

VALUTAZIONE DI TRATTAMENTI CONSERVATIVI DI LEGNI ARCHEOLOGICI IMBIBITI MEDIANTE TOMOGRAFIA A RAGGI X

Simone Bugani¹, Peter Cloetens², Gianna Giachi³, Koen Janssens⁴, Francesca Modugno⁵, Luciano Morselli¹, Elke Van de Casteele⁶

¹ Università di Bologna - Dipartimento di Chimica Industriale e dei Materiali, Bologna

² European Synchrotron Radiation Facility, Grenoble CEDEX, France

³ Soprintendenza per i Beni Archeologici della Toscana, Laboratorio di Analisi, Firenze

⁴ University of Antwerp - Departement of Chemistry, Antwerp, Belgium

⁵ Università di Pisa - Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale, Pisa

⁶ SkyScan, Kontich, Belgium

Poster | Introduzione

In ambito archeologico solo particolari condizioni all'intorno permettono il recupero di reperti di legno. Alle nostre latitudini il legno si conserva se sepolto in ambienti anossici, soprattutto in stato di completa imbibizione d'acqua, come può avvenire in sedimenti fini costantemente al di sotto del piano di falda.

Un esempio ne è lo scavo del sito delle Navi Antiche di Pisa dove il lavoro della Soprintendenza per i Beni Archeologici della Toscana ha permesso di portare alla luce molteplici reperti in legno, fra i quali numerosi scafi di imbarcazioni di epoca romana. Il lavoro di conservazione che ne è seguito ha comportato, fra l'altro, la realizzazione di una sperimentazione finalizzata a confrontare trattamenti conservativi già in uso nei laboratori di restauro con altri innovativi, per operare, quindi, le scelte più idonee anche in considerazione delle specie legnose costituenti i reperti pisani e il loro peculiare stato di conservazione. A tale scopo i trattamenti finora sperimentati sono quelli che si avvalgono di sistemi di impregnazione del legno con prodotti naturali e di sintesi¹. La valutazione dell'efficacia delle metodiche adottate si avvale comunemente di misure fisiche, quali la misura dell'incremento in peso dopo trattamento, la stima della stabilizzazione dimensionale e delle igroscopicità/idrofobicità acquisite dal legno, parametri che vengono messi a confronto con la misura della penetrazione e con le modalità di deposizione delle sostanze impregnanti nel legno¹, normalmente stimate con tecniche di microscopia. Nel presente lavoro viene presentