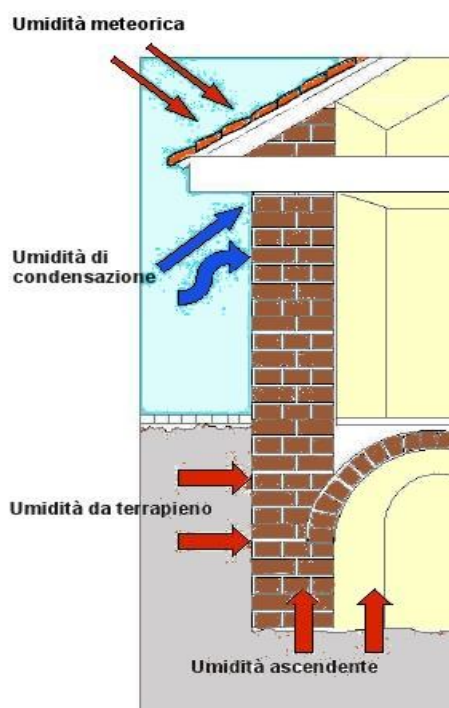


Figura 4.3. Alcuni tipi di umidità.

L'**umidità da capillarità** si riscontra in quelle murature che sono a stretto contatto con il suolo. Essa può provenire da zone limitate d'accumulo d'acqua o da falde acquifere sotterranee. Visivamente è riconoscibile dalla presenza di uno strato più scuro che parte dal pavimento e arriva ad una certa altezza dal suolo. Il fronte è costituito da una linea quasi parallela al pavimento, secondo l'omogeneità dei materiali della struttura.

Il fronte dell'umidità sale, tanto più in alto nei muri, quanto più questi sono spessi, poiché l'evaporazione e gli scambi termici sono ridotti [37][38]]. [39]. L'**umidità di condensazione si genera generalmente** quando una massa d'aria tocca una muratura a temperatura minore, si raffredda se la temperatura dell'aria diventa minore del punto di rugiada si avrà la condensazione.[40]. Quando i muri sono affetti da umidità di condensazione hanno la superficie ricoperta da un velo bianco d'efflorescenze saline che possono poi scomparire quando la condensazione è in fase attiva. L'umidità da condensazione tende ad aumentare in inverno a causa dei sistemi di riscaldamento. Infine, è importante l'uso che si fa del locale, ad esempio il raduno di una folla eccezionale in occasione di cerimonie o l'alta frequentazione da parte dei visitatori, porta alla liberazione eccessiva di vapore che potrebbe favorire fenomeni di condensazione sulle pareti delle murature. Si distinguono due tipi di umidità da condensa: la condensazione superficiale e la condensazione interstiziale [41].

La **condensazione superficiale** si verifica quando il vapore presente nell'aria trovandosi a contatto con una superficie fredda, condensa. Mentre la **condensazione interstiziale** è connessa alla diffusione del vapore attraverso le pareti che dividono ambienti a temperatura e umidità relativa differenti e si verifica in corrispondenza degli strati interni della muratura quando non si realizza una corretta sequenza degli strati.

In generale l'umidità da condensazione, sia superficiale che interstiziale, è strettamente connessa con la dinamica termoigrometrica degli ambienti esterni ed interni.

L'**umidità meteorica** viene chiamata così l'umidità causata dalle precipitazioni atmosferiche. In generale, l'acqua proveniente dalle precipitazioni atmosferiche penetra nelle murature. L'azione diretta della pioggia su una muratura provoca un dilavamento i cui effetti sono tanto più rapidi quanto più i materiali sono sensibili all'acqua. Soprattutto su superfici dipinte, dove lo spessore dello strato pittorico va da 10 a 30 μm [42], i danni diventano evidenti. 43] . L'**umidità accidentale** è provocata dalla presenza di infiltrazioni o perdite in corrispondenza delle parti della costruzione a diretto contatto l'acqua. L'umidità accidentale viene generalmente riscontrata in presenza di fessurazioni e per cattiva manutenzione dei sistemi di raccolta delle acque malfunzionanti. L'**umidità da terrapieno** è dovuta al fatto che il livello del pavimento all'interno della parete considerata è inferiore a quello del piano di calpestio dell'ambiente

all'esterno. Infine, l'**umidità da costruzione** riguarda molto da vicino il settore delle nuove edificazioni. Tuttavia occorre ricordare che in costruzioni con murature di notevole spessore, l'umidità da costruzione può permanere per diversi anni dopo il termine dell'opera [44].

4.4 La misura dell'umidità.

Effettuare una diagnosi delle condizioni umide vuol dire condurre osservazioni e misurazioni che consentono di individuare la natura e le cause del fenomeno. Tale accertamento dovrebbe sempre precedere l'intervento, sia per individuare la terapia da adottare sia per valutare poi l'efficacia dell'intervento stesso. Come fase di prediagnosi può essere utile rifarsi ad una sintomatologia specifica, l'umidità, infatti si può presentare in modi diversi con macchie e zone scure; in presenza di muffe, con la deposizione di efflorescenze e con l'erosione dei materiali porosi (laterizi, tufi, arenarie...), tuttavia l'assenza di sintomi precisi non deve portare a diagnosi errate. Può accadere, infatti che in un ambiente caratterizzato da umidità non presenti alcun sintomo visivo apprezzabile. Per questo, l'osservazione visiva può solo essere indicativa della presenza di fenomeni da sottoporre ad una esame più approfondito. La diagnosi, quindi, deve avere come obiettivo quello di rispondere a due quesiti: 1) valutare se le condizioni di umidità sono accettabili all'utilizzo dell'ambiente o valutare se le condizioni di umidità sia compatibili con la conservazione dei materiali del manufatto; 2) individuare le cause dell'umidità che rendono inagibile il luogo o tali da comportare danni ai materiali o cose presenti. Le misure da effettuare riguardano quindi i valori di umidità ambientale (misure igrometriche) e quelli di umidità delle murature. Ai fini del presente studio, verranno illustrati solo i metodi di misura del contenuto di acqua nelle murature; per le misure igrometriche si rimanda alla bibliografia scientifica [45].

I metodi per rilevare il contenuto di acqua all'interno delle murature possono essere :

- metodi diretti (metodo ponderale):
- metodi indiretti (termografia IR, metodi elettrici, metodo a microonde).

Tra le misure dirette il **metodo ponderale** è quello base. Consiste nel prelevare con una trivella manuale o elettrica dei campioni di muratura, in genere dalla superficie fino ad una profondità di 20—30 cm. Il metodo consiste nel prendere un campione di muratura, pesarlo al prelievo o trasportarlo in laboratorio in contenitori a tenuta stagna e lì pesare la massa del campione umido m_u . Il campione deve poi essere pesato nuovamente dopo essere stato essiccato utilizzando una stufa (massa del campione asciutto m_s); la differenza delle due pesate darà il contenuto d'acqua presente nel campione secondo la formula (4.14) [46]. Questo tipo di prova ha come vantaggi:

- misure in profondità e superficiali;

- misure indipendenti da sali;
- costo analisi contenuto.

Gli svantaggi sono:

- analisi distruttiva, non applicabile a superfici decorate o policrome;
- durante il prelievo, perforando o tagliando l'umidità può cambiare;
- necessità di un laboratorio dotato di stufa, essiccatore e bilancia analitica;
- durante il trasporto del campione l'umidità può cambiare.

I metodi indiretti, invece misurano grandezze correlate alla quantità d'acqua. Esistono diversi metodi di valutazione. Sono di norma metodi non distruttivi, portatili e quindi applicabili in situ. Tra i più conosciuti menzioniamo la termografia IR, i metodi elettrici e i metodi a microonde [47-48].

Capitolo 5. Il complesso archeologico della Basilica di San Clemente.

La Basilica di San Clemente è situata al centro di Roma vicino al Colosseo, tra il colle Oppio e il colle Celio, sulla strada in lieve salita che porta a San Giovanni in Laterano.

La Basilica di San Clemente non è una semplice chiesa ma è un grande complesso archeologico, la cui stratigrafia percorre centinaia di secoli: la sua storia inizia ai tempi dell'Impero romano sotto Nerone, attraversa gli anni paleocristiani, quelli medievali ed arriva a noi arricchita dai decori quattrocenteschi e seicenteschi.



Figura 5.1: Quadriportico della Basilica di San Clemente.

Il complesso archeologico che si trova nell'area della basilica e del convento di San Clemente è certamente uno dei più interessanti di Roma; gli scavi hanno raggiunto eccezionali profondità; più di 11 metri e in certi punti anche 14 metri sotto il livello di via Labicana.

La Basilica prende il nome da San Clemente Papa, il terzo successore di Pietro, morto dopo il 100 d.C. Della vita di questo Papa antichissimo non si conosce molto. Dalle fonti letterarie, gli si attribuisce la stesura della Lettera ai Corinti datata al 96 d.C. [49]. Molte sono le leggende ed i racconti nati intorno alla figura di questo Papa; soprattutto da alcuni documenti, gli “Acta” del IV secolo. Questi scritti aiutano anche a comprendere alcuni aneddoti, raffigurati negli affreschi che decorano la Basilica, come la leggenda che lo vuole esiliato in Crimea e che lo vede legato e gettato in mare ad opera dei Romani, i quali volevano vendicarsi dell'attività missionaria svolta da Clemente durante l'esilio (navata centrale a sinistra della basilica superiore).

Gli scavi ebbero inizio nel 1857, quando il Padre J. Mullooly, allora priore della basilica, cominciò dei lavori di scavo sotto la basilica attuale nel corso dei quali venne alla luce la basilica antica risalente al IV secolo d.C. Successivamente si scoprì un terzo livello ancora più profondo con costruzioni antiche datate al I secolo d.C. Intorno al 1912-1914 inoltre, in occasione dei lavori per un canale di scolo tra la basilica e il Colosseo si ritrovò addirittura un quarto livello, il più antico, a cui corrispondevano delle costruzioni distrutte durante l'incendio di Nerone nel 64

d.C. Quindi, oggi il complesso archeologico si sviluppa su tre diversi livelli, due dei quali ipogei.

Il primo livello ipogeo si trova a circa 12 m di profondità sotto il piano stradale, comprende i resti più antichi del complesso: si tratta di edifici romani sia pubblici che privati, risalenti al II ed al III secolo d.C.

I luoghi si presentano collegati da una fitta rete di cunicoli, che possono essere ripercorsi ancora oggi e che accompagnano il visitatore negli ambienti più antichi in cui si trovano frammenti di affreschi e stucchi di epoca romana; sotto il livello del pavimento scorre un canale di acqua, visibile in diversi punti del percorso. A questa



Figura 5.2: Livello I, ambienti Romani, cunicolo della Scuola Mitraica.

zona appartiene anche un Mitreo, santuario di culto del dio Mitra, che conserva l'altare originale in marmo dell'Anatolia. Il secondo livello corrisponde alla basilica inferiore si sviluppa sulla parte romana lasciando pressoché inalterata la pianta. Questo livello è stato realizzato dal IV secolo fino al XII sec.[50]. Gli ambienti che lo costituiscono si trovano a circa 6 m sotto il piano stradale. Una scalinata conduce al nartece della basilica inferiore, dove catecumeni e penitenti ascoltavano la messa. Nella navata Nord sono presenti i resti di un affresco forse raffigurante il Giudizio Universale databile al 850 d.C. Nella navata centrale si accede attraversando i due affreschi del nartece, la navata si presenta più bassa dell'originale, la maggior parte della sua altezza è stata infatti assorbita dalla nuova Basilica Superiore e dal fatto che la larghezza è stata ristretta dalle pareti di pietrame costruite nel 1100, che hanno sostituito le colonne dell'intera fila destra. Il limite sinistro, invece, non ha subito variazioni dimensionali, poiché la nuova navata sinistra posa esattamente sull'antica, con la linea di colonne del IV sec. murata anch'essa a costituire una parte di sostegno per il nuovo colonnato del XII secolo.

Queste zone sono caratterizzate dall'eccezionale presenza di importanti cicli di affreschi altomedievali che rappresentano le storie dei Santi Clemente, Cirillo e Metodio.

Il terzo livello, infine, è costituito dalla Basilica Superiore a cui si accede da un quadriportico.



Figura 5.3: Livello II, Navata centrale della Basilica Inferiore Paleocristiana.

La basilica del XI secolo è, in larga misura, una riproduzione della basilica primitiva, essa tuttavia non mostra veramente una disposizione tipicamente proto-cristiana, ma rappresenta piuttosto un riadattamento medievale della disposizione del suo modello del IV e V secolo.

La basilica è a tre navate con alcune cappelle laterali, tra cui la cappella Branda Castiglioni con il ciclo di affreschi di Masolino.



Figura 5.4: Cappella di Santa Caterina, eretta da Branda di Castiglione, ciclo di affreschi di Masolino da Panicale (1383-1447).

5.1 La storia dei restauri e lo stato conservativo.

Dal 1992 l'Istituto Superiore della Conservazione ed il Restauro è impegnato in un grande progetto finalizzato alla conservazione e al restauro degli apparati decorativi degli ambienti romani e paleocristiani. Per l'attuazione del progetto il Ministero dei Beni e della Attività Culturali ha erogato nel corso degli anni cospicui finanziamenti e ha istituito apposite commissioni.

Dal 1994 al 1997 l'ISCR ha condotto rilevamenti microclimatici, di controllo della qualità dell'aria, di indagini chimiche e biologiche, e sperimentazioni illuminotecniche per lo studio dei fattori di degrado delle decorazioni degli ambienti romani (I livello) e dei dipinti murali medievali della basilica paleocristiana (II livello). Ha inoltre realizzato un trattamento di disinfezione con biocida della parete nord della navata destra fortemente interessata da crescita di microrganismi fotosintetici, e cantieri didattici di pronto intervento sugli affreschi del sec. XI nella navata centrale (*Leggenda di S.Alessio, Messa di S.Clemente*) e nel nartece (*Traslazione delle reliquie di S.Clemente, Miracolo del Mar Nero*).

Dal 1997 l'ISCR ha coordinato i lavori della “*Commissione permanente per la conduzione delle indagini, degli studi e degli interventi di restauro e valorizzazione sulla basilica di San Clemente*” (D.M. 4.4.1997) composta, oltre all'ISCR, dai Padri Domenicani Irlandesi proprietari della basilica, dalle Soprintendenze, dall'Ufficio Centrale e dal CNR. Gli interventi sono consistiti: nella prosecuzione della campagna microclimatica e diagnostica; in prove sperimentali di disinfezione con biocidi delle patine biologiche presenti sulle superfici degli ambienti mitraiici; nello sterro del terrapieno retrostante il primo tratto della parete nord della navata destra sulla

quale si conservano alcuni dipinti murali. Questo intervento di scavo ha messo in luce vari ambienti (fra i quali il battistero con l'affresco del sec. XI raffigurante la *Madonna in trono con il Bambino*) ed ha portato alla graduale diminuzione del contenuto d'acqua della muratura.

Nel 2000 con i finanziamenti per il Giubileo, in seguito alle importanti scoperte archeologiche, la Soprintendenza archeologica di Roma ha proseguito gli scavi ed effettuato interventi per la valorizzazione degli ambienti riscoperti.

Dal 2001 al 2005 ha redatto il progetto esecutivo di risanamento delle murature e attuato la 1° fase dei lavori: copertura degli ambienti mitraici e del criptoportico, revisione del sistema fognante degli ambienti mitraici. Ha poi effettuato in attività didattica un cantiere di progetto per il restauro delle decorazioni della “scuola mitraica” (stucchi, mosaici e dipinti) e un cantiere sugli affreschi del sec. IX nella navata centrale (*Ascensione, Crocifissione, Nozze di Cana, Discesa al Limbo, Pie Donne*). Inoltre ha iniziato, con fondi dei Padri Domenicani Irlandesi, il restauro degli affreschi del sec. XI nel nartece e progettato e diretto il restauro dell'affresco del sec. IX nella navata destra (*Discesa al Limbo*), finanziato dalla Fondazione Droghetti.

Nel 2006-2007. I risultati delle campagne diagnostiche condotte hanno permesso all'ISCR di avviare nel mese di settembre 2006, in accordo con la Direzione Regionale per i beni culturali e paesaggistici del Lazio e la Soprintendenza archeologica di Roma, gli interventi di conservazione e restauro degli affreschi della navata destra, della navata centrale e del nartece.

Il 1° lotto di lavori, concluso a dicembre, ha riguardato:

- la 2° fase dei lavori di risanamento delle murature che ha comportato sondaggi nel giardino adiacente al convento in corrispondenza dell'ultimo tratto della parete nord al di sopra della “scuola mitraica”;

- un cantiere didattico di progetto e di mappature tematiche che ha interessato il ciclo frammentario ad affresco raffigurante il *Giudizio Universale* e la nicchia con la *Madonna Regina* (sec. VIII-IX), posti sul tratto di parete nord già risanato; trasferimento dei dati rilevati in un data-base predisposto per la documentazione degli studi, delle indagini e degli interventi effettuati nel corso degli anni;

- l'avvio di due sperimentazioni, la cui necessità è emersa nel corso del cantiere, per l'individuazione dei materiali più idonei per il consolidamento degli intonaci dipinti e della pellicola pittorica decoesa. Lo studio è condotto in collaborazione con la Facoltà di chimica dell'Università di Firenze e l'Opificio delle Pietre Dure.

Nel febbraio 2007, con un finanziamento dei Padri Domenicani Irlandesi, è stata affidata a restauratori privati la prosecuzione del restauro degli affreschi del sec. XI nel nartece (*Traslazione delle reliquie di S.Clemente, Miracolo del Mar Nero*), avviato dall'ISCR nel 2004.

Il 2° lotto di lavori, è iniziato nella primavera 2007, è ancora in corso:

- il completamento dello scavo;
- la copertura degli ambienti messi in luce e il ripristino della zona a giardino;
- il risanamento dall'umidità degli affreschi del sec. XI nella navata centrale. (*Leggenda di S. Alessio, Messa di S. Clemente*) [51].

La collaborazione tra l' Istituto di Metodologie Chimiche del CNR e l'ISCR è nata relativamente al punto 3, al fine di ottenere una mappatura del contenuto di umidità dell'affresco della Messa di San Clemente.

La campagna di misure è stata realizzata nel febbraio 2008 e verrà ripetuta dopo un intervento di risanamento dell'umidità attraverso un'operazione di taglio della muratura e iniezione di una resina impermeabilizzante.

Dopo quasi un decennio di analisi e ricerche, dagli archivi emerge che il problema conservativo dei differenti manufatti rinvenuti nel corso degli scavi relativi ai due livelli ipogei nasce insieme al loro ritrovamento. Non restano documenti relativi ai primi scavi del XIX secolo, questo perché i Padri Domenicani, residenti nel convento di San Clemente si trasferirono nella vicina Santa Prassede per l'insalubrità del complesso, a causa della presenza di acque non canalizzate negli ambienti scavati. Il primo progetto di drenaggio, mediante pompe meccaniche, risale all'inizio

del XX secolo. Tuttavia tale sistema fallì a causa della presenza di una falda acquifera sui cui è edificato il complesso. Solo intorno ai primi del '900 si risolse il problema dei continui allagamenti negli scavi; attraverso la costruzione di un grande canale che raccogliendo le acque le convogliava in una antica fogna presso il Colosseo.

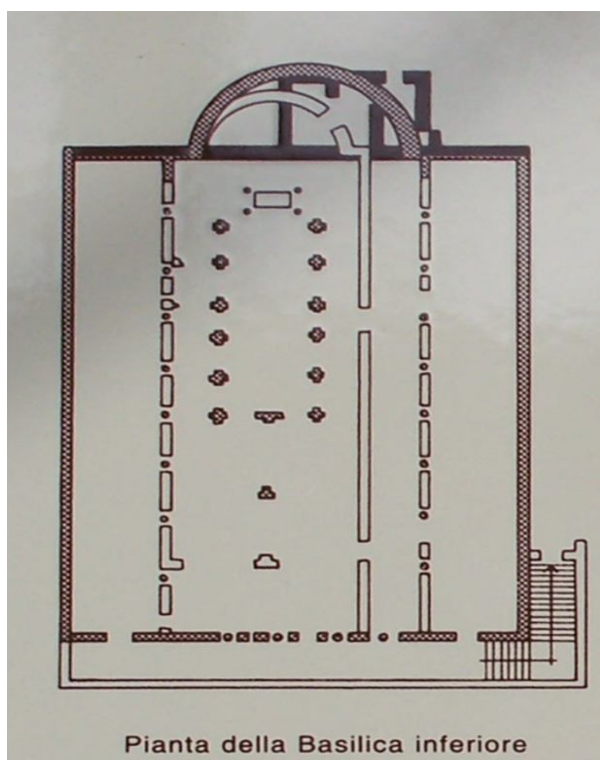
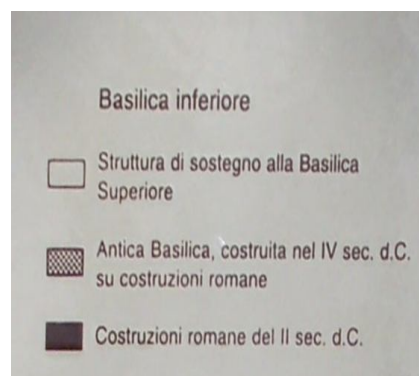


Figura 5.5: Pianta dei livelli presenti nella Basilica di San Clemente.



Legenda della Figura 5.5

Il contesto odierno di San Clemente è tipicamente urbano, con intenso traffico automobilistico, elevato tasso d'inquinamento atmosferico e forte affluenza turistica. Negli ultimi trent'anni si è avuta una accelerazione della velocità di degrado degli affreschi, legate alle condizioni microclimatiche ambientali, decisamente critiche, ma anche a un flusso turistico in continuo aumento. Dal 1994 l'ISCR ha condotto nell'area della Basilica Inferiore, il monitoraggio di alcuni parametri ambientali (T e UR dell'aria, T_s dei dipinti, T e UR esterne, andamento delle precipitazioni, intensità dell'illuminazione) [52].

Le indagini sulla qualità dell'aria sono state condotte nel nartece, l'unico luogo della Basilica Inferiore ad avere due bocche di areazione sul soffitto. I monitoraggi sono stati realizzati aprendo le prese d'aria e simulandone la chiusura, per valutare l'effetto della qualità dell'aria esterna su quella interna, sia per quanto riguarda la carica microbica sia per la presenza del particolato chimico. Le analisi hanno mostrato livelli d'inquinamento microbico non eccessivamente alto e comunque non collegabile alla presenza delle aperture sul soffitto del nartece [53]. Le campagne di monitoraggio chimico hanno mostrato alcuni aspetti interessanti:

- il particolato sospeso è costituito da particelle alluminosilicate, dovute al risollevarsi della terra della pavimentazione a ciottoli pestati; da olii combustibili ricchi di zolfo e piombo; da particelle carboniose, tutte sostanze attribuibili al traffico veicolare e al riscaldamento domestico.
- nell'arco della giornata viene registrato un lieve aumento della concentrazione di particolato sospeso.

- i ricambi di aria sono insufficienti a diluire gli inquinanti gassosi e particellari, come è stato evidenziato da misure di diffusione degli inquinanti, effettuate con SF₆ in diverse aree della basilica. Le bocche di areazione del nartece causano l'ingresso degli inquinanti ma non garantiscono un reflow d'aria tale da portare gli inquinanti a concentrazioni non dannose per le superfici dei manufatti presenti. La deposizione di particelle d'origine antropica è verificata dalla presenza di piombo e zolfo analizzati sugli strati superficiali delle murature.

Le condizioni termiche parete-aria registrate hanno dimostrato che nell'intero corso dell'anno la temperatura superficiale si mantiene in media, costantemente, più bassa di quella dell'aria di circa 1°C, favorendo così la deposizione aria-parete a cui è attribuibile la presenza di sali superficiali [54]. Le analisi chimiche sui sali solubili sono state effettuate sui carotaggi; i risultati mostrano un picco di concentrazione per lo ione solfato e lo ione calcio. L'arricchimento dello ione carbonato e dello ione calcio, registrato superficialmente, è probabilmente causato dalla elevata concentrazione di CO₂, da attribuirsi al flusso di visitatori, che ha causato un meccanismo di ricarbonatazione sulle superfici dipinte. Questo meccanismo s'instaura quando

ci sono condizioni favorevoli come il ristagno d'aria ed elevati tassi di UR.

La campagna di misure sull'affresco di San Clemente, per il rilevamento del contenuto d'umidità superficiale, è stata realizzata usando due tecniche non-invasive: EFD (*evanescent-field dieletrometry*) progettato dal CNR-IFAC e NMR unilaterale del CNR-IMC, la risonanza magnetica nucleare unilaterale [55]. Durante la campagna di misure, è stato effettuato un controllo microclimatico continuo nelle vicinanze dell'affresco della “Messa di San Clemente”. I dati riportati in figura 5.6 mostrano che l'umidità relativa è sempre sopra il 90%.

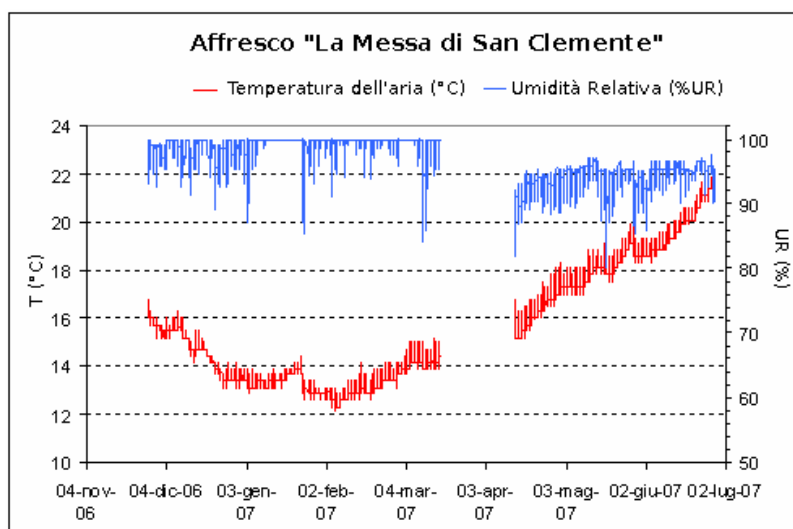


Figura 5.6: Misure di umidità relativa (%) e temperatura effettuate nelle vicinanze dell'affresco.

5.2 L'affresco della Messa di San Clemente

Entrando nella navata centrale della basilica paleocristiana, lungo la muratura sinistra sono presenti diversi affreschi, tutti risalenti al XI secolo. Sono visibili alcune colonne inglobate nella muratura realizzata a sacco, tra di esse una colonna in bigio con le scanalature a spirale. Nel primo tratto di questa parete si estende l'affresco del Sant'Alessio. Più in là, vicino all'ingresso della navata sinistra incontriamo uno dei più famosi affreschi dell'intera basilica: **La Messa di San Clemente o S. Clemente e Sisinnio**. Esso è attribuito allo stesso autore degli affreschi presenti nel nartece, mentre quello di sant'Alessio è opera di un suo assistente o allievo.

I quattro affreschi tutti assieme sono, tuttavia, considerati dagli storici dell'arte come una delle pietre miliari di quella fioritura pittorica che si ebbe a Roma nella seconda metà del XI secolo [56]. La sua ispirazione fu in larga misura bizantina e in tutti questi affreschi di San Clemente il drappeggio conserva una bizantina dignità, mentre la composizione, per la vivacità narrativa e l'abile uso delle linee, è chiaramente di gusto occidentale.

Al centro dell'affresco, San Clemente sta celebrando la messa, a destra della scena un servo sta scortando fuori il nobile Sisinnio. Sisinnio un giovane pagano romano, per gelosia o alcuni dicono perché la moglie si fosse convertita al culto cristiano della castità, seguì la moglie Teodora fino ai luoghi di rito cristiani per portarla via; ma quello che ottenne fu di diventare all'improvviso sordo e cieco. Nel riquadro inferiore la storia continua: quello stesso giorno un po' più tardi, San Clemente si recò a far visita a Teodora nella sua casa e restituì a Sisinnio la vista e l'udito. Ma Sisinnio si adirò talmente per la presenza di Clemente in casa sua che ordinò ai suoi servi di legarlo e di trascinarlo via. Ma essi furono indotti a scambiare per Clemente e i suoi compagni alcune colonne che stavano sparse qua e là e precedettero all'arresto di esse, aizzati da Sisinnio che, privato della vista urlava: *Fili dele pute, traite, Gosmari, Albertel, traite. Falite dereto colo palo, Carvoncelle.* (Avanti figli di puttana, tirate. Su Gosmari, Albertel, tirate. Tu, Carvoncello fatti sotto con la leva).

Questa è una trascrizione famosa perché, se si fa eccezione per le cosiddette Carte di Capua, questo è il primo esempio scritto della lingua di transizione dal latino al “volgare” italiano.

Nel frattempo Clemente era filato via, mormorando: *Duritiā cordis v(est)ris saxa traere meruistis.* (Per la durezza del vostro cuore meritaste di trainare sassi). Le parole latine del santo costituiscono un commento morale all'episodio. Esse trascendono la comicità della situazione, per istituire un parallelo tra la metaforica durezza dei cuori pagani e quella, reale, dei sassi che i servi di Sisinnio sono costretti a trascinare.

La scelta di far parlare il pagano in volgare – scelta ovviamente anacronistica: l'affresco dell'XI secolo rappresenta una scena ambientata mille anni prima, quando le varietà linguistiche erano ben diverse – ha uno scopo ben preciso: serve a sottolineare la durezza dell'animo di Sisinnio, contrapposta alla santità di Clemente. Sisinnio, uomo dal cuore di sasso, nel dipinto è ritratto con la mano alzata in segno di comando, in atteggiamento energico e rude. Inoltre, egli si comporta da sciocco: sprona i suoi servi a trascinare un pesante carico, senza accorgersi che si tratta di una colonna e non del santo. Un autore moderno, probabilmente, avrebbe caratterizzato un personaggio del genere mettendogli in bocca espressioni dialettali. Ma il volgare, al tempo di questa iscrizione, era percepito appunto come un dialetto: ossia come una varietà linguistica minore, priva di autonoma dignità e quindi adeguata a personaggi di rango sociale (e morale) inferiore.

L'iscrizione testimonia dunque lo scarso prestigio sociale rivestito dal volgare: esso poteva prestarsi a dar voce a personaggi “bassi” e “comici”, ma non aveva ancora raggiunto una autonoma dignità espressiva e letteraria [57]. Qui finisce la narrazione dell'affresco. Al di sopra di questi due riquadri ispirati alla leggenda di S. Clemente c'è un affresco rappresentante

l'insediamento di S. Clemente in trono ad opera dei suoi tre predecessori S. Pietro e S. Lino (a sinistra), e S. Cleto (a destra). Ma anche qui, come negli altri affreschi della Basilica Inferiore, le figure sono state decapitate dalla linea del pavimento sovrapposto.



Figura 5.7: "La Messa di San Clemente" (1080).

5.2.1 Lo stato conservativo della Messa di San Clemente

Nell'affresco della Messa di San Clemente l'intonaco usato è di tipo pozzolanico, con uno spessore di circa 0,5 cm.

L'affresco presenta la completa perdita dell'intonaco nella parte inferiore. La mancanza dello strato preparatorio mette in mostra l'impianto murario sottostante.

Si riconosce la tipologia costruttiva del muro “a sacco”, figura 5.8, costituito da materiali di natura eterogenea come cocci, laterizi, pietre e pietrisco di cantiere, la muratura ingloba una colonna probabilmente di granito (figura 5.9).

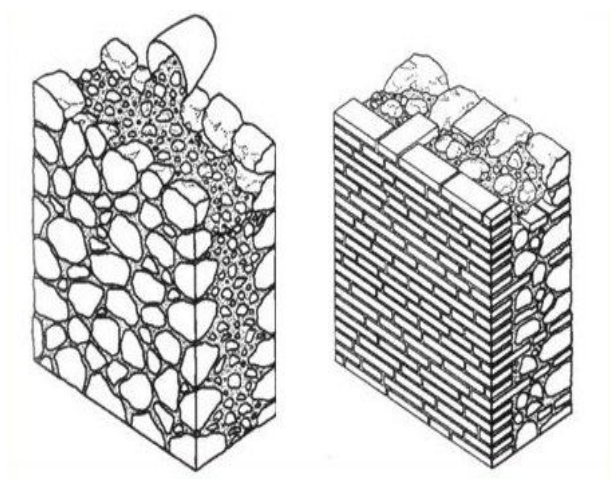


Figura 5.8 Sezione di una muratura a sacco.



Figura 5.9: Parte posteriore dell'affresco "La Messa di San Clemente".

É presente un buono stato di adesione e coesione, sia dei singoli materiali lapidei, sia della malta di allettamento visibile negli interstizi.

Sono presenti diverse lacune di medie dimensioni, una al centro del volto della figura di Sisinnio ed una sulla spalla della terza figura a destra, figura 5.10a. Il testo pittorico dell'opera manca dei volti delle figure e di alcune lettere del fumetto.

Sulla superficie sono presenti estese efflorescenze, probabilmente saline, di colore bianco che offuscano la lettura del tessuto figurativo. In particolare lo spessore di tali deposizioni non risulta omogeneamente distribuito. Se di fondo sono presenti veli biancastri, coesi e coerenti, si differenziano da essi zone a spessore maggiore, polverulente e rigonfie e zone più o meno estese

caratterizzate da vere e proprie incrostazioni saline, stratiformi compatte e aderenti al substrato (figura 5.10b). Nella zona centrale inferiore dell'affresco è presente una patina biologica di colore verde dall'aspetto omogeneo, sicuramente riconducibile alla presenza di microalghe.

La pellicola pittorica presenta scagliature e sollevamenti, con perdita, in alcune zone più colpite da efflorescenze, della coesione e dell'adesione dei pigmenti. Lo stato generale è quindi, preoccupante, soprattutto perché non può essere risolto con la pulitura delle deposizioni saline e con un tradizionale consolidamento, peraltro già realizzato intorno agli anni '90. In questo caso, lo studio del contenuto di umidità e della sua distribuzione è di fondamentale importanza per la progettazione di un intervento risolutivo e duraturo.

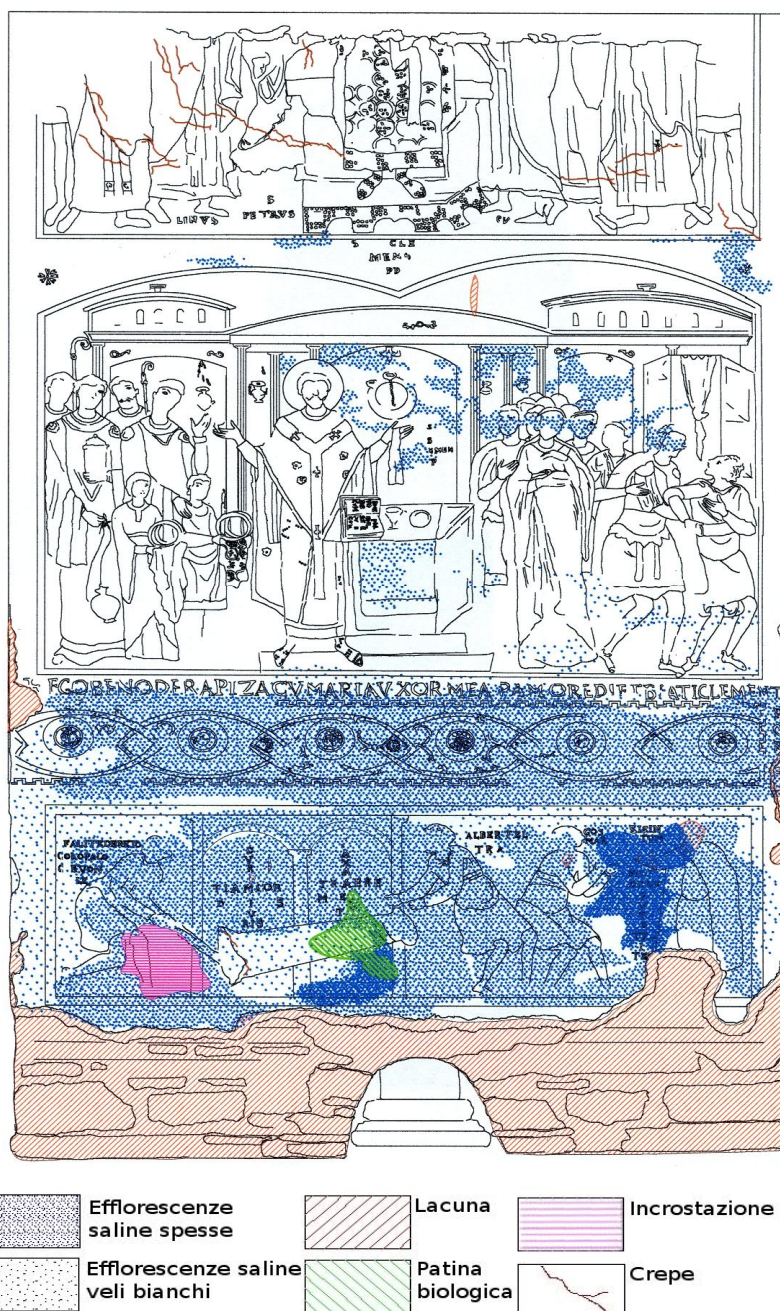


Figura 5.10: Rilievo del degrado superficiale dell'affresco “La Messa di San Clemente”.



Figura 5.11: Particolare della "Messa di San Clemente". Patina biologica ed efflorescenze bianche saline.



Figura 5.12: Particolare. Mancanza dell'affresco con muratura a vista. Lo spessore del supporto d'intonaco è di circa 0.6 cm.



Figura 5.13: Presenza di estese aree di efflorescenza saline. Dalla foto è ben visibile come la lettura dell'opera sia notevolmente compromessa. La freccia indica uno strato d'incrostazione probabilmente calcareo, formatosi per ricarbonatazione.

5.3 Il Tempio Mitraico.

Il mitraismo o mithraismo fu un'antica religione ellenistica, basata sul culto di un dio chiamato *Meithras* che apparentemente deriva dal dio persiano Mitra. Un culto noto in Anatolia sin dall'età del bronzo, che successivamente si diffuse in Persia e, nella seconda metà del I secolo d.C., arrivò anche a Roma fino a diffondersi in tutto l'impero, soprattutto nella capitale e ad Ostia e lungo tutto l'arco del limes che separava il territorio dell'impero da quello abitato e percorso dai "barbari". Il dio era legato all'immagine del sole, della giustizia e della vittoria. Era anche garante della lealtà e sosteneva coloro che tenevano fede ai propri impegni, punendo al contrario gli impostori. Mitra imponeva di non violare mai un accordo, qualunque fosse la sua natura e chiunque fosse l'altro contraente. Raggiunse il suo apogeo tra il III ed il IV secolo, nonostante la religione facesse professione di universalismo, questo culto escludeva le donne e fu praticato soprattutto dai militari e, in parte, da "burocrati" e amministratori. Il Mitraismo scomparve come pratica religiosa in seguito al decreto Teodosiano del 391, che mise al bando tutti i riti pagani, e apparentemente si estinse poco più tardi. Il luogo dove venivano celebrati i riti, tra l'altro segreti e conosciuti solo dagli adepti, era chiamato Mitreo. Oggi, a Roma si è a conoscenza di circa 50 Mitrei; più altri 17 concentrati nella sola Ostia.

Secondo il mito, Mitra nacque da una roccia dalla quale fece sgorgare una fonte per annaffiare i campi e far crescere il frumento. Le raffigurazioni della nascita di Mitra fanno pensare ad un vero e proprio racconto, ben strutturato, ma sono pochi gli elementi a disposizione per ricostruirlo interamente. Ci sono comunque degli elementi ricorrenti: sono presenti figure di pastori in abito orientale e copricapo frigio e, a volte, la figura di un anziano, con barba, sdraiato e avvolto in una veste dagli ampi panneggi che è stato identificato come una divinità delle acque, Oceanus, o come Saturno per la presenza di una falce.

Tuttavia l'episodio più importante, spesso rappresentato all'interno dei Mitrei è la caccia e l'uccisione del Toro, ordinata da Apollo. Secondo alcuni storici, il culto di Mitra potrebbe simboleggiare la forza del Sole all'uscita dell'Equinozio di Primavera dalla costellazione del Toro verso la costellazione dell'Ariete, avvenuta nel XIX secolo a.C. La morte del toro genera la vita e la fecondità dell'universo, il quale essendo pure il segno di Venere, mostra come l'astro con la sua energia, rigeneri la natura. In effetti, in molte rappresentazioni della tauroctonia, la scena comprende anche i simboli del Sole, della Luna, dei sette pianeti, delle costellazioni zodiacali, dei venti e delle stagioni.

Dunque, la religione Mitraica è essenzialmente una religione del cosmo e delle stagioni. Il Mitreo era infatti una grotta, anche artificiale, dove spesso sulla volta venivano dipinte le stelle.

Il Mitreo di San Clemente è uno dei più importanti di Roma, insieme a quello di S. Prisca all'Aventino e quello del Circo Massimo.

L'ingresso al I livello della Basilica di San Clemente si trova nella parete di fondo della navata sud della Basilica Inferiore. Al di là della porta c'è una scalinata che conduce al livello del I secolo e al tempio di Mitra collocatosi tra la fine del II e l'inizio del III secolo d.C.

Ai piedi della scala, svoltando a destra si trova il pronao o anticamera visibile sulla pianta mostrata in figura 5.14, punto (O). Il vestibolo ha un bel soffitto a stucco decorato con disegni geometrici e floreali. La bellezza della stanza non può essere apprezzata pienamente in quanto lo spazio è deturpato dalla presenza di due pilastri dell'abside sovrastante. Due pilastri quadrati di marmo pario, figura 5.14 (P), con capitelli corinti di scarso interesse artistico, sostengono i tre archi d'ingresso che furono realizzati quando le stanze preesistenti vennero prestate ad uso del culto di Mitra. Qui con tutta probabilità doveva sorgere l'altare che attualmente si trova nel triclinio. Il triclinio, figura 5.14 (Q), fu costruito al centro del cortile appartenente all'insula del I secolo che deve ancora essere esplorata (Z) [58]. L'area Mitraica è costituita di tre stanze: il triclinio dove avvenivano i conviti rituali, la Scuola, in cui gli adepti apprendevano i principi della religione e l'Anticamera.

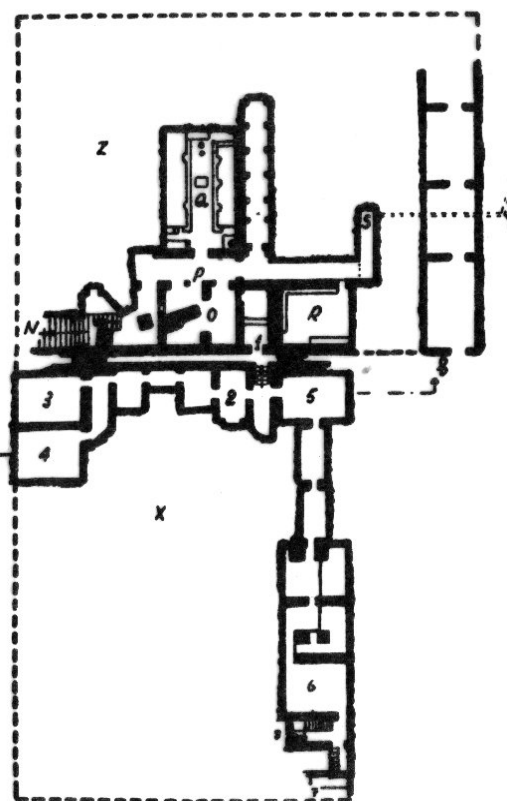


Figura 5.14: Pianta del I livello.

Nel triclinio ci sono, infatti, dei banchi rituali da una parte e dall'altra, con delle nicchie circolari per le statue. Sul davanti di queste statue è scavato un piccolo vano come luogo di raccolta di tutte le ossa animali, specialmente dei galli.

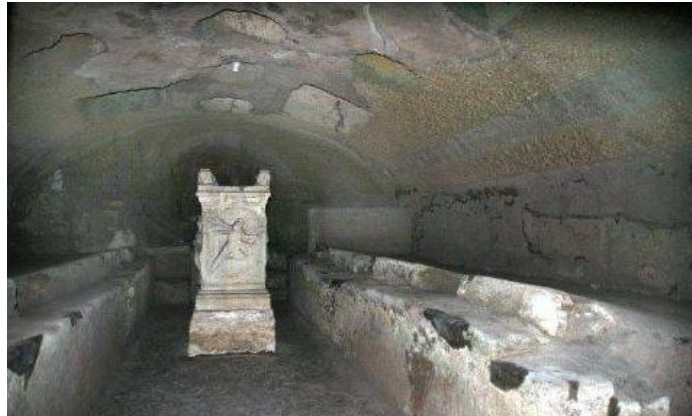


Figura 5.15: Triclinio del Tempio Mitraico.

Al centro della stanza è posto un altare, decorato con un bassorilievo raffigurante l'uccisione del toro. Mitra, afferrato il toro per le froge, gli affonda il coltello nella spina dorsale. Il volto rivela una somiglianza con Alessandro Magno ed egli porta un berretto Frigio, cioè una specie di cappuccio in forma di cono dalla punta rivolta in giù, che prova come il complesso scultoreo sia originario di Pergamo in Asia Minore.

Il bassorilievo risulta una copia romana del II secolo, ed è sormontata da un'epigrafe commemorativa del Pater mitraico che lo aveva fatto installare.

Fuori dal triclinio, in fondo al corridoio, si trova la scuola Mitraica, figura 5.14 (R). sulle pareti ci sono sette nicchie corredate da graffiti che sono interpretabili come i sette stadi attraverso i quali il catecumeno doveva passare prima di essere ammesso ai riti nel Tempio.

Il pavimento della Scuola, in *opus tessellatum*, è costituito dall'alternanza di tessere marmoree bianche e nere; inoltre restano parte degli stucchi della volta e delle nicchie laterali alle pareti, datati, come quelli del vestibolo alla prima fase dell'uso di questi ambienti, e alcune pitture delle pareti e dei bancali rossi, riconosciute invece stilisticamente relative al periodo mitraico e databili tra il 180 e il 200 [59].

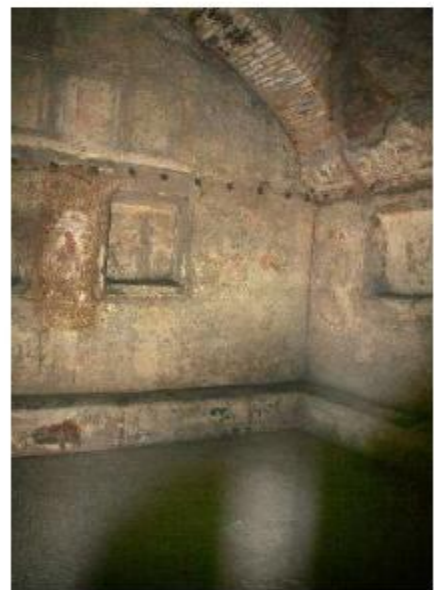


Figura 5.16: Scuola Mitraica.

Ritornando sul corridoio, all'altezza del vestibolo e svoltando a sinistra, si entra nell'area più antica degli scavi. I resti sono quelli di un edificio a base rettangolare composti da muri in grossi blocchi di tufo. Il lato breve misurava 29 metri, mentre quello lungo, oltre una serie di piccoli



Figura 5.17 *Opus tessellatum* Scuola Mitraica.

ambienti, non è completamente scavato. Queste stanze, che si allineano sul muro esterno, sono larghe più di 4 metri e coperte da volta a botte in *opus reticulatum* intervallata da laterizi (*opus mixtum*); nel senso della lunghezza sono tagliate dal muro di sostegno degli edifici soprastanti. In base alla tecnica edilizia questo edificio è databile all'inizio del I

secolo d.C., prima del grande incendio del 64 d.C. [60].

5.3.1 L'aspetto idrogeologico del sito.

La rete idrografica originaria di Roma è composta dal Tevere con i suoi affluenti. Lungo il versante orientale della valle tiberina, da nord a sud, s'incontra per primo il torrente noto in epoca romana come *Amnis Petronia*, che separa i colli Pincio e Quirinale. Le colline del Quirinale, Viminale ed Esquilino erano separate da profonde incisioni, determinate da piccoli corsi d'acqua che confluivano nella valle del torrente *Spinon*. I colli Esquilino e Celio erano divisi dalla valle corrispondente all'attuale via Labicana, percorsa da un torrente che poi, all'altezza della valle del Circo Massimo [61], confluiva con l'importante corso d'acqua del *Nodicus*.

Il complesso mitraico e la domus del I secolo sono fondati in corrispondenza di una piccola valle che converge con via Labicana. Dai dati disponibili in bibliografia [62] il sito sorge in corrispondenza di un contatto stratigrafico tra i depositi alluvionali del torrente che confluiva nel Nodicus e i depositi più remoti del Tevere. Nello strato più antico della stratigrafia, si ritrovano i depositi del Paleotevere 2, costituiti da uno strato basale di ghiaie cui seguono, strati argillosi e deposito argillosi-sabbiosi con concrezione e sottili livelli di travertino di ambiente palustre.

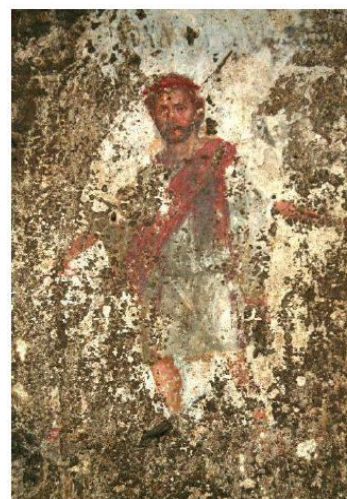


Figura 5.18: Scuola Mitraica. Resti pittorici della decorazione parietale.

L'orizzonte basale, costituito da ghiaie, è sede di una falda freatica che alimenta la fonte di San Clemente. Nell'arco dei secoli, i terreni hanno ricoperto il Mitreo e le zone circostanti fino alla profondità di 10 metri. Questi terreni *“costituiti da riempimenti, scarichi, ruderi, sepolti ed accumuli di macerie, sono considerati come mediamente permeabili per porosità con differenze di permeabilità, talora anche notevoli, sia in verticale che in orizzontale”* [63]. Quindi, le aree del sito archeologico possono trovarsi a contatto con zone d'acqua sia diffuse che localizzate; zone di acque circolanti che possono trovarsi a contatto con le falde idriche all'interno dei depositi sotterranei.

5.3.2 Lo stato conservativo del Mitreo.

La rete idrica e la storia dei sotterranei della basilica di San Clemente, danno già un'idea delle cause di degrado del sito stesso. Sono due le concause che hanno determinato un aumento della velocità di degradazione sia dei resti delle originarie decorazioni sia in parte dei danni riportati dalle strutture. La presenza dell'acqua, la cui fonte dipende dalla falda freatica sotterranea, e lo scavo archeologico che, paradossalmente, se pur ha restituito un'antica meraviglia dall'altra ha perturbato l'equilibrio termoigrometrico secolare del sito. Infatti, i materiali costitutivi sono saturi dell'acqua assorbita per risalita capillare dai terreni circostanti; non a caso solo in alcuni casi la resistenza dei materiali è garantita dal relativo isolamento termoigrometrico e della stabilità microclimatica del sito. Sarebbero, infatti, sufficienti leggere variazioni dei valori di temperatura e di umidità per determinare la disgregazione dei materiali. La presenza dell'acqua ha, infatti, determinato una perdita di resistenza meccanica degli intonaci; causata dall'alterazione dei rapporti tra le cariche inerti e la calce, portando alla perdita di coesione di quest'ultima. Inoltre la composizione chimica dell'acqua ha portato a trasformazioni chimico-fisiche. L'azione prolungata di percolamento di acque alcalino-terrose [64] può portare a danno di tipo chimico come la completa dissoluzione del CaCO_3 e a danni di tipico fisico-meccanico come erosione e perdita della calce nella frazione superficiale delle malte.

La dissoluzione del CaCO_3 avviene in cicli in cui si ha la ricristallizzazione superficiale in incrostazioni biancastre e dure.

Infine l'azione dell'illuminazione artificiale, seppure a bassa intensità, ha favorito la crescita di microrganismi come le alghe verdi, la cui presenza aumenta ancora di più la discontinuità strutturale, incrementa la difficoltà di lettura delle superfici e aumenta la disgregazione dei materiali. Per ultimo, data la notevole quantità d'acqua che è rimasta a stretto contatto con gli intonaci a composizione pozzolanica si è riscontrato la presenza dell'argillificazione delle

pozzolane [64]. L'argillificazione delle sabbie pozzolaniche, porta all'alterazione della frazione silicatica in silicati idrati. In particolare il fenomeno è descrivibile come idrolisi dei silicati. Poiché i silicati possono essere considerati sali formati da un acido debole (l'acido ortosilicico) e da ioni metallici provenienti da basi forti (metalli alcalini e alcalino-terrosi), in soluzione acquosa presentano un certa tendenza a produrre idrolisi basica. Il processo porta alla separazione e “lisciviazione” degli idrossidi metallici (prevalentemente NaOH, KOH, Ca(OH)_2 , Mg(OH)_2) dagli idrosilicati di alluminio, che sono acidi molto deboli. Questi ultimi sono i maggiori costituenti dei minerali argillosi. Da un punto di vista meccanico questo porta alla perdita della idraulicità degli intonaci a malta pozzolanica [65].

5.3.3 I materiali costitutivi del Mitreo.

Il Tempio mitraico è un ambiente rettangolare; sulla volta a sesto ribassato rimangono frammenti della decorazione pittorica e a mosaico. Osservando l'acquarello di Ewing [66], si può avere un'idea della situazione, del sito, alla fine dei primi scavi.

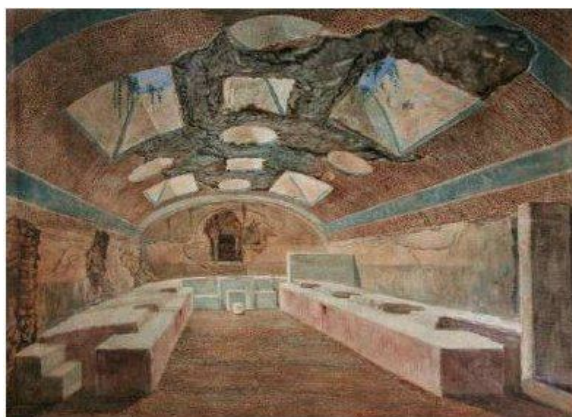


Figura 5.19: Acquarello di J. Ewing.

La volta ha undici aperture, è visibile il crollo della volta con il conglomerato pozzolanico a vista, probabilmente avvenuto durante gli scavi. Sulle pareti laterali lunghe si vedono già gli intonaci danneggiati e i bancali che presentano una leggera colorazione rossastra.

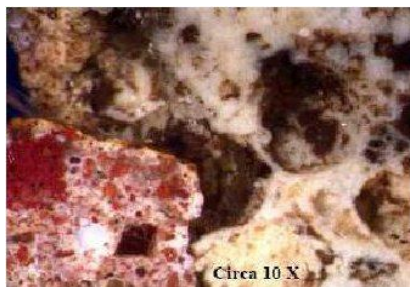


Figura 5.20: Malta con frammento litico. Ingrandimento 10X. (Foto gentilmente concessa da B.Provinciali, A.M. Marinelli, D.Poggi.)

La superficie della volta, realizzata a finta grotta, non è costituita da pomici come riportato in letteratura e in studi precedenti ma da frammenti di travertino [67] che sporgono da un letto di malta composta di calce e pozzolana rossa.

Osservando la sezione stratigrafica, figura 5.20, relativa ad un frammento litico della volta si osserva una malta di calce e pozzolana caratterizzata da scarsi frammenti di piroclastiti litoidi (tufo) di colore giallo-rossastro; un frammento litico di travertino, vacuolare e a minore compattezza, del tipo “tartaro” o “cardellino”; infine è presente uno strato pigmentato giallo a base di ocre applicata a fresco [68]. La colorazione della malta può essere relativa o ad una traccia sottostante per l'esecutore nell'inserimento dei frammenti, oppure per dare un effetto di maggiore naturalità all'ambiente.

La decorazione musiva delle aperture era contraddistinta dall'uso di tessere vitree di dimensioni minori, ne è prova l'impronta lasciata nella malta d'allettamento e la presenza di alcune tessere superstiti. La malta di allettamento di colore bianco presenta notevoli crettature probabilmente derivate dalla presenza di eccessiva calce nell'impasto.

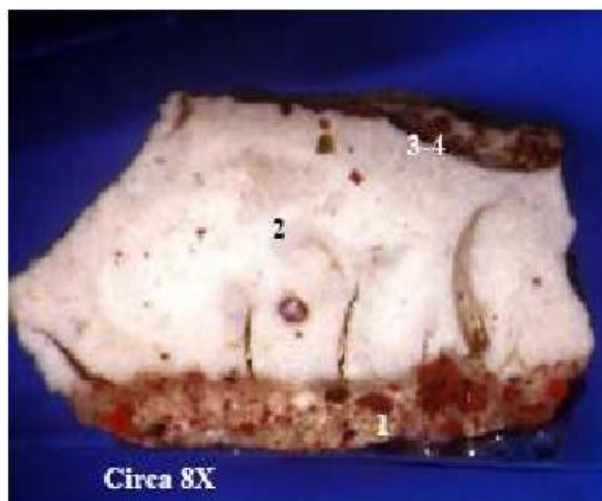


Figura 5.21: Malta di allettamento.

Ingrandimento 8X. (Foto gentilmente concessa da B.Provinciali, A.M. Marinelli, D.Poggi.)

La malta di allettamento appare colorata in diverse zone in giallo ocra. Nel fregio a mosaico sui lati della volta, la malta dello strato preparatorio, lungo il lato destro risulta stesa in diversi strati. In sezione stratigrafica, figura 5.21, si osserva uno strato (2) superficiale costituito da calce caricata con calce già carbonatata, mentre gli strati (1, 3-4) più interni a base di calce e pozzolana rossa a diversa vagliatura.

Sulla parete di fondo in corrispondenza delle lunette [69], sono visibili alcune tessere lapidee bianche e tracce di decorazione musiva in pasta vitrea di colore ceruleo. Nella sezione stratigrafica della malta di allettamento, figura 5.22, si osserva uno strato (1) di calce e pozzolana marrone ricca di piroclastiti litoidi, uno strato di intonaco (2), sovrapposto costituito da calce, polvere di marmo



Figura 5.22: Malta di allettamento delle lunette di fondo. Ingrandimento 200X.

(Foto gentilmente concessa da B.Provinciali, A.M. Marinelli, D.Poggi.)

(M), polvere di travertino (Tr), poco cocciopesto (L) e scarsa pozzolana a granulometria fine.

I muri presentano una cortina laterizia, curata, con modulo intorno ai 26 cm, stilatura alla base dei letti di malta e mattoni di un omogeneo colore rosso scuro [70]. L'indagine delle pareti in laterizio mostra diversi tipi d'intonaco: a contatto con la muratura, in alcune zone della parte a destra e all'ingresso, l'intonaco è a finitura liscia di colore bianco e dallo spessore massimo di 0,5 cm. Dalla sezione stratigrafica, figura 5.23, di questo intonaco si osserva dal basso (1) una malta a base di calce e pozzolana rossa; un intonaco (2) a base di calce forse caricato con calce già carbonatata ed infine un sottile scialbo di calce (3).

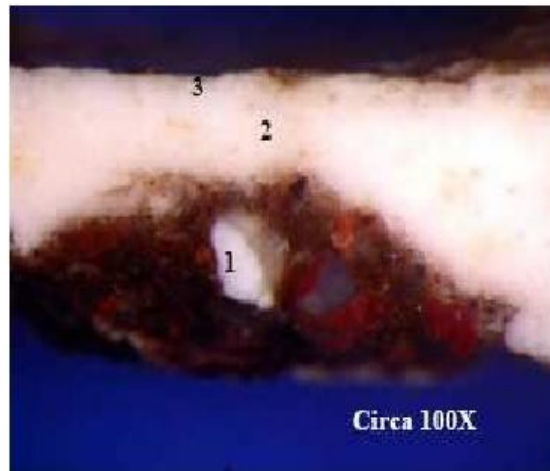


Figura 5.23: Intonaco di finitura.
Ingrandimento 100X. (Foto gentilmente concessa da B.Provinciali, A.M. Marinelli, D.Poggi.)

Questo sottile strato di biancastro è forse riconducibile ad una pratica descritta da Vitruvio chiamata “sbiancatura”: “...E allora si scialbino con latte di calce affinché possano ricevere la sgrossatura di mattone triturato; infatti per la secchezza che deriva dalla cottura in fornace, non potrebbero sostenerla se non intervenisse la calce interposta a provocare la presa. Tirata la sgrossatura, invece dell’arenato si spalmi il cocciopisto, e il resto è come detto sopra” [71].

Una secondo tipo di rivestimento è visibile oltre che sulle pareti del Tempio anche in quelle del corridoio che porta alla Scuola; per questo lo si fa risalire cronologicamente all'installazione mitraica negli ambienti del “criptoportico di soggiorno” [72] della domus romana. Questo rivestimento d'intonaco ha uno spessore pari a 5-6 cm, la composizione risulta molto complessa in quanto costituita da due strati.

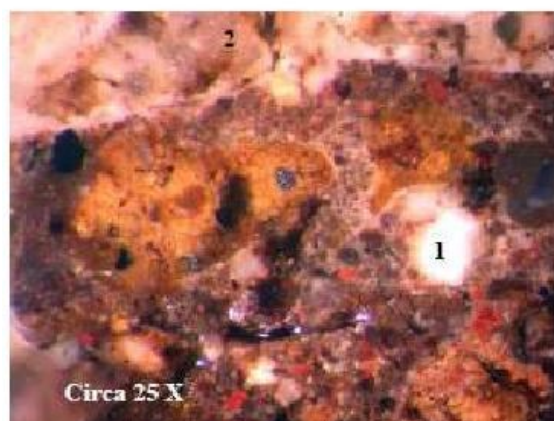


Figura 5.24: Intonaco di rivestimento delle pareti del Tempio. Ingrandimento a 25X. (Foto gentilmente concessa da B.Provinciali, A.M. Marinelli, D.Poggi.)

Dalla sezione stratigrafica del rivestimento, figura 5.24, si osserva: lo strato più interno (1)

costituito da un impasto a calce con pozzolana marrone ricca di piroclastiti litoidi; uno strato esterno a calce (2), polvere di marmo, polvere di travertino, poco cocciopesto e scarsa pozzolana a granulometria fine.

Nella parete di fondo, risultano decorati da fasce verticali ed orizzontale di colore rosso. Questi intonaci, la cui realizzazione viene attribuita alla fase mitraica [73], hanno struttura liscia e compatta per accogliere la stesura di colore, sono destinati quindi alla rifinitura degli ambienti. A differenza degli altri a più alta resistenza, questi risultano di facile usura e quindi ad essere frequentemente rinnovati. Dalla sezione stratigrafica, figura 5.23, si osserva comunque la presenza di componenti idrauliche, se pure in quantità minore: l'impasto (1) è a calce, polvere di marmo, polvere di travertino (Tr), calcite spatica e pozzolana in quantità scarsa a granulometria fine; lo strato pittorico (2) di colore rosso.

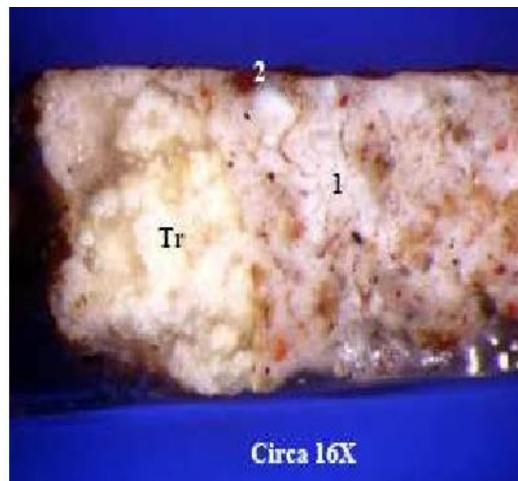


Figura 5.23: Intonaco dipinto.
Ingrandimento 16X. (Foto gentilmente concessa da B.Provinciali, A.M. Marinelli, D.Poggi.)

L'intonaco di rivestimento dei bancali è costituito, invece, da numerosi inclusi di cocciopesto e pozzolana rossa. Le malte di calce e materiali vulcanici caratterizzati da buona attività pozzolanica sono ideali per rifinire murature in ambienti ad elevata umidità. La reazione d'indurimento, infatti, che avviene ad opera del Ca(OH)_2 della calce e delle fasi vetrose della pozzolana richiede la presenza di acqua. Il risultato finale è un'elevata aderenza tra le due componenti ad opera dei silicati e degli alluminati idrati di calcio, i cui piccoli cristalli costituiscono una fitta rete tra i granuli dell'aggregato ed il legante. L'intonaco di rivestimento del tempio ha quindi notevoli caratteristiche idrauliche tipiche dell'*opus signinum*, di cui Vitruvio riferisce: “*Ho detto quali sono le norme da seguire per gli intonaci nei luoghi asciutti; ora esporrò come si deve procedere nei luoghi umidi, per evitare i relativi difetti. Anzitutto, nelle stanze a pian terreno, per circa tre piedi dal pavimento, invece dell'arenato si faccia una sgrossatura a cocciopisto così l'umidità non arriverà all'intonaco*” [74]. Mentre Plinio ne affermava la durabilità: “*Che cosa non escogita la vita usando anche cocci rotti in maniera che i cosiddetti Signini pestati i cocci e aggiuntavi calce siano più solidi e durino più a lungo! Hanno escogitato di fare anche i pavimenti di questo materiale*” [75]. La presenza di scarsa pozzolana a granulometria fine, presente nelle malte aeree di rifinitura, mostra la volontà dei costruttori di assicurarsi la compatibilità di intonaci che applicati in strati successivi si servono però di

meccanismi di presa differenti: idraulicità negli strati interni, aerea nello strato superficiale. La pozzolana, se pur in quantitativi modesti, sembrerebbe qui impedire il repentino assorbimento da parte dello strato sottostante dell'acqua contenuta nell'impasto a danno del processo di carbonatazione dell'intonaco di finitura.

All'interno della Scuola, lo strato d'allettamento del mosaico pavimentale, non è sufficientemente visibile negli interstizi delle tessere, disposte in modo serrato, è costituito, conformemente ai precetti, da un sottile strato di calce con pochissima pozzolana [76]. Lo spessore dello strato è di 0.5 mm con un rapporto volumetrico legante-aggregato di 1:1 e 2:1. È presente uno strato interno discontinuo di calce, pozzolana rossa a granulometria fine e scarsa polvere di marmo, il rapporto volumetrico legante-aggregato è di 1:3 [77].

Per le tessere musive è stato utilizzato un calcare e un basalto. Delle decorazioni a stucco, che rivestono le pareti della Scuola Mitraica, si è perduto completamente il rilievo, sono visibili solo i segni lasciati, durante la fase preparatoria, come le incisioni e i fori dei chiodi. Si osserva anche la successione degli strati d'intonaco delle decorazioni parietali delle nicchie. Gli strati più profondi sono a base di calce e pozzolana a differenti granulometrie, mentre quelli più interni sono a base di calce e polvere di marmo [78].

La presenza di scarsa pozzolana a granulometria fine, presente nelle malte aeree di rifinitura, mostra la volontà dei costruttori di assicurarsi la compatibilità di intonaci che applicati in strati successivi si servono però di meccanismi di presa differenti: idraulicità negli strati interni, aerea nello strato superficiale. La pozzolana, se pur in quantitativi modesti, sembrerebbe qui impedire il repentino assorbimento da parte dello strato sottostante dell'acqua contenuta nell'impasto a danno del processo di carbonatazione dell'intonaco di finitura.

Capitolo 6. Applicazioni.

6.1 Distribuzione dell'umidità nell'affresco “La Messa di San Clemente”.

Le cause d'alterazione delle murature e delle pitture murali sono molteplici e spesso assai complesse. Di solito i danni si manifestano molto tempo dopo l'entrata in azione della causa principale e i loro effetti possono continuare per un tempo molto lungo anche dopo l'eliminazione della causa. È quindi fondamentale conoscere la storia conservativa del manufatto, compresi gli interventi di restauro.

Nel capitolo 4 è stato ampiamente illustrato come, di tutte le cause d'alterazione che possono danneggiare le murature, la più importante è la presenza di acqua, non solo per la sua azione diretta sul manufatto, ma anche e soprattutto perché essa favorisce l'azione di cause secondarie come le aggressioni biologiche, l'innescò di reazioni chimiche e il trasporto di sostanze saline all'interno della struttura porosa.

La tecnica NMR unilaterale consente di eseguire misure direttamente sull'oggetto senza prelievi di campione, ed è quindi adatta per misure *in situ*. In particolare l' NMR Unilaterale può essere usata per monitorare il contenuto e la distribuzione di umidità all'interno dei dipinti murali. In studi precedenti [25,26], è stato dimostrato come l'intensità del segnale NMR sia proporzionale al contenuto di acqua in un materiale poroso. In figura 6.1 è mostrato l'andamento del contenuto d'acqua determinato gravimetricamente in funzione dell'intensità del segnale NMR nel caso in alcuni campioni di pietra: come si vede dalla figura, fra queste due grandezze vi è una relazione lineare.

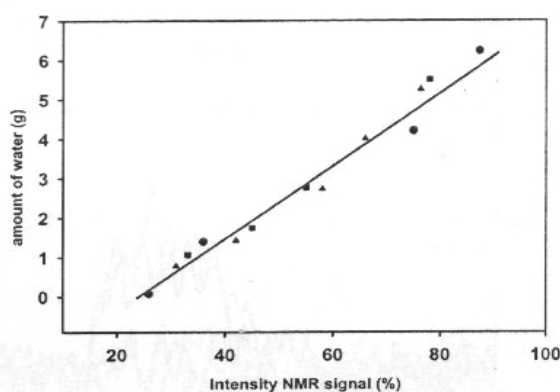


Figura 6.1: Relazione tra il contenuto d'acqua e il segnale NMR.
(Immagine N.Proietti, 2006)

Nel mese di febbraio 2008 è stata eseguita la campagna di monitoraggio sull'affresco della Messa di San Clemente. Lo scopo di questa campagna di misure è stato quello di determinare la

distribuzione dell'umidità, di verificare l'ipotesi di umidità da risalita capillare individuando il fronte e fornire una misura della quantità di acqua presente. Inoltre attraverso queste misure si vuole valutare l'efficacia dell'intervento di sbarramento orizzontale della muratura che verrà effettuato come operazione di isolamento per ridurre la risalita capillare. Questo vuol dire che dopo l'intervento sulla muratura saranno eseguiti altri monitoraggi nel tempo e saranno confrontati con il monitoraggio eseguito nel febbraio 2008.

Nel corso dell'indagine sono state utilizzate due sonde di misura, cioè la sonda di superficie, che ha una sensibilità massima fra 0 e 1mm, e la sonda che misura ad una profondità di 5 mm, con una sensibilità massima fra 4.5 e 5.5 mm. Le misure sono state eseguite su una matrice di punti scelti ad hoc. L'area di misura evidenziata in figura 6.2 con una cornice rossa, è quella relativa alla parte bassa dell'affresco, la zona chiamata del “fumetto di San Clemente”. Si è scelta questa area perché è la più compromessa dal degrado e inoltre, perché nella stessa area sono state eseguite le misure con l'EFD (*evanescent-field dielectrometry*), un'altra tecnica portatile non invasiva progettata dal CNR-IFAC.

La matrice è costituita da 50 punti, il punto più basso del reticolo è posizionato a 50 cm da terra e il più alto è posizionato ad un'altezza di 160 cm. Successivamente sono stati aggiunti alcuni punti d'infittimento, soprattutto nel caso della mappatura di superficie.

In figura 6.3 si può vedere la matrice di punti di misura, ogni punto ha un'area di rilevamento di 10 cm² che corrisponde alla superficie della sonda di misura (5 cm x 2.5 cm).

In figura 6.4 è riportata la strumentazione NMR portatile durante l'esecuzione di una misura sull'affresco di S. Clemente.

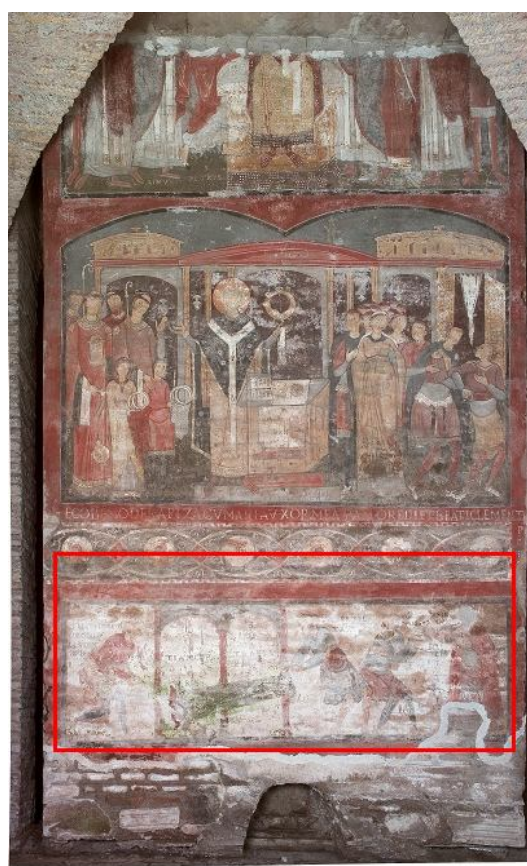


Figura 6.2: Area di rilevamento del contenuto di umidità. Affresco “La Messa di San Clemente”. Febbraio 2008.



Figura 6.3: Matrice di aree di rilevamento.



Figura 6.4: Strumentazione NMR durante la campagna di misure.

6.1.1 Condizioni sperimentali.

Le misure NMR eseguite per effettuare la mappatura dell'umidità sono misure di breve durata ed il segnale e/o l'area NMR che si registra è proporzionale alla quantità di umidità presente nell'affresco. La sequenza che si utilizza per effettuare queste misure è la sequenza di spin eco,

descritta in dettaglio nel paragrafo 3.5.3.

A seconda delle impostazioni operative, la durata di ogni singola misura può cambiare anche considerevolmente. Il parametro che influenza maggiormente la durata della misura è il numero di scansioni, ovviamente la scelta del numero delle scansioni dipende dall'intensità del segnale e deve essere un giusto compromesso tra la durata della misura e il rapporto segnale rumore.

Inoltre per la sonda a 5 mm il rumore che accompagna la misura è sempre più elevato, per queste misure il numero di scansione deve essere maggiore. Il parametro più importante è il tempo di eco che deve essere opportunamente scelto.

L'altro parametro da impostare è il tempo di riciclo fra scansioni successive. Si noti che per evitare fenomeni di saturazione del segnale il tempo di riciclo ottimale deve essere $\approx 5T_1$. Il tempo di rilassamento longitudinale T_1 è stato misurato su diversi punti dell'affresco ed è risultato essere sempre inferiore a 100 ms.

Tenendo conto di queste considerazioni, le condizioni ottimali per eseguire gli esperimenti con le due sonde di misura sono risultate essere le seguenti:

	Scansioni	Tempo di riciclo (s)	τ (ms)
Sonda 1mm	2048	0.5	0.012
Sonda 5mm	4096	0.5	0.020

In figura 6.5 è mostrato il segnale di singolo eco rilevato per il primo punto A,a con la sonda di superficie.

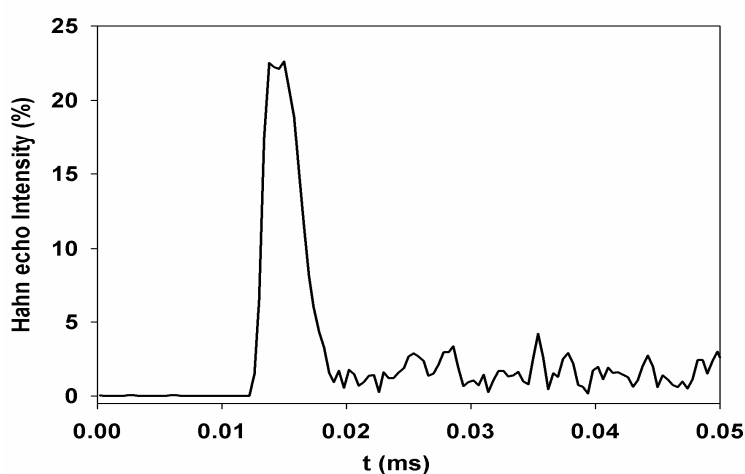


Figura 6.5: Segnale NMR di singolo Eco nel punto A,a misurato con la sonda di superficie. Si rileva una intensità del 21% circa.

Il risultato della campagna di misure è una fitta matrice di punti a cui sono associati il valore d'intensità e quello dell'area del segnale NMR, il valore del rumore e il rapporto segnale rumore registrato per ogni singolo punto.

I risultati sono mostrati nella Tabella 6.1 dove per ogni punto sono registrate le coordinate in centimetri e il valore dell'intensità e dell'area del segnale NMR. Ovviamente si avrà una matrice per la sonda di superficie e una matrice per la sonda da 5 mm. Dall'elaborazione dei dati delle matrici si hanno due mappature che mostrano la distribuzione dell'umidità all'interno dell'affresco.

punti	X	Y	Intensità	Area
1,1	9	2.5	38.6	24.9
1,2	67	3	39.4	25.4
1,3	99	3	45.4	29.8
1,4	136	3	15.3	11.2
1,5	170	3	48.3	33.2
1,6	228	17	38.1	23.9
A,a	29	24	21	18.8
A,b	83	24	12.7	9.9
A,c	117	24	33.1	21.5
A,d	153	24	54.3	35.7
A,e	188	10	12.7	9.6
2,1	14	49	37.3	26.6
2,2	56	40	17	11.6
2,3	85	34	29.6	20.3
2,4	136	33	20.3	13.8
2,5	180	29	9.6	7.7
2,6	213	24	37.3	26.6
B,a	29	63	8.8	7
B,b	74	52	12.9	9
B,c	117	52	22.7	14.9
B,d	156	53	29.5	19.5
B,e	193	46	41.6	28.6
3,1	14	77	57.5	40.22
3,2	52	74	45.03	29.5
3,3	92	66	22.1	14.9
3,4	129	68	10.4	8.32
3,5	181	60	24.5	16
3,6	218	57	22.4	15.4
C,a	29	94	37.8	24.2
C,b	71	89	23.7	16
C,c	112	87	48.5	33.7
C,d	156	88	20.7	14.5
C,e	198	87	25.8	17.5
4,1	9	103	28.44	20.71
4,2	54	103	27.9	18.8
4,3	95	103	15	11
4,4	136	103	22.1	14.2
4,5	181	103	34	23.6
4,6	219	103	15.1	11.4
1,1	8	0	38.6	24.9
D,a	180	80	31.31	20.71
D,b	230	72	16.88	13.28
D,c	10	30	41.64	27.76
D,d	40	10	26.3	18.2
D,e	56	20	22.63	14.3
D,f	213	6	25.07	17.45
D,g	228	53	39.34	25.92
D,h	156	70	26.64	16.84
D,i	104	40	46.43	32.1

Tabella 6.1: Matrice di punti con i relativi valori dell'intensità e dell'area del segnale NMR. I dati riguardano il rilevamento di superficie.

punti	X	Y	Intensità	Area
1,1	9	2,5	15,3	17,84
1,2	67	3	16,75	19,65
1,3	99	3	19,9	23,47
1,4	136	3	14,09	16,97
1,5	170	3	15,09	18,78
1,6	228	17	11,6	14,35
A,a	29	24	19,55	22,33
A,b	83	24	15,74	18,41
A,c	117	24	14,21	16,4
A,d	153	24	17,94	22,54
A,e	188	10	13,71	15,73
2,1	14	49	12,91	16,45
2,2	56	40	13,57	17,07
2,3	85	34	15,16	17,8
2,4	136	33	14,34	16,86
2,5	180	29	15,97	17,13
2,6	213	24	11,71	14,04
B,a	29	63	13,07	16,28
B,b	74	52	13,38	14,95
B,c	117	52	12,89	14,44
B,d	156	53	12,31	14,22
B,e	193	46	14,06	14
3,1	14	77	13,31	14,63
3,2	52	74	11,69	14,12
3,3	92	66	10,74	11,54
3,4	129	68	12,08	14,93
3,5	181	60	12,27	13,34
3,6	218	57	10,58	12,32
C,a	29	94	11,9	14,4
C,b	71	89	12,13	13,71
C,c	112	87	9,7	11,82
C,d	156	88	10,72	12,61
C,e	198	87	9,64	10,91
4,1	9	103	10,79	13,25
4,2	54	103	13,3	13,42
4,3	95	103	10,59	12,9
4,4	136	103	8,88	11,01
4,5	181	103	10,47	12,48
4,6	219	103	11,98	12,71
D,a	180	80	9,64	12,12
D,b	230	72	10,11	11,64
D,c	10	30	9,9	11,89
D,d	40	10	13,15	15,95
D,e	56	20	11,2	13,81
D,f	213	6	11,17	14,44

Tabella 6.2: Matrice di punti con i relativi valori dell'intensità e dell'area del segnale NMR. I dati riguardano il rilevamento a 5mm di profondità.

6.1.2 Elaborazione dei dati: *Contour plot* della distribuzione del contenuto d'umidità dell'affresco.

La mappa di distribuzione dell'umidità della parete affrescata viene ottenuta attraverso una appropriata elaborazione dei dati sperimentali, applicando un algoritmo che permette di creare grafici di livelli (contour plots). Un grafico di questo tipo è utile per rappresentare in due dimensioni lo spazio tridimensionale. Il *contour plot* unisce con una superficie punti che hanno lo stesso valore della funzione $f(x,y)$. Nel caso qui rappresentato, sul piano (x, y) sono riportate le coordinate della matrice dei punti misurati sull'area dell'affresco mentre la dimensione z , che è l'area NMR, è rappresentata con un gradiente di colore.

L'algoritmo effettua anche uno *smoothing* delle variazioni dei valori della variabile dipendente $f(x,y)$. Il metodo usato pesa i dati contenuti nella finestra, centrata nel punto in cui si vuole effettuare lo *smoothing*. Il peso assegnato ad ogni valore all'interno della finestra è determinato dalla sua distanza normalizzata rispetto al punto di *smoothing*, a tal fine è sufficiente considerare il 40% del numero totale dei punti contenuti nella finestra. Per pesare i dati vengono usati una funzione peso Gaussiana e un *fit* quadratico. Viene poi applicata una funzione non-lineare (polinomio di 4°) ai dati pesati per calcolare ogni valore di *smoothing*. [79] In figura 6.6 e 6.7 sono rappresentate le mappature ottenute con le due sonde di misura.

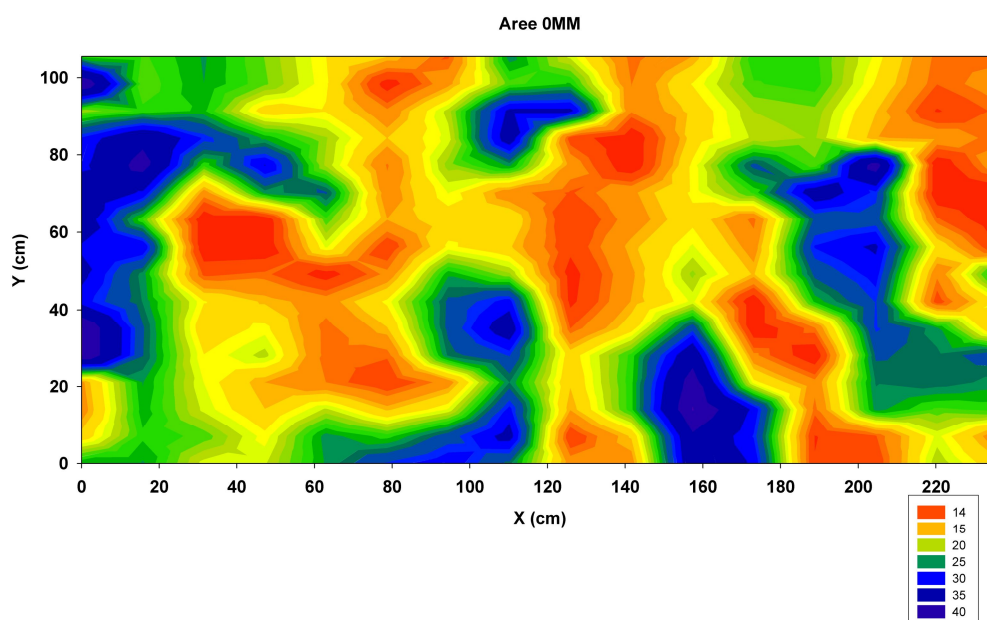


Figura 6.6: Mappatura di superficie della “Messa di San Clemente”.

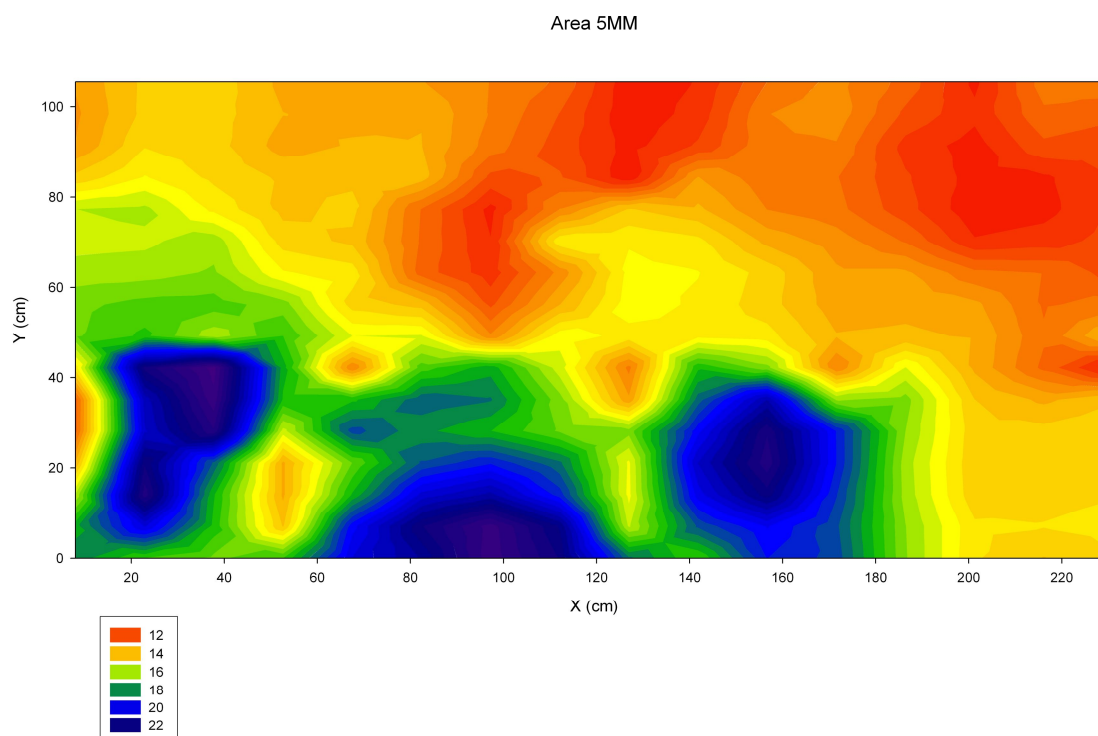


Figura 6.7: Mappatura a 0.5 cm di profondità della “Messa di San Clemente”

Nella mappature le zone con il colore rosso sono quelle a cui è associato un bassissimo segnale NMR e quindi un bassissimo contenuto di acqua, mentre alle zone di colore blu scuro è associato un alto valore del segnale NMR e quindi un alto contenuto di acqua.



Figura 6.8: Provino d'intonaco su laterizio. Stagionato circa 1 anno.

6.1.3 La calibrazione del segnale NMR.

Per ottenere la misura precisa del valore di umidità, cioè della quantità di acqua effettivamente contenuta nel materiale poroso, è stata messa a punto una procedura di calibrazione del segnale NMR con l'uso di provini opportunamente realizzati. I provini sono stati realizzati dai restauratori del ISCR. Sono costituiti da intonaco con malta sabbiosa e pozzolanica e steso su laterizio. I provini sono stati stagionati per più di un anno.

Lo spessore dello strato dell'intonaco è di 0.5 cm ed è stato fatto per riproporre lo stesso spessore d'intonaco usato per l'affresco della Messa di San Clemente, come mostrato in figura 5.12. I provini ripropongono infatti, sia nei materiali costitutivi che nella tecnica di stesura, la stessa tipologia d'intonaco antico medievale usato nei dipinti murali nella Basilica Inferiore.

Inoltre sono stati realizzati provini realizzati con intonaco a diverse colorazione. I risultati preliminari hanno mostrato che il segnale NMR dei campioni saturi è indipendente dal pigmento usato. Quindi sono stati scelti 4 provini ad intonaco non dipinto, sono stati tagliati con taglierina per ottenere parallelepipedi di dimensioni 5,5 cm x 5,5 cm x 3 cm, sono stati lavati e spazzolati con acqua deionizzata.

I 4 provini sono stati sottoposti ad analisi NMR. La prima misura è stata effettuata “a secco”, cioè dopo che ogni campione è stato tenuto in stufa a 60°C fino a peso costante (in accordo con la procedura Normal 7/81). Questa misura ha permesso di rilevare il segnale di singolo eco relativo all'acqua residua dei materiali costitutivi. Le condizioni operative sono state ovviamente identiche a quelle utilizzate durante la campagna di misure in quanto questa procedura è proprio servita a calibrare il segnale NMR rilevato durante la campagna.

Tabella 6.3 Risultati delle misure di singolo eco ottenuti la sonda di superficie. Provini a secco.

Campioni	Intensità	Area	Rumore	S/N
C1	11.44	8.31	2.62	4.36
C2	13.39	9.91	2.28	5.87
C3	10.17	7.18	2.39	4.25
C4	9.20	8.71	2.05	4.49

Tabella 6.4 Risultati misure di singolo eco ottenuti con la sonda a 0.5 cm di profondità. Provini a secco.

Campioni	Intensità (%)	Area (%)	Rumore	S/N
C1	10.60	10.11	1.63	6.49
C2	10.27	9.32	1.66	6.17
C3	10.37	9.96	2.04	5.08
C4	9.95	9.86	1.57	6.36

Calcolando il valore medio dell'integrale del segnale NMR e considerando il peso dell'errore di ogni singola misura per la sonda di superficie si è ottenuto un valore di $(8.58 \pm 0.26) \%$, mentre per la sonda a 0.5 cm si è ottenuto un valore di $(9.8 \pm 0.27)\%$.

Successivamente si è portato ogni provino in condizioni di saturazione. In laboratorio è stata seguita la procedura NORMAL 7/81 “Assorbimento d'acqua per immersione totale” e la procedura UNI 10859 gennaio 2000 (ex NORMAL 11/85) “Determinazione dell'assorbimento d'acqua per capillarità”.

In tabella 6.5 vengono mostrati i risultati della determinazione dell'assorbimento d'acqua per

capillarità. Come da UNI 10859, per i materiali non trattati nel tratto lineare del grafico, vengono riportati: il grafico dei valori di quantità d'acqua assorbita Q_i (mg/cm^2) in funzione di t ($\sqrt{\text{s}}$); l'indice di assorbimento capillare IC; il coefficiente di assorbimento capillare CA ($\text{mg}/\text{cm}^2 \text{ s}^{-1/2}$).

Assorbimento per risalita capillare intonaco a malta pozzolanica

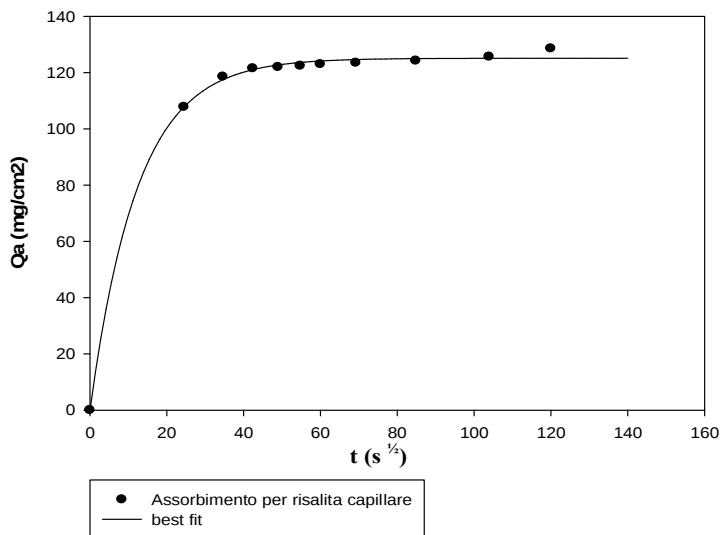


Figura 6.8: Curva di assorbimento d'acqua per risalita capillare, provini d'intonaco pozzolanico.

Best Fit Equation: Exponential Rise to Maximum;		
$f=a*(1-\exp(-b*x))$		
R	Rsqr	Standard Error of Estimate
0,9993	0,9986	1,4525
	Coefficient	Std. Error
a	125,1046	0,6124
b	0,0808	0,0034

Tabella 6.5 Assorbimento d'acqua per risalita capillare.

(sdm= semi dispersione massima)

Campioni	Numero	4
	Forma	parallelepipedo
	Dimensioni	5x5x3

Tempo ($\text{s}^{1/2}$)	Q_i (mg/cm^2)	Errore $\pm \text{sdm}$
0	0,00	0,00
24	107,75	9,01
35	118,49	2,88
42	121,43	3,35
49	121,92	3,42
55	122,35	3,60
60	122,90	3,79

69	123,44	3,88
85	124,16	4,09
104	125,62	4,39
120	128,52	6,89

IC	0.87
CA	10,01 mg/cm ² s ^{-1/2}

Come da procedura Normal 7/81 si riporta: il grafico della curva di assorbimento per immersione totale e la tabella 6.6 contenente i valori % di acqua assorbita e il coefficiente d'imbibizione.

Tabella 6.6 Assorbimento d'acqua per immersione totale (sdm= semi dispersione massima)

Campioni	Numero	4
	Forma	parallelepipedo
	Dimensioni	5x5x3

MISURA	RISULTATI SPERIMENTALI	Errore ± sdm	TEMPO (h)
CI	24,99±0,79		
$\Delta M_{\text{medio}}/M$ (%)	21,77	0,62	1
	22,19	0,65	4
	22,59	0,75	8
	23,42	0,81	24
	24,12	0,87	48
	24,44	0,87	72
	24,70	0,77	96
	24,68	0,86	104
	24,99	0,79	168

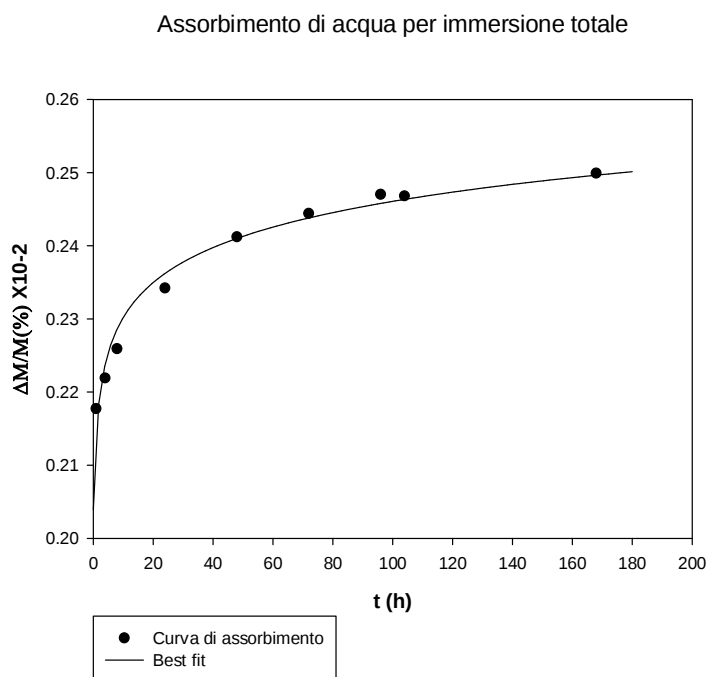


Figura 6.9: Curva di assorbimento d'acqua per immersione totale. Provini d'intonaco pozzolanico.

Best fit Equation: Logarithm, 2 Parameter I
 $f = \text{if}(x > 0, y_0 + a * \ln(\text{abs}(x)), 0)$
R **Rsqr** **Standard Error of Estimate**
 0.9874 0.9750 0.0020
 Coefficient **Std. Error**
 y0 0.2143 0.0015
 a 0.0069 0.0004

A plateau la quantità media di acqua assorbita, per immersione totale, è del 25%.

Una volta portati alla saturazione attraverso l'immersione totale, i campioni sono stati analizzati con l' NMR unilaterale sia con la sonda di superficie, sia con la sonda a 0.5 cm. Sono state mantenute le stesse condizioni operative, i risultati sono mostrati nelle tabelle 6.7 e 6.8 rispettivamente.

Tabella 6.7 Misure dei provini saturi, con la sonda di superficie.

Campioni	Intensità	Area	Rumore	S/N
C1	102.63	98.95	2.33	43.90
C2	99.87	73.14	2.45	40.84
C3	98.59	73.77	2.42	40.82
C4	93.74	74.20	2.32	40.48

Tabella 6.8 Misura dei provini saturi, con la sonda a profondità di 0.5 cm.

Campioni	Intensità	Area	Rumore	S/N
----------	-----------	------	--------	-----

C1	39.80	50.32	1.77	22.89
C2	41.82	54.25	2.62	15.94
C3	39.82	49.25	2.47	16.11
C4	41.09	50.90	1.93	21.24

Calcolando la media delle aree associate al segnale NMR e considerando il peso dell'errore di ogni singola misura, per la sonda di superficie si ottiene un valore di $(80.14 \pm 2.04) \%$, mentre per la sonda a 0.5 cm si ottiene un segnale NMR medio, relativo allo stato saturo, di $(50.94 \pm 1.52)\%$.

Sapendo che l'area del segnale NMR è direttamente correlabile con la quantità di acqua all'interno del provino, è possibile associare ad ogni segnale rilevato un valore di umidità %. L'umidità calcolata attraverso l'immersione totale, è chiamata ponderale o gravimetrica in quanto è relativa alla quantità d'acqua contenuta nel campione ed espressa come percentuale della differenza di peso tra il suo stato iniziale, cioè quello secco, e lo stato finale, cioè saturo. È ovvio, quindi che per ogni materiale poroso di natura diversa dall'intonaco, qui usato come standard, le condizioni di saturazione dovranno essere ricalcolate, sempre attraverso la procedura Normal.

Quindi, ipotizzando che l'intonaco usato nei provini abbia le medesime caratteristiche di quello usato nell'affresco e trascurando, ovviamente, l'effetto del degrado e del naturale invecchiamento sulla porosità del materiale (effetto che potrebbe essere studiato invecchiando artificialmente i campioni) la nostra scala di riferimento avrà come valore massimo il 24% di umidità ponderale e come valore minimo lo 0% relativo allo stato secco.

La correlazione tra l'area dell'eco di Hahn e l'umidità ponderale, espressa come peso dell'acqua assorbita dal campione, è espressa dall'equazione (6.1).

$$Umidità_{(NMR)} = (A_i - A_{min}) \left(\frac{CI}{\overline{As}_w - \overline{As}_d} \right) \quad (6.1)$$

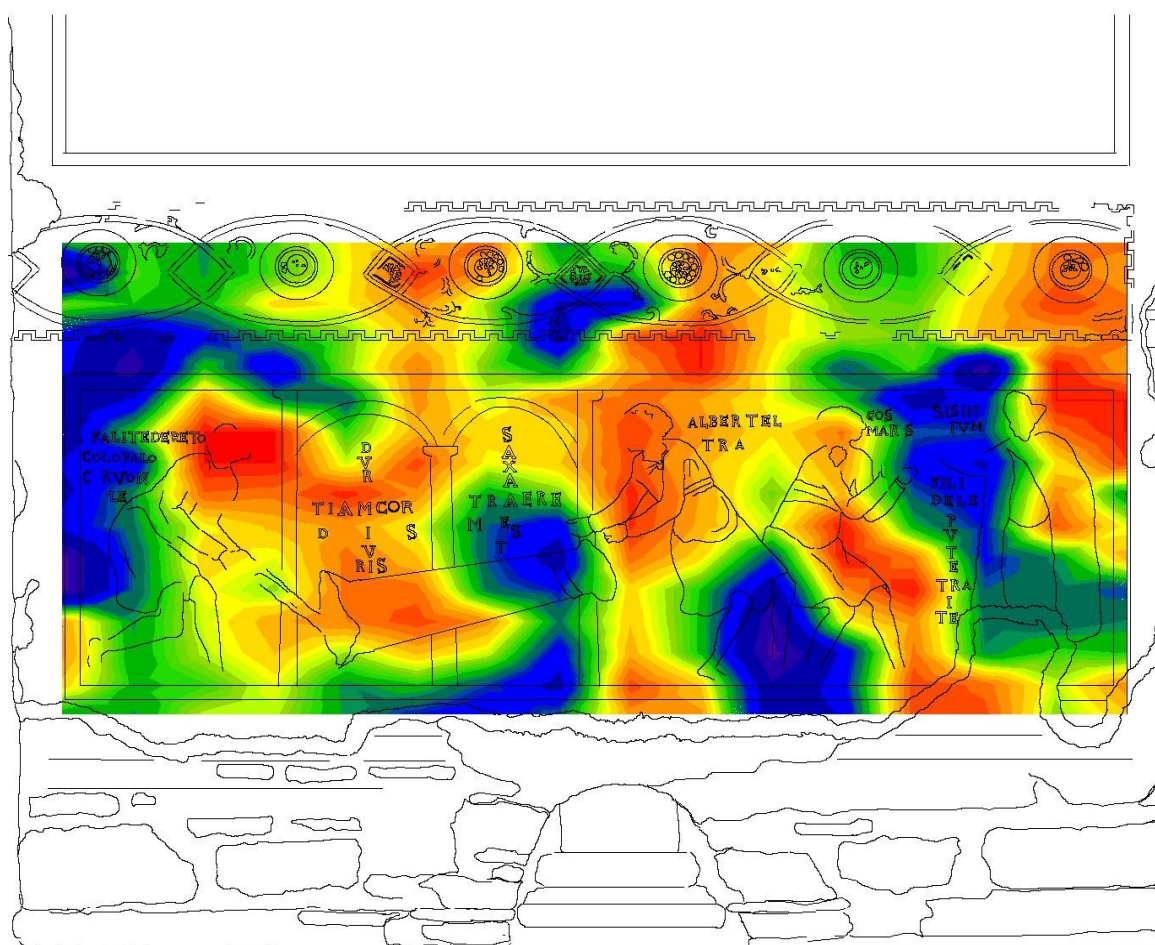
dove A_i è l'integrale del segnale NMR calcolato *in situ* con l'NMR unilaterale, A_{min} è il minimo valore dell'integrale del segnale NMR misurato *in situ*, $\overline{As}_w$ è il valore medio dell'integrale misurato sui provini nello stato di saturazione, $\overline{As}_d$ è il valore medio dell'integrale misurato sui provini allo stato secco. Il valore CI è il coefficiente d'imbibizione calcolato, secondo la Normal

7/81, come:

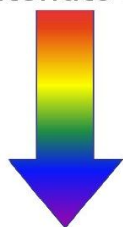
$$CI = \frac{\overline{Ps}_w - \overline{Ps}_d}{\overline{Ps}_d} \cdot 100 ; \text{ in cui } \overline{Ps}_w \text{ è il peso (g) medio dei provini allo stato saturo e } \overline{Ps}_d \text{ è il peso}$$

(g) medio dei provini allo stato secco; questo termine non è altro che il massimo contenuto di umidità ponderale percentuale.

Considerando quanto sopra esposto, ad ogni area della mappa del contour plot è associato un valore preciso del contenuto d'umidità. Quindi in figura 6.10 e 6.11 sono mostrate le mappature della distribuzione di umidità sia in superficie che alla profondità di 0.5 cm dell'affresco “La Messa di San Clemente” e la scala di valori riportata nelle figure si riferisce all’umidità ponderale misurata con l’NMR unilaterale.



Basso contenuto d'umidità



Alto contenuto d'umidità

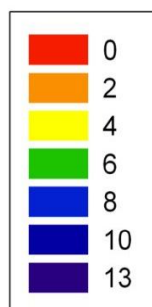
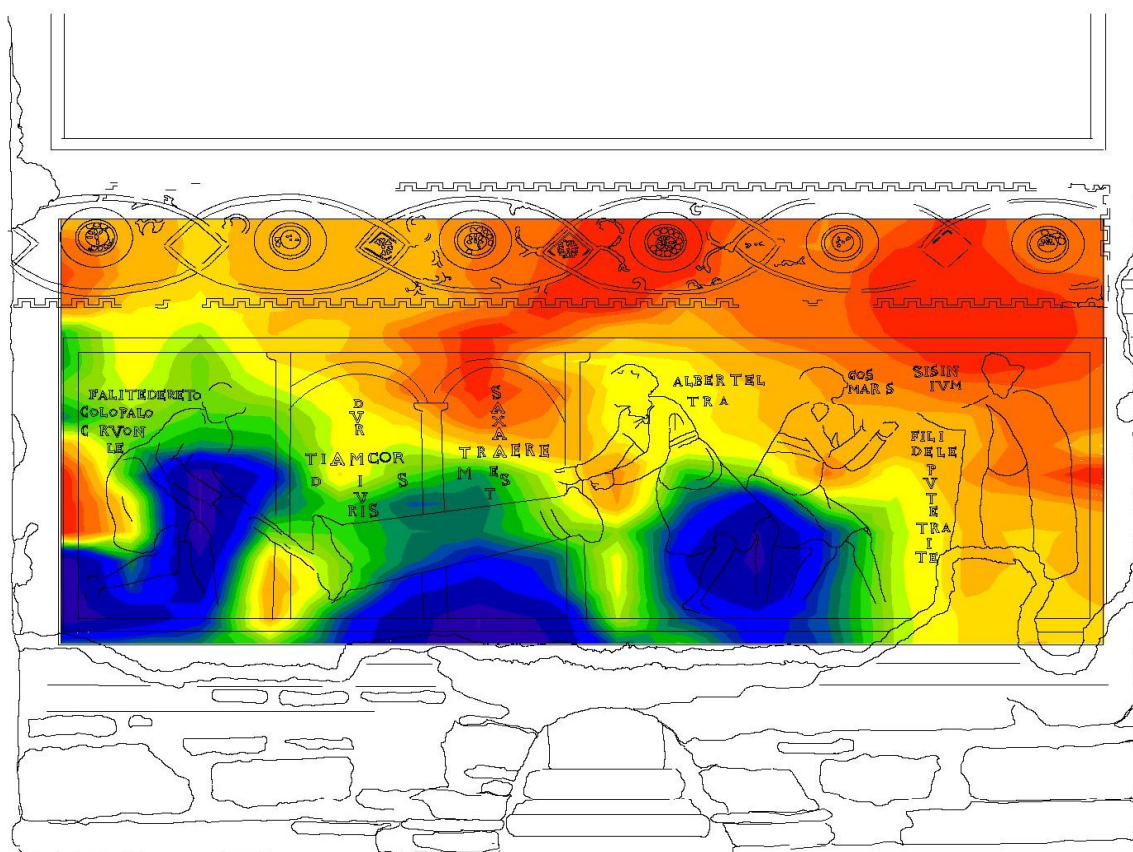
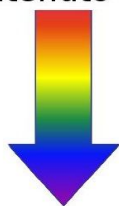


Figura 6.10: Mappatura della distribuzione d'umidità superficiale.



Basso contenuto d'umidità



Alto contenuto d'umidità

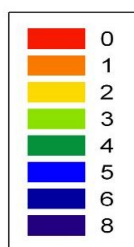


Figura 6.11: Mappatura della distribuzione d'umidità alla profondità di 0.5 cm.

In particolare, al più alto valore dell'integrale del segnale NMR ottenuto con la sonda di superficie corrisponde un valore del 13% di umidità ponderale, mentre al più alto valore dell'integrale ottenuto con la sonda operante a 0.5 cm, corrisponde un valore dell'8% di umidità ponderale.

Si noti che confrontando i risultati ottenuti alla profondità di 0.5 cm con quelli ottenuti utilizzando la tecnica EFD (*evanescent-field dielectrometry*) si osserva una buona correlazione. In figura 6.12 è mostrato il confronto tra le mappature ottenute con le due tecniche: quella realizzata con l' NMR unilaterale alla profondità di 0.5 cm (6.12a) e quella ottenuta con l' EFD ad una profondità di circa 2 cm (6.12b). Anche nel caso della mappatura ottenuta EFD l'intervallo dei valori d'umidità rilevati va da un minimo del 2% a un massimo dell'8%.

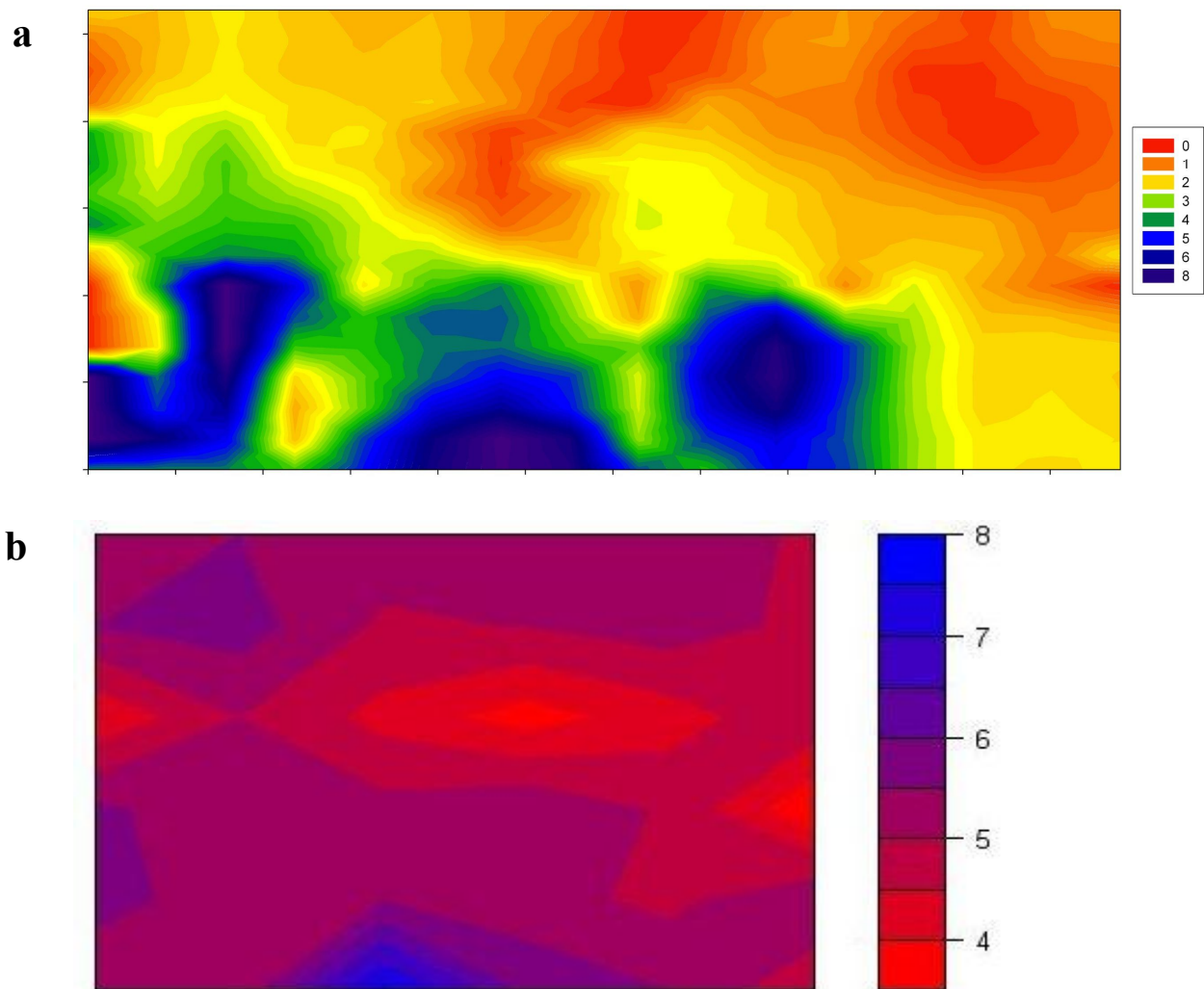


Figura 6.12: Confronto tra le due mappature. a) mappatura della distribuzione d'umidità alla profondità di 0.5 cm ottenuta con l'NMR unilaterale; b) mappatura della distribuzione di umidità a circa 2 cm ottenuta con l'EFD.

6.1.4 Discussione dei risultati.

Osservando le mappature della distribuzione dell'acqua all'interno del materiale poroso dell'affresco, si nota come a 0.5 cm di profondità sia visibile il fronte di risalita capillare.

La mappatura superficiale, invece, mostra una distribuzione del contenuto di umidità che si potrebbe definire a “macchia di leopardo”.

Apparentemente, quindi, sembra che l'analisi superficiale non dia informazioni significative sulla distribuzione del contenuto d'umidità. Niente di più errato, la chiave di lettura della mappatura va ricercata, infatti, nello stato conservativo dell'opera. La presenza di percentuali maggiori del contenuto di acqua deriva dalla natura della superficie analizzata. La pellicola pittorica è l'interfaccia opera-ambiente, è, quindi, il luogo in cui si manifestano maggiormente gli effetti delle variazioni delle grandezze termoigrometriche, dei movimenti dei fluidi causati dai cicli di evaporazione-condensazione e delle pressioni di cristallizzazione dei sali solubili.

Nelle zone (1) vedi figura 6.13 si rilevano, in superficie, contenuti di umidità intono al 10-13% mentre nelle medesime zone in profondità si rilevano valori del 3-4%. La differenza tra i due campionamenti va cercata nella presenza di efflorescenze superficiali di sali fortemente igroscopici che risentono della umidità relativa ambientale, che ha valori del 90-95%. Lo stesso ragionamento giustifica l'aumento di umidità nella zona (2) interessata da attacco biologico; anche nelle zone (4) si hanno valori di umidità elevata, tuttavia non si osserva la presenza di spesse patine saline; in queste zone si può ipotizzare, quindi, la presenza di fasi di condensazione attiva. Di contro nella zona (3) si rilevano contenuti di umidità inferiori a quelli analizzati in profondità. Infatti si misurano valori di circa il 2% nel caso della mappatura superficiale e valori del 6-8% per la mappatura a 0.5 cm. Questa situazione apparentemente anomala mostra soluzione di continuità tra l'intonaco in profondità e quello superficiale; si potrebbe ipotizzare, quindi, la presenza di forti distacchi dell'intonaco. Oppure si potrebbe ipotizzare la presenza di strati idrorepellenti usati in precedenti restauri; o ancora si possono ricondurre questi valori di umidità ad una superficie a bassa igroscopicità come quelle caratterizzate da incrostazioni spesse e coerenti causate dalla ricarbonatazione. Questa ipotesi potrebbe essere quella più corretta in quanto, dai precedenti studi [52,53,54] effettuati dall'ISCR si è riscontrato l'instaurarsi di fenomeni di ricarbonatazione sulle superficie dipinte causato dalla co-presenza, nella basilica inferiore, di tre fattori: l'aumento della concentrazione della CO₂ provocato dall'elevato numero dei visitatori, l'elevato contenuto di umidità relativa dell'ambiente e la stabilità atmosferica.

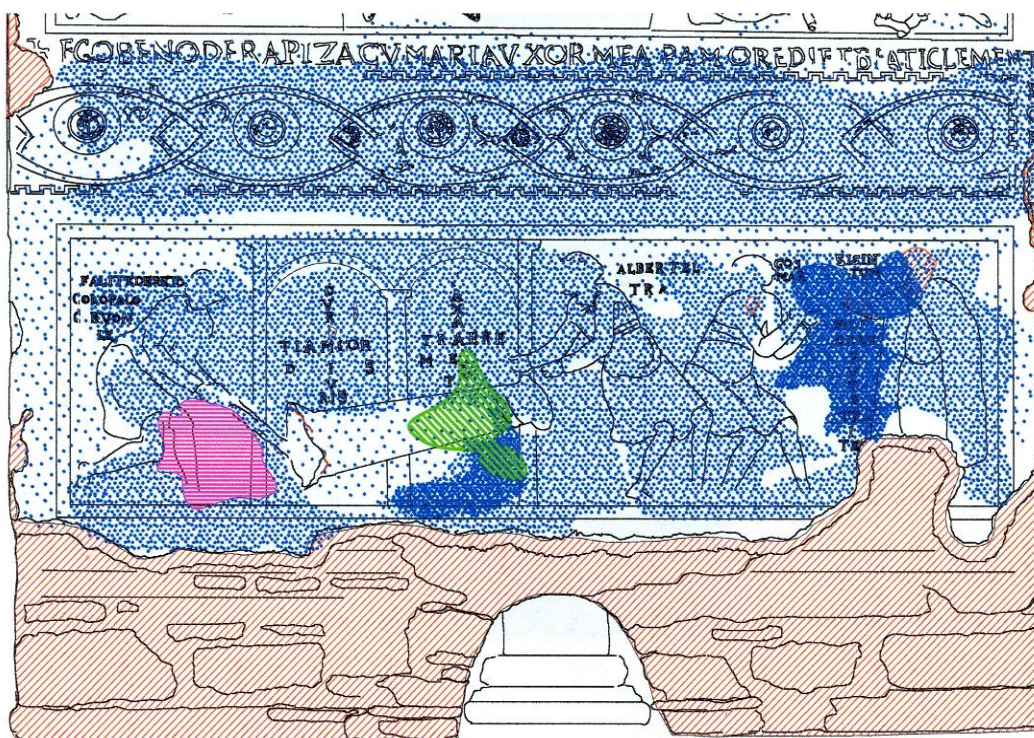


Figura 6.13: Particolare del rilievo del degrado della “messa di San Clemente”.

In conclusione, la mappatura alla profondità di 0.5 cm, relativa all'interfaccia intonaco muratura, mostra un'umidità da risalita capillare. Il fronte di umidità visibile è relativo alla fase finale della risalita capillare che ha origine dalla falda acquifera sotterranea del sito e attraversa, in altezza, tutta la cortina muraria del I livello. In superficie invece la situazione mostrata dalla mappatura è il risultato delle interazioni tra la superficie degradata dell'affresco, costantemente bagnato dalla risalita, e l'ambiente caratterizzato da un'aria ad elevato grado di saturazione.

Viste le caratteristiche idrogeologiche del sito è ovvio che non è possibile eliminare la fonte d'umidità, in questo caso l'unico mezzo è l'isolamento del muro attraverso l'operazione di taglio. È bene tener presente che il taglio della muratura costituisce sempre un provvedimento drastico che presenta dei vantaggi e degli svantaggi che debbono essere valutati attentamente volta per volta. Infatti, l'essiccamento di una muratura rimasta imbibita a lungo può portare allo sfaldamento di parti già decoese e all'alterazione delle parti pittoriche. D'altra parte una muratura bagnata può essere accettabile finché non vengono favoriti danni di tipo biologico. Tuttavia, è fondamentale mantenere l'ambiente del sito in condizioni di stabilità termoigrometrica controllando gli ingressi dei visitatori e adoperando un sistema d'illuminazione che non riscaldi e provochi circolazione di aria lambente le pareti.

6.2 Analisi con NMR Unilaterale dei materiali del Tempio Mitraico.

Le misure sono state condotte su diversi materiali del Tempio Mitraico e della Scuola Mitraica, dall'*opus caementicium* romano agli intonaci di rifinitura. Tali materiali si trovano nella volta e nelle pareti del Tempio e nelle pareti laterali della Scuola.

Per quantificare il contenuto di acqua nei vari materiali, come gli intonaci, i frammenti di travertino, la malta di allettamento e lo stucco, sono state effettuate misure di spin eco. Sugli stessi materiali sono state condotte anche misure di tempo di rilassamento trasversale T_2 . Tali misure possono dare informazioni correlabili alla distribuzione dei pori del materiale. Infatti, essendo il tempo di rilassamento trasversale T_2 influenzato della mobilità dell'acqua all'interno dei pori, si avrà che a pori più grandi corrispondono valori di T_2 più lunghi e a pori più piccoli corrispondono valori di T_2 più corti.

6.2.1 Condizioni Sperimentali

I campioni analizzati sono stati:

Campione	Descrizione	Zona
N1	Frammenti di travertino	Volta del tempio Mitraico – lato destro
N7	Intonaco dipinto parete di fondo	Parete di fondo del tempio Mitraico - lato sinistro
N9	Intonaco, campione erratico	Poggiato sul pavimento
N12	Intonaco di rivestimento pozzolana e piroclastiti; a duplice stesura;	Parete laterale del tempio Mitraico – lato destro
N13	Malta di allettamento	Volta del tempio Mitraico – lato destro
N14	Intonaco sottile bianco	Parete d'ingresso del tempio Mitraico – lato destro
N16	Malta di allettamento, impasto pozzolanico.	Fregio sulla volta del tempio Mitraico – lato destro
N18	Stucco bianco	Parete con decorazione – scuola Mitraica – lato sinistro in alto

Per l'analisi di questi materiali è stata utilizzata la sola sonda di superficie. Le condizioni operative sono state:

1. Per le misure di spin-eco:

	Scansioni	Tempo di riciclo (s)	τ (ms)	Gain
Campione tal quale	2048	0.5	0.012	115
Campione secco	2048	0.5	0.012	115

I campioni sono stati analizzati sia tal quali che dopo essiccazione a 60° in stufa fino al raggiungimento del peso costante.

2. Per le misure di T_2 è stata utilizzata la sequenza CPMG e le condizioni operative sono state:

	scansioni	Tempo di riciclo (s)	τ (ms)	Gain
Campione tal quale	2048	0.7	0.012	115
Campione secco	40000	1	0.012	115

In figura 6.14 viene mostrato il risultato di una misura di spin echo ottenuto per il campione N1.

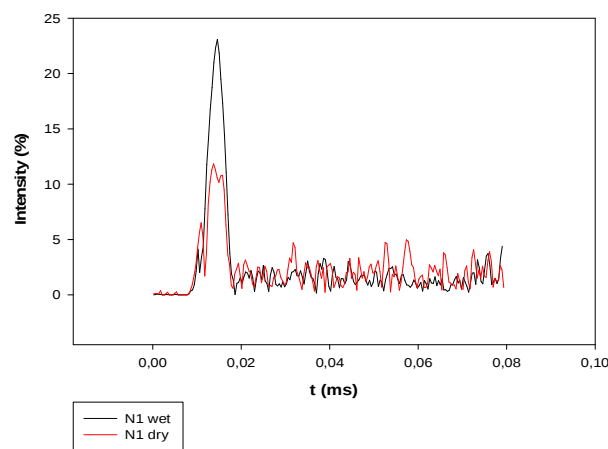


Figura 6.14: Risultato di un esperimento di spin eco sul campione N1: in colore nero è riportato il segnale di eco relativo al campione tal quale (umido), mentre con il colore rosso è riportato il segnale di eco del campione dopo essiccazione in stufa

6.2.2 Discussione dei risultati. Valutazione del contenuto di umidità.

In figura 6.25 sono confrontati i segnali di eco misurati per i campioni dei diversi tipi d'intonaco presenti sulle pareti, N7, N12, N13, N14, N16.

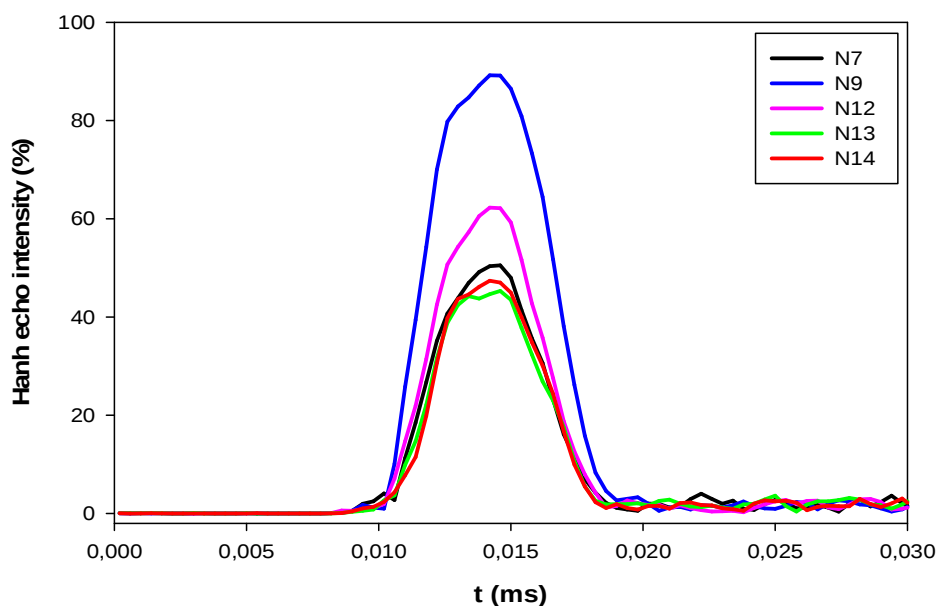


Figura 6.15. Segnali di eco registrati per i vari campioni di intonaco.

In accordo con la procedura di calibrazione del segnale NMR descritta nel paragrafo 6.1.3, dalle misure di spin eco è possibile risalire al contenuto di umidità ponderale dei campioni di intonaco

Tabella 6.9. Valori del segnale NMR e dell'umidità ponderale percentuale.

Campioni	Segnale NMR	UM % ponderale
N7	27.7	10.5
N12	37.6	14.3
N13	24.8	9.4
N14	26.0	9.8
N9	62.1	23.6

Osservando la tabella 6.9 l'intensità di segnale NMR più elevata è stata rilevata nell'intonaco di rivestimento N12 spesso circa 5 cm, situato sulle pareti laterali e presente anche nel corridoio

che conduce alla Scuola. Qui, ad un segnale NMR pari al 37,6 % corrisponde un valore di umidità ponderale del 14.3%.

Gli altri intonaci analizzati (N16, N14, N7, N13) mostrano un valore di umidità ponderale estremamente simile, compreso tra il 9 e il 10%. Il campione N9, che non è un intonaco, mostra un valore di umidità ponderale paragonabile a quello riscontrato nel caso dei provini di intonaco in condizioni di saturazione. Si noti che questo campione è stato prelevato dal pavimento del tempio Mitraico.

Date le condizioni idrogeologiche del sito, la presenza di acqua nella muratura può essere attribuita a cause complesse. Tuttavia il contributo più importante è senz'altro dovuto ai fenomeni di risalita capillare, come già dettagliatamente spiegato nel caso dell'affresco della Messa di San Clemente dove la mappatura dell'umidità ha permesso d'individuare il fronte di risalita. Si noti che l'affresco è situato nella basilica paleocristiana al II livello, cioè al piano superiore rispetto al Tempio e alla Scuola. Quindi data la comprovata risalita capillare presente nella muratura del II livello è ragionevole pensare che esista anche una risalita capillare nel I livello dove si trovano il Tempio e la Scuola.

In accordo con i dati di umidità ponderale misurati nei campioni del Mitreo, si può ipotizzare che i valori d'umidità ponderale delle murature del Tempio Mitraico vadano da un massimo di circa 23,6% relativo al campione N9 (sul pavimento), a circa il 14,3% , relativo al campione N12, sulle pareti, ad un minimo di 9.4% dei campioni prelevati nella volta.

Confrontando tutti i valori dei segnali NMR misurati andiamo da un massimo di 23,6% relativo al pavimento del Tempio e della Scuola Mitraica ad un minimo del 2% riscontrato nelle aree più secche dell'affresco della Messa di San Clemente al piano superiore. Confrontando, invece, i risultati ottenuti dalle misure di singolo eco con le informazioni desunte dalle osservazioni sulle sezioni stratigrafiche dei diversi tipi di intonaco presenti nel Mitreo; è possibile ottenere alcune informazioni sulla diversa affinità dei materiali costitutivi con l'acqua.

Dalle caratteristiche morfologiche dall'osservazione in sezione stratigrafica, si può affermare che gli intonaci N7, N13, N14, N16, hanno in comune una matrice legante più compatta e una buona classatura degli aggregati (vedi figura 5.23), oltre ad avere caratteristiche di idraulicità meno connotate rispetto al campione N12 (vedi figura 5.24).

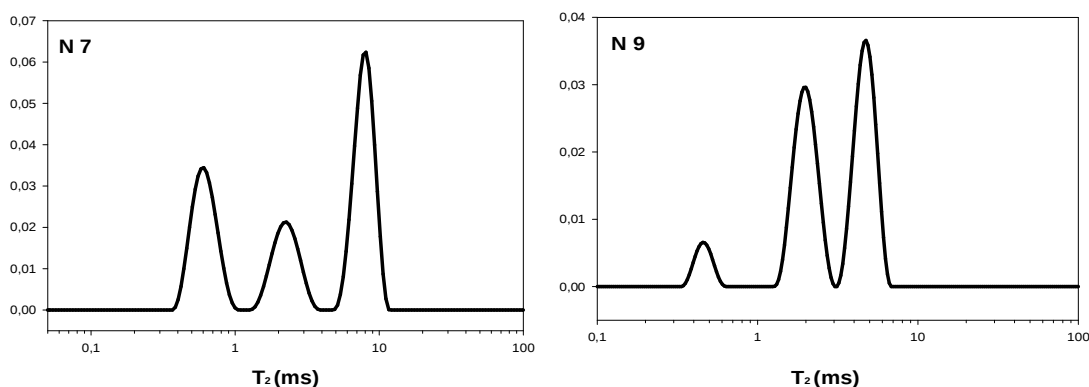
Correlando le informazioni raccolte; sembrerebbe che il campione (N12) abbia, rispetto ad altri impasti e a parità di parametri ambientali, la capacità di assorbire quantitativi di acqua superiori a causa della sua scarsa coesione e della minore compattezza della matrice. I valori raccolti indicano come, nelle malte esaminate, ad una morfologia caratterizzata da aggregati con classatura scarsa corrisponda un contenuto ponderale d'acqua superiore rispetto ad impasti più

compatti e con clasti unidimensionali.

6.2.3 Discussione dei risultati. La distribuzione dei tempi di rilassamento T_2 .

Come detto in precedenza, la distribuzione dei tempi di rilassamento, in certe condizioni, può essere correlata alla distribuzione delle dimensioni dei pori all'interno del materiale. Inoltre la distribuzione dei tempi di rilassamento permette una facile visualizzazione dei dati: in questa rappresentazione i massimi dei picchi corrispondono ai valori dei tempi di rilassamento più probabili e le aree sottese dai picchi rappresentano le rispettive densità protoniche. Quindi confrontando le distribuzioni dei tempi di rilassamento di diversi campioni è possibile avere informazioni sulle similitudini e diversità della distribuzione dell'acqua all'interno della matrice porosa.

Sono stati misurati i tempi di rilassamento T_2 dei campioni di intonaco raccolti nel Tempio Mitraico (N7, N9, N12, N13, N14) e i cui contenuti di umidità ponderale sono stati riportati in Tabella 6.9. In figura 6.26 sono riportate le corrispondenti distribuzioni dei tempi di rilassamento. Si noti che queste distribuzioni si riferiscono ai campioni tal quali cioè nelle condizioni di umidità del sito da cui sono stati prelevati, in altre parole i campioni non sono stati sottoposti a saturazione di acqua in laboratorio.



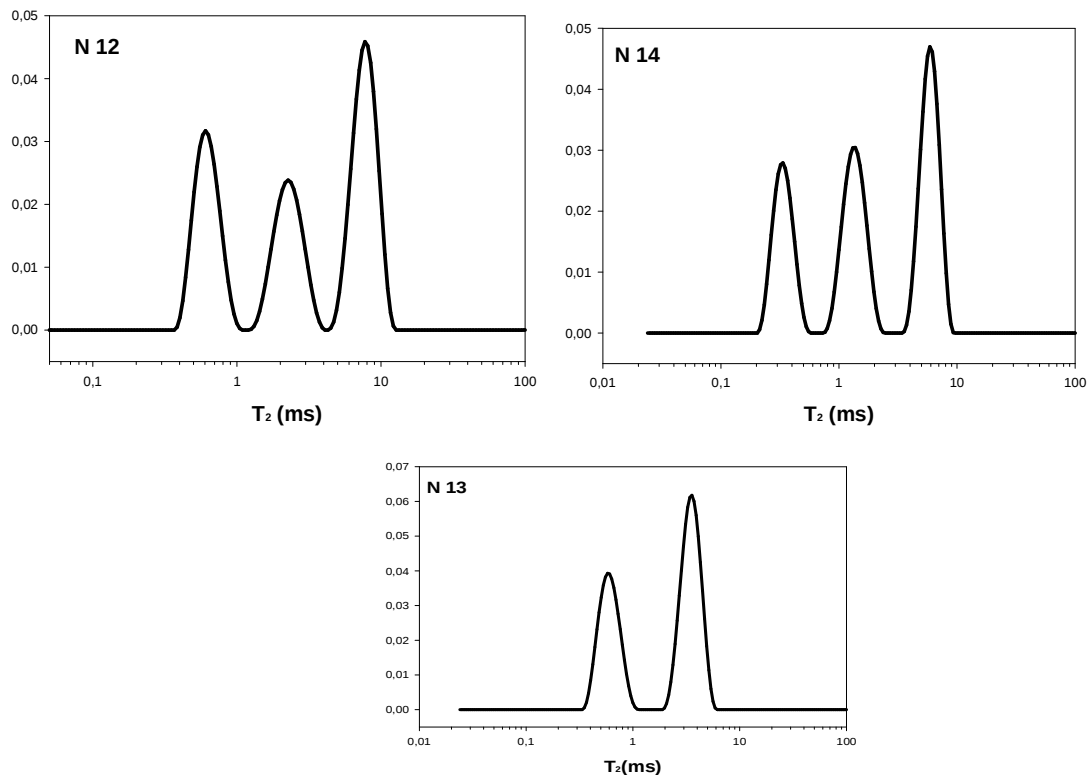


Figura 6. 26 Distribuzioni dei tempi di rilassamento T_2 dei campioni d'intonaco del Tempio Mitraico.

I campioni N7, N12 ed N14 mostrano distribuzioni fra di loro molto simili ed essenzialmente distribuiti su tre valori più probabili. Poiché nella distribuzione i picchi centrati a valori più brevi di T_2 corrispondono alla presenza di pori di dimensioni più piccole e quelli centrati a valori più grandi corrispondono alla presenza di pori di dimensioni più grandi, dalla figura 6.26 si può anche dire che i campioni N7, N12 ed N14 hanno distribuzioni di dimensioni dei pori molto simili. Il campione N9 mostra anche lui una distribuzione essenzialmente centrata su tre valori più probabili di T_2 e simili ai precedenti, ma le aree sottese dai picchi mostrano un contenuto di acqua maggiore nel caso del picco intermedio, rispetto ai tre casi precedenti. Questo dato è anche in accordo con i dati di contenuto di umidità ponderale riportati in Tabella 6.9.

Il campione N13 mostra invece solo due picchi centrati su due valori più probabili di T_2 : il picco corrispondente alla presenza dei pori di dimensioni più piccole è molto simile a quello corrispondente negli altri campioni, mentre il picco corrispondente a pori di dimensioni maggiori è centrato ad un valore di T_2 di circa 3-4 ms, cioè intermedio fra i valori di centratura degli altri due picchi nel caso dei campioni precedenti, cioè circa 2-6 ms. Il campione N13 mostra essenzialmente due tipi di pori, mentre tutti gli altri mostrano tre tipi di pori. Si deve comunque ricordare che queste distribuzioni non si riferiscono a campioni saturati con acqua, quindi alcuni tipi di pori potrebbero semplicemente non essere evidenziabili con questa misura, d'altra parte il

confronto fra i campioni nelle condizioni rilevate nel sito è comunque molto interessante. E' anche interessante confrontare le distribuzioni dei tempi di rilassamento di T_2 di questi campioni con le distribuzioni dei tempi di rilassamento T_2 ottenute sui provini di intonaco, vedi figura 6.2 , realizzati dall'ISCR, precedentemente utilizzati per calibrare il segnale NMR, e misurati in condizioni di saturazione di acqua. Da un primo confronto è interessante notare l'affinità dei risultati ottenuti fra i campioni del tempio Mitraico e i provini sia come numero di picchi sia come valori più probabili di T_2 e quindi come porosità. Otteniamo sempre tre tempi di rilassamento caratteristici di un intonaco.

Figura 6.27 Distribuzione dei tempi di rilassamento T_2 per i provini d'intonaco.

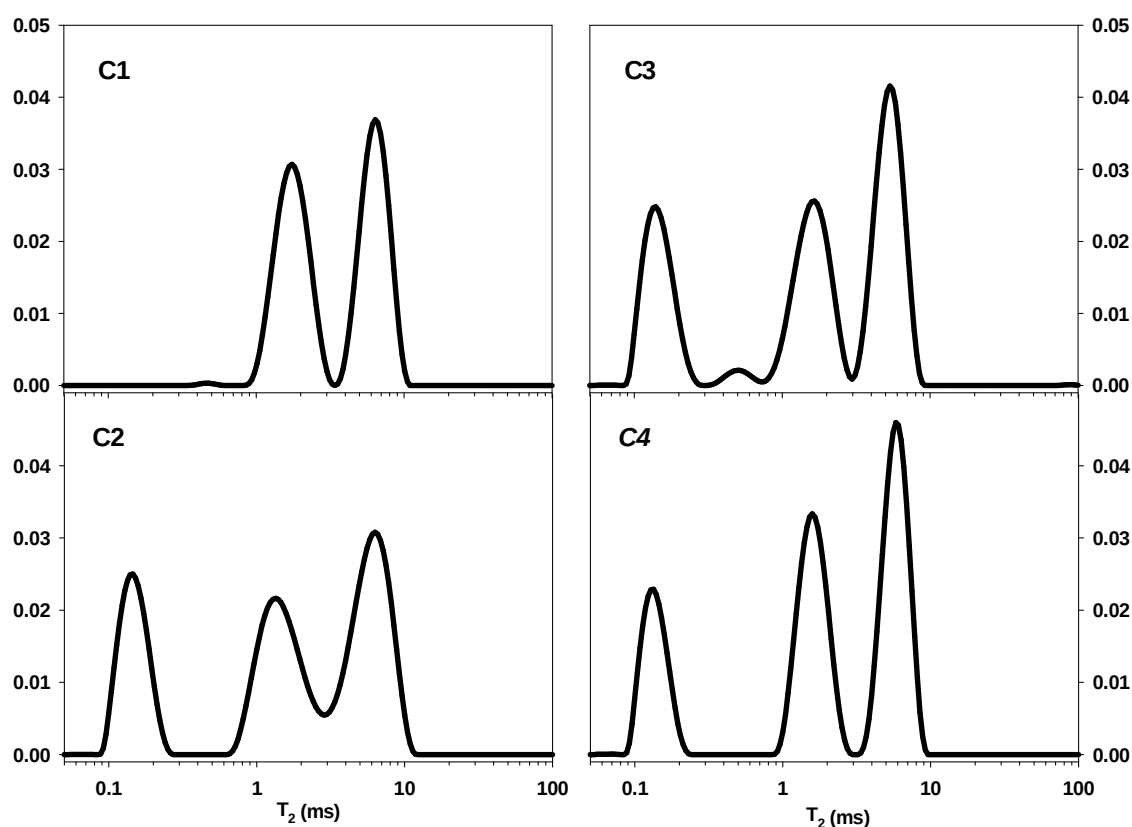


Tabella 6.10. Valori di T_2 per i provini d'intonaco.

campioni	$W_a(\%)$	T_{2a}	$W_b(\%)$	T_{2b}	$W_c(\%)$	T_{2c}
C1	1	0.47	49	1.82	50	6.65
C2	25	0.18	34	1.40	41	6.60
C3	26	0.15	32	1.72	42	5.60
C4	21	0.18	32	1.65	43	6.10

Tabella 6.11 Valori di T2 per i campioni d'intonaco del Mitreo

campione	W_a(%)	T_{2a}	W_b(%)	T_{2b}	W_c(%)	T_{2c}
N13	40	0.61	60	3.74	-	-
N14	26	0.35	32	1.44	42	6.17
N9	40	0.37	24	1.98	35	4.90
N12	30	0.63	26	2.37	44	8.10
N7	32	0.63	21	2.37	47	8.48

Il lavoro futuro per completare questo studio sarà la misura dei campioni N7, N9, N12, N13 ed N14 dopo averli sottoposti a saturazione di acqua secondo raccomandazione Normal e ovviamente la misura di tutti i campioni, in campo magnetico omogeneo per valutare l'entità dell'effetto della diffusione e dei gradienti di campo magnetico nel caso dell'NMR Unilaterale.

Capitolo 7. Conclusioni e sviluppi futuri.

L' NMR unilaterale ha permesso di studiare la distribuzione dell'umidità nell'affresco altomedievale della "Messa di San Clemente" e di definire quantitativamente, attraverso una procedura di calibrazione messa a punto *ad hoc*, il contenuto di umidità ponderale all'interno della muratura senza dovere effettuare alcun prelievo di campione.

Questa tecnica coniuga le caratteristiche di portabilità e non distruttività dei metodi indiretti e ha tuttavia la peculiarità di essere una misura "diretta". Il segnale NMR è infatti relativo solo all'acqua presente nella muratura, questo garantisce un risultato sicuro ed indipendente dalle condizioni di temperature e pressione del sito, dalla presenza di sali solubili disciolti nell'acqua all'interno della muratura e dalla presenza di materiali eterogenei che costituiscono il manufatto. L'utilizzo di diverse sonde di misura consente di effettuare le analisi a diverse profondità, dallo strato più superficiale fino ad una profondità di 0.5 cm. Attraverso una opportuna elaborazione dei dati sperimentali i risultati vengono presentati in forma di una mappatura che rappresenta la distribuzione dell'acqua nelle aree del manufatto analizzate.

Nel caso dell'affresco della Messa di San Clemente la lettura delle mappature ha permesso di ottenere numerose e diverse informazioni. L'analisi effettuata in profondità ha evidenziato un fronte di umidità ascendente causato principalmente dalla presenza della falda freatica sotterranea. L'indagine condotta in superficie ha invece evidenziato una grande variabilità dei valori di umidità distribuiti "a macchia di leopardo". In particolare si è potuto distinguere tra zone caratterizzate da alti valori di umidità a causa della condensa in fase attiva, zone caratterizzate dalla presenza di strati salini fortemente igroscopici e di patine di natura biologica e zone caratterizzate da una bassa umidità a causa della presenza di incrostazioni calcaree o distacchi d'intonaco. L' analisi ha evidenziato, quindi, come lo strato superficiale sia

estremamente sensibile alle condizioni termoigrometriche dell'ambiente e come i valori di umidità rilevati siano correlabili allo stato di degrado della superficie.

A causa dello stato di degrado in cui versa l'affresco della Messa di San Clemente, nei prossimi mesi l'Istituto Superiore per la Conservazione ed il Restauro, responsabile del restauro del sito archeologico della basilica, ha pianificato un intervento di sbarramento orizzontale della muratura per ridurre il fronte di risalita capillare dell'umidità. Dopo l'esecuzione dello sbarramento l'NMR unilaterale sarà di nuovo utilizzato per monitorare periodicamente nel tempo l'andamento del livello di umidità. Tuttavia, per evitare che l'operazione di taglio sia insufficiente, è opportuno sottolineare la necessità di un monitoraggio congiunto di misure microclimatiche e di misure con l'NMR unilaterale; in modo da correlare i risultati ottenuti e individuare, così, interventi efficaci per mantenere quanto più possibile in condizioni di equilibrio il sistema manufatto-ambiente.

Nello studio dei materiali del Mitreo l'indagine con NMR unilaterale ha permesso di correlare i livelli di umidità alle caratteristiche di idraulicità dei materiali usati. I risultati sono stati relazionati alle informazioni ottenute dalle osservazioni, in sezioni stratigrafiche, dei diversi tipi d'intonaco. In questo modo è stato possibile studiare la differente affinità dei materiali con l'acqua, confermando la volontà dei costruttori antichi di scegliere diversi tipi d'intonaco a seconda dell'uso edilizio. Infine, è stato possibile effettuare misure correlabili alla porosità. Quest'ultimo aspetto è ancora in fase di sviluppo e per ora è possibile avere solo informazioni qualitative sulle diverse porosità dei materiali.

Le future applicazioni in questo ambito riguarderanno lo studio dei materiali del Mitreo in condizioni di saturazione di acqua. I vari materiali verranno anche misurati in campo magnetico omogeneo per confrontare i risultati ottenuti con quelli ottenuti con NMR unilaterale e valutare gli effetti della diffusione molecolare in campo disomogeneo. Questo è un punto critico se si vuole arrivare ad una precisa determinazione della porosità dei materiali e ad una correlazione con un metodo standard come la porosimetria a mercurio.

Un passo successivo sarà quello di studiare gli effetti del degrado sugli intonaci mediante il confronto con provini d'intonaco sottoposti a procedure controllate di invecchiamento. In questo modo sarà possibile valutare gli effetti del degrado sulla porosità degli intonaci.

Ringraziamenti.

Alla fine del presente lavoro vorrei ringraziare quelle persone che, in diverso modo, mi sono state vicine durante tutto il percorso di studi ed hanno contribuito alla realizzazione della tesi.

Un grande ringraziamento va alla Dott.ssa Donatella Capitani e alla Dott.ssa Noemi Proietti, del Laboratorio NMR dell'Istituto di Metodologie Chimiche del CNR di Roma, per la grande disponibilità e l'alta professionalità che mi hanno mostrato durante tutta la durata dello studio oggetto di tesi. Per i continui suggerimenti, chiarimenti e per la rilettura critica di tutti i capitoli della tesi. Non dimenticherò mai la grande pazienza che mi hanno dedicato durante l'intera esperienza di laboratorio, gli incoraggiamenti, i consigli e gli apprezzamenti per il lavoro realizzato.

Un ringraziamento all'Istituto Superiore per la Conservazione ed il Restauro; alla Dott.ssa Paola Santopadre e alla Dott.ssa Elisabetta Giani che hanno permesso e seguito le misure nel cantiere all'interno della Basilica di San Clemente. Un particolare ringraziamento alle restauratrici dell'ISCR Barbara Provinciali e Anna Maria Marinelli per la lettura critica dei materiali del Mitreo, per la ricerca delle fonti e per la realizzazione dei provini. Un ringraziamento al Dott. Domenico Poggi dell'ArteLab srl, per le analisi stratigrafiche dei diversi intonaci presenti nel Mitreo.

Un ricordo e un ringraziamento speciale va alla Prof. ssa Anna Laura Segre per aver intuito l'utilità e regalato al mondo dei beni culturali una nuova tecnica come l'NMR unilaterale.

Bibliografia.

1. Amoroso G.G., Effetti distruttivi dell'acqua sui materiali da costruzione, in Materiali e tecniche nel restauro, D. Flaccovio Editore, Palermo, 1996.
2. Alfano G., D'Ambrosio F.R., Riccio G., Degrado degli edifici dovuto ad umidità: prevenzione e bonifica. In: Edilizia e Ambiente (A. Peretti e P. Simonetti eds.), 103-122. Padova: Arti Grafiche Padovane, 1998.
3. De Wit M.H., Schellen H.L., Pel L., Measuring methods of moisture in solids, in L'umidità ascendente nelle murature: fenomenologia e sperimentazione, Bari 17-18 Settembre, 1991.
4. Aghemo C., Cirillo E., D'Ambrosio F.R., Alfano G., La misura dell'umidità nelle pareti degli edifici, Recuperare, Nr 7/1991, 580-583.
5. Rocchi P., Metodi e strumenti di misura dell'umidità presente nelle murature, Recuperare Edilizio 2, Edizioni Ente Fiere Bologna, 1983, 245-249.
6. M. Alesiani, S. Capuani, B. Maraviglia, NMR applications to low porosity carbonate stones, Magnetic Resonance Imaging 21 (2003) 799-804.
7. S. Capuani, M. Alesiani, F.M. Alessandri, B. Maraviglia, Characterization of porous media structure by non linear NMR methods, Magnetic Resonance Imaging 19 (2001)

319–323.

8. N. Proietti, D. Capitani, R. Lamanna, F. Presciutti, E. Rossi, A.L. Segre, Fresco painted studied by unilateral NMR, *Journal Magnetic Resonance* 2005, 177, 111-117.
9. N. Proietti, D. Capitani, , F. Presciutti, E. Rossi, A.L. Segre, G. Botticelli, The discovery of a forgotten pictorial cycle: Casa Vasari in Florence. An interdisciplinary approach to the restoration project, Firenze 2006, Ed. Polistampa, 117-130.
10. Proietti, D. Capitani, E. Rossi, S. Cozzolino and A. L. Segre, Unilateral NMR study of a XVI century wall painted, *Journal Magnetic Resonance* 2007, 186, 311-318.
11. Abragam A. Principles of Nuclear Magnetism, Oxford University Press (1961).
12. F. Bloch, *Phys. Rev.* 70, 460 (1946).
13. E. L. Hahn, *Phys. Rev.* 80, 580 (1950).
14. H.Y: Carr and E. M. Purcell, *Phys. Rev.* 94, 630 (1954).
15. S. Meiboom and D. Gill, *Rev. Sci. Instrum.* 29, 688 (1958).
16. T. C. Farrar, E. D. Becker, *Pulse and Fourier Transform NMR*, Academic press, (1971).
17. K.J.Dunn, D.J.Bergman, G.A.Latorraca, *Seismic exploration, Volume 32-Nuclear Magnetic Resonance Petrophysical and Logging Application*, Pergamon 2002.
18. R.J.S. Brown, Nuclear Magnetism logging at the Coyote Institute, in *Magnetic Resonance Imaging*, Vol 14, No 7/8, 1996, pp811-817.
19. a) B. Blümich, P. Blümner, G. Eidmann et al., The NMR-MOUSE: construction, excitation, and applications, in *Magnetic Resonance Imaging*, Vol. 16, No. 5/6, 1998, pp479-484. b) B.Blümich, S.Aferova et al., Unilateral Nuclear Magnetic Resonance for Quality Control, in *Spectroscopy* 18 (2) February 2003.
20. N. Proietti, D. Capitani, E. Pedemonte, B. Blümich and A.L. Segre Monitoring degradation in paper: non invasive analysis by unilateral NMR. Part II *Journal Magnetic Resonance* 2004,170, 113-120.
21. B. Blümich, S. Anferova, S. Sharma, A.L. Segre, and C. Federici Degradation of historical paper: nondestructive analysis by the NMR-MOUSE *Journal of Magnetic Resonance* 161 (2003), pp 204–209.
22. N. Proietti, D. Capitani, S. Cozzolino, M. Valentini, E. Pedemonte, E. Princi, S. Vicini and A. L. Segre In situ and frontal polymerization for the consolidation of porous stones: an unilateral NMR and a Magnetic Resonance Imaging study *J. Phys. Chem B* 2006, 110, 23719-23728.
23. N. Proietti, D. Capitani, F. Presciutti, E. Rossi, A.L. Segre, G. Botticelli Analysis of the conservation state of frescoes by unilateral NMR in “The discovery of a forgotten pictorial

- cycle: Casa Vasari in Florence. An interdisciplinary approach to the restoration project” U. Baldini, P.A. Vigato, 2006 Edizioni Polistampa, Firenze.
24. N. Proietti, D. Capitani, R. Lamanna, F. Presciutti, E. Rossi, A.L. Segre Fresco Paintings studied by unilateral NMR Journal Magnetic Resonance, 2005, 177, 111-117.
 25. N. Proietti, Cozzolino S., Capitani D., Valentini M., Pedemonte E., Princi E., Vicini S., Segre A. L., In situ and Frontal Polymerization for the Consolidation of Porous Stones: A Unilateral NMR and Magnetic Resonance Imaging Study, J. Phys. Chem. B., 110, 2006
 26. T.Poli, L. Toniolo, M. Valentini, G. Bizzaro, R.Melzi, F. Tedoldi and G. Cannazza, A portable NMR device for the evaluation of water presence in building materials, in Journal of Cultural Heritage, Vol.8. No 2; April-June 2007.
 27. .Fitzner B., Porosity properties and weathering behaviour of natural stones-Methodology and examples”, in Paper collection of the Second Course ”Stone material in monuments:diagnosis and conservation”, Heraklion-Crete, 24-30 may 1993. Scuola Universitaria C.U.M. Bari (Italy), Conservazione dei monumenti, 1993, pp. 43-53.
 28. Rodríguez Navarro C., Tècnicas de análisis del sistema poroso de un material petreo ornamental, in Cuadernos Tecnicos, Instituto Andaluz del Patrimonio Histórico . Seville, Junta de Andalucia, 1996, pp.51-65.
 29. IUPAC Manual of Symbols and Terminology, Appendix 2, Pt. I, Colloid and Surface Chemistry, Pure Applied Chemistry, 31,587, 1972.
 30. Borelli E., Porosity, ARC Laboratory Handbook-Conservation of architectural heritage, Iccrom Rome,1999
 31. Amoroso Op.Cit.
 32. Salaini Giulio, capillarità e condensazione nei materiali porosi, in Recuperare anno 6, N.30 Luglio-agosto 1987, pp. 495-507.
 33. Atzeni C., Massida L., Sanna U., Considerazioni sull'applicazione della legge di Darcy nello studio dell'assorbimento capillare in rocce porose, Le pietre nell'architettura +: struttura e superfici, Bressanone 1991, 203-213.
 34. Amoroso Op.Cit.
 35. *Ibidem*
 36. Philippot P., Mora P. e Mora L., La conservazione delle pitture murali, Iccroom, Editrice Compositori, II edizione.
 37. *Ibidem*
 38. Mundula I., Tubi N. - Umidità e risanamento negli edifici in muratura. Diagnosi tecniche di intervento, strumentazioni di rilevamento, prevenzione, Maggioli Editore, 2003.

39. Aghemo C., Alfano G., d'Ambrosio F.R., Cirillo E. - La misura dell'umidità nelle pareti degli edifici - in *Recuperare* n.7, Settembre, 1991.
40. Camuffo D., *Microclimate for cultural heritage*, Elsevier, Amsterdam 1998.
41. Bianchi P. - Umidità nei prefabbricati. Analisi e tecniche di prevenzione e risanamento, BEMA Editrice, Milano, 1994.
42. Philippot, Mora Op.cit.
43. Ibidem.
44. Neretti G., Soma F., - La verifica termoigrometrica delle pareti - Hoepli, Milano, 1982.
45. Camuffo, Op. cit.
46. Normal 41/93 "Misura ponderale dell'Umidità in Superfici murarie".
47. Massari I. - Tecniche di misura e diagnosi per il risanamento e la difesa dall'umidità - in *Recupero edilizio*, vol.2, Ed. Ente fieri, Bologna, 1983.
48. *Ibidem*.
49. Leonard Boyle O.P, *Piccola guida di San Clemente*, Collegio San Clemente, Roma 1989, pp 3-23.
50. F. Guidobaldi, *San Clemente – Gli edifici romani, la basilica paleocristiana e le fasi altomedievali*, *Romae Apud S.Clementem*, pp. 74-94.
51. www.iscr.beniculturali.it in restauri, Testo: Giulia Tamanti
52. M. Coladonato, E. Giani, A. Giovagnoli, R. Rinaldi, *Environmental study for the safety of frescos in hypogeous site: the relationship between the water quantity and the soluble salts into the masonry*, 6th International Conference on Non-destructive Testing, Microanalytical Methods and Environmental Evaluation for Study and Conservation Of Works of Art, Roma 4-8 ottobre 1996.
53. E. Giani, A. Giovagnoli, A. Petrini, Roma *Basilica di San Clemente-Metodologie di indagine per lo studio ambientale*, in *Recupero e Conservazione*, Anno 10, N° 55, Roma 2004, pp 74-78.
54. G. Accardo, G.Gerardi, E. Giani et al., *Physical methodologies to set up more idoneous environmental conditions for the safety of frescoes: the case of San Clemente in Rome*, 5th International conference on non-destructive testing, microanalytical methods and environmental evaluation for study and conservation of works of art, art'96, September 24-28, Budapest 1996.
55. R. Olmi, S. Priori, N. Proietti, D. Capitani, A. L. Segre et al., *An integrated approach to mapping moisture and salt content in two frescoes in the basilica of San Clemente*, International Workshop SMW08-In situ monitoring of monumental surfaces, Florence 2008,

56. Leonard Boyle O.P., Op. Cit. pp.55-58.
57. ScuolaOnLine: Unità B “Le Letterature romanze – L'iscrizione di San Clemente”, <www.pubblicascuola.it>.
58. Leonard Boyle O. P., Op. Cit. pp.65-76.
59. Plinio, Storia Naturale, V Mineralogia e Storia dell'Arte, Libri 33 – 37, Traduzioni e note di A. Corso, R. Mugellesi, G. Rosati, G. Einaudi Editore, Torino 1988, nota 2 p. 693, par. 134.
60. Filippo Corelli, Guida Archeologica di Roma, Mondadori, Verona 1984.
61. A. Corazza - L. Lombardi, Idrogeologia dell'area del centro storico di Roma, p183, in AA. VV. Mem. Descrittive della Carta Geologica d'Italia, Vol. L. pp. 177 – 209, Ist. Pol. e Zecca dello Stato, Roma 1995.
62. F. Marra - C. Rosa, Carta Geologica del Centro storico di Roma e Carta della Superficie di Letto delle Alluvioni Recenti, Tavole fuori testo in AA. VV. M. D. C. Geol. d'Italia, Vol. L. Ist. Pol. e Zecca dello Stato, Roma, 1995 e R. Crescenzi - M. Piro – R. Vallesi , Le cavità sotterranee a Roma, p. 276, in AA. VV.
63. A. Corazza - Marra F., 1995. Carta dello Spessore dei Terreni di Riporto. in AA. VV. M. D. Carta Geol. d'Italia, Vol. L, Tavola fuori testo, Ist. Pol. e Zecca dello Stato, Roma 1995.
64. F. Guidobaldi - P. Mattias - C. Meucci, “Alterazione di malte pozzolaniche in strutture laterizie romane a contatto con acque di scorrimento” in Il Mattone di Venezia – Contributi presentati al concorso di idee su patologia, diagnosi e terapia del mattone di Venezia – Ateneo Veneto, Venezia 1982, pp. 293 – 310.
65. <http://www.terra.unimore.it/appunti.php>, Lezione 4- rocce sedimentarie. Docente A. Laurora.
66. L'acquerello di J. Ewing è conservato nella Sala Capitolare del Convento della Basilica di San Clemente. Fu eseguito nel 1863.
67. I. Bragantini, Nota 2 Appendice I di p. 318 a Guidobaldi F., Op. cit..
68. Provinciali B., Marinelli A. M., Capitani D., Poggi al., Il mitreo di SanClemente a Roma. Il ruolo simbolico dell'acqua nel rito e il suo ruolo nel degrado dei materiali costitutivi del tempio e della scuola mitraica, Roma, AIAC Congress 2008, in corso di pubblicazione.
69. I. Bragantini. Op. Cit. Nota 9, pp319.
70. *Ibidem* ivi p.302
71. Arcolao C., Le ricette del restauro – Malte intonaci stucchi, dal XV al XIX secolo, Saggi Marsilio, Venezia, 1988, pp. 78 – 79. Nel passo vitruviano citato dall'autrice sono riportate le indicazioni per l'intonacatura di ambienti al pianterreno, caratterizzati solitamente dalla

presenza di umidità di risalita.

72. I. Bragantini. Op. Cit.

73. *Ibidem* ivi p.322

74. Vitruvio, Op. cit., IV - 263; Plinio, Op. cit., nota 1 di p. 709 del par. 173.

75. Plinio, Op. cit., p. 489 e 491; nella nota 3 di p. 491 del par. 165 si riferisce dell'introduzione in area laziale, dalla tradizione punica, dell'opus signinum attraverso la città di Segni.

76. Vitruvio, Op. cit., pp. 262-265.

77. Provinciali B., Marinelli A. et al, Op. Cit.

78. *Ibidem*.

CONSERVAZIONE E RESTAURO

NARDINI EDITORE® Alcuni titoli nelle librerie e presso la casa editrice. Ordini e informazioni: info@nardinieditore.it; www.nardinieditore.it

PERIODICI

KERMES. LA RIVISTA DEL RESTAURO - trimestrale

BOLLETTINO DELL'ISTITUTO CENTRALE PER IL RESTAURO-ISCR - semestrale

KERMESQUADERNI

Tecniche e sistemi laser per il restauro dei beni culturali, a cura di Roberto Pini, Renzo Salimbeni
I restauri di Assisi. La realtà dell'utopia (con CD-rom), a cura di Giuseppe Basile

Conservazione preventiva delle raccolte museali, a cura di Cristina Menegazzi, Iolanda Silvestri

The Painting Technique of Pietro Vannucci, Called il Perugino, a cura di Brunetto G. Brunetti, Claudio Seccaroni, Antonio Sgamellotti

Villa Rey. Un cantiere di restauro, contributi per la conoscenza, a cura di Antonio Rava

Le patine. Genesi, significato, conservazione, a cura di Piero Tiano, Carla Pardini

Monitoraggio del patrimonio monumentale e conservazione programmata, a cura di Paola Croveri, Oscar Chiantore

Impatto ambientale. Monitoraggio sulle Porte bronzee del Battistero di Firenze, a cura di Piero Tiano, Carla Pardini

Raphael's Painting Technique: Working Pratique before Rome, edit by Ashok Roy, Marika Spring

Pulitura laser di bronzi dorati e argenti, a cura di Salvatore Siano

Il Laser. Pulitura su materiali di interesse artistico, a cura di Annamaria Giovagnoli

Sebastiano del Piombo e la Cappella Borgherini nel contesto della pittura rinascimentale, a cura di Santiago Arroyo Esteban, Bruno Marocchini, Claudio Seccaroni

Basic Environmental Mechanisms Affecting Cultural Heritage. Understanding Deterioration Mechanisms for Conservation Purposes, edited by Dario Camuffo, Vasco Fassina, John Havermans

Giambattista Tiepolo. Il restauro della pala di Rovetta. Storia conservativa, diagnostica e studi sulla tecnica pittorica, a cura di Amalia Pacia

Indoor Environment and Preservation. Climate Control in Museums and Historic Buildings, edit by Davide Del Curto (testi in inglese ed italiano)

Roberta Roani, Per la storia della basilica di Santa Croce a Firenze. La "Restaurazione generale del tempio" 1815-1824

Adele Cecchini, Le tombe dipinte di Tarquinia. Vicenda conservativa, restauri, tecnica di esecuzione

Science and Conservation for Museum Collections, edited by Bruno Fabbri (e-book)

Caravaggio's Painting Technique, edited by Marco Ciatti, Brunetto G. Brunetti

QUADERNI DEL BOLLETTINO ICR

Restauri a Berlino. Le decorazioni rinascimentali lapidee nell'Ambasciata d'Italia, a cura di Giuseppe Basile (testi in italiano, tedesco, inglese)

ARCHITETTURA E RESTAURO

Dalla Reversibilità alla Compatibilità // Il recupero del centro storico di Genova // Il Minimo Intervento nel Restauro // La fruizione sostenibile del bene culturale // Il Quartiere del ghetto di Genova

QUADERNI DI ARCHITETTURA

diretti da Nicola Santopoli e Alessandro Curoni
Federica Majetti, Dalla grammatica del paesaggio alla grammatica del costruito. Territorio e tessuto storico dell'insediamento urbano di Stellata

Il rilievo per la conservazione. Dall'indagine alla valorizzazione dell'altare della Beata Vergine del Rosario nella chiesa di San Domenico a Ravenna, a cura di Nicola Santopoli

CON L'ASSOCIAZIONE GIOVANNI SECCO SUARDO

QUADERNI DELL'ARCHIVIO STORICO NAZIONALE E BANCA DATI DEI RESTAUROTORI ITALIANI

diretti da Giuseppe Basile e Lanfranco Secco Suardo
Restauratori e restauri in archivio - Vol. I: secc. XVII-XX / Vol. II: secc. XIX-XX, a cura di Giuseppe Basile

ARTE E RESTAURO

diretta da Andrea Galeazzi

Umberto Baldini, Teoria del restauro e unità di metodologia Voll. I-II

Ornella Casazza, Il restauro pittorico nell'unità di metodologia

Mauro Matteini, Arcangelo Moles, La chimica nel restauro. I materiali dell'arte pittorica

Giovanna C. Scicolone, Il restauro dei dipinti contemporanei. Dalle tecniche di intervento tradizionali alle metodologie innovative

Bruno Fabbri, Carmen Ravanelli Guidotti, Il restauro della ceramica

Vishwa Raj Mehra, Foderatura a freddo

Francesco Pertegato, Il restauro degli arazzi

Cristina Ordóñez, Leticia Ordóñez, Maria del Mar Rotaech, Il mobile. Conservazione e restauro

Cristina Giannini, Roberta Roani, Giancarlo Lanterna, Marcello Piccolo, Deodato Tapete, Dizionario del restauro. Tecniche Diagnostica Conservazione

Claudio Seccaroni, Pietro Moïoli, Fluorescenza X. Prontuario per l'analisi XRF portatile applicata a superfici policrome

Tensionamento dei dipinti su tela. La ricerca del valore di tensionamento, a cura di Giorgio Capriotti e Antonio Iaccarino Idelson, con contributo di Giorgio Accardo e Mauro Torre, icr e intervista a Roberto Carità

Monumenti in bronzo all'aperto. Esperienze di conservazione a confronto (con CD-rom allegato), a cura di Paola Letardi, Ilva Trentin, Giuseppe Cutugno

Manufatti archeologici - CD-rom, a cura di Salvatore Siano

Cesare Brandi, Theory of Restoration, a cura di Giuseppe Basile con testi di G. Basile, P. Philip-pot, G.C. Argan, C. Brandi (ed. inglese // ed. russa)

La biologia vegetale per i Beni Culturali. Vol. I Biodeterioramento e Conservazione, a cura di Giulia Caneva, Maria Pia Nugari, Ornella Salvadori // **Vol. II Conoscenza e Valorizzazione**, a cura di Giulia Caneva

Lo Stato dell'Arte 3 // 4 // 5 // 6 // 7 // 8 // 9 // 10, Congressi Nazionali IGIC

Codici per la conservazione del Patrimonio storico. Cento anni di riflessioni, "grida" e carte, a cura di Ruggero Boschi e Pietro Segala

La protezione e la valorizzazione dei beni culturali, a cura di Giancarlo Magnaghi

L'eredità di John Ruskin nella cultura italiana del Novecento, a cura di Daniela Lamberini

La diagnostica e la conservazione dei manufatti lignei (CD-rom)

Strumenti musicali antichi. La spinetta ovale di Bartolomeo Cristofori, a cura di Gabriele Rossi Rognoni (in italiano e in inglese)

Meteo e Metalli. Conservazione e Restauro delle sculture all'aperto. Dal Perseo all'arte contemporanea, a cura di Antonella Salvi

Marco Ermentini, Restauro Timido. Architettura Affetto Gioco

Leonardo. L'Ultima Cena. Indagini, ricerche, restauro (con CD-rom), a cura di Giuseppe Basile e Maurizio Marabelli

Dendrocronologia per i Beni Culturali e l'Ambiente, a cura di Manuela Romagnoli

Valentina Russo, Giulio Carlo Argan. Restauro, critica, scienza

Marco Ermentini, Architettura timida. Piccola enciclopedia del dubbio

Consigli. Ovvero l'arte di arrangiarsi in cantiere e in bottega, // **Tips. Finding your Way Around Sites and Workshops** a cura di Alberto Felici e Daniela Murphy Corella (in italiano e in inglese)

I ruderi e la guerra. Memoria, ricostruzioni, restauri, a cura di Stella Casiello

Archeometria e restauro. L'innovazione tecnologica, a cura di Salvatore Siano

ARTE E RESTAURO/PITTURE MURALI

Direzione scientifica: Cristina Danti
Cecilia Frosinini

Alberto Felici, Le impalcature nell'arte per l'arte. Palchi, ponteggi, trabiccoli e armature per la realizzazione e il restauro delle pitture murali

Il colore negato e il colore ritrovato. Storie e procedimenti di occultamento e descalbo delle pitture murali, a cura di Cristina Danti e Alberto Felici

ARTE E RESTAURO/FONTI

Ulisse Forni, Il manuale del pittore restauratore - e-book, introduzione e note a cura di Vanni Tiozzo

Ricette vetrarie muranesi. Gasparo Brunoro e il manoscritto di Danzica, a cura di Cesare Moretti, Carlo S. Salerno, Sabina Tommasi Ferroni

Il mosaico parietale. Trattatistica e ricette dall'Alto Medioevo al Settecento, a cura di Paola Pogliani, Claudio Seccaroni

Susanne A. Meyer e Chiara Piva, L'arte di ben restaurare. La raccolta d'antiche statue (1768-1772) di B. Cavaceppi

ARTE E RESTAURO/STRUMENTI

Vincenzo Massa, Giovanna C. Scicolone, Le vernici per il restauro

Maurizio Copedè, La carta e il suo degrado

Francesco Pertegato, I tessuti. Degrado e restauro

Gustav A. Berger, La foderatura

Dipinti su tela. Metodologie d'indagine per i supporti cellulorici, a cura di Giovanna C. Scicolone

Chiara Lumia, Kalkbrennen. Produzione tradizionale della calce al Ballenberg/ Traditionelle Kalkherstellung auf dem Ballenberg (con DVD)

Anna Gambetta, Funghi e insetti nel legno. Diagnosi, prevenzione, controllo

ARTE E RESTAURO/ESPERIENZE

Dario F. Marletto, Foderatura a colla di pasta fredda - Manuale

ARTE E RESTAURO/@NTEPRIMA E-BOOK

Federica Dal Forno, La ceroplastica anatomica e il suo restauro. Un nuovo uso della TAC, una possibile attribuzione a G.G. Zumbo

Luigi Orata, Tagli e strappi nei dipinti su tela. Metodologie di intervento

Mirna Esposito, Museo Stibbert. Il recupero di una casa-museo con il parco, gli edifici e le opere delle collezioni

Maria Bianco, Colore. Colorimetria: il sistema di colore Carlieri-Bianco

Non solo "ri-restauri" per la durabilità dell'arte, a cura di D. Benedetti, R. Boschi, S. Bossi, C. Coccoli, R. Giangualano, C. Minelli, S. Salvadori, P. Segala

Cecilia Sodano Cavinato, Un percorso per la valorizzazione e la conservazione del patrimonio culturale. Il museo Civico di Bracciano

Encausto. Storia, tecniche e ricerche, a cura di Sergio Omarini (in italiano e in inglese)

Il restauro della fotografia. Materiali fotografici e cinematografici, analogici e digitali, a cura di Barbara Cattaneo (anche stampato on-demand)

Fotografie, finitura e montaggio, a cura di Donatella Matè, Maria Carla Sclocchi

CON IL CENTRO CONSERVAZIONE E RESTAURO "LA VENARIA REALE"

collane dirette da Carla Enrica Spantigati

ARCHIVIO

Restauri per gli altari della Chiesa di Sant'Uberto alla Venaria Reale, a cura di Carla E. Spantigati

Delle cacce ti dono il sommo impero. Restauri per la Sala di Diana alla Venaria Reale (con DVD interattivo), a cura di Carla E. Spantigati

CRONACHE

Restaurare l'Oriente. Sculture lignee giapponesi per il MAO di Torino, a cura di Pinin Brambilla Barilon ed Emilio Mello

Kongo Rikishi. Studio, restauro e musealizzazione della statuaria giapponese - Atti della giornata internazionale di studi

Il restauro degli arredi lignei - L'ebanisteria piemontese, a cura di Carla E. Spantigati, Stefania De Blasi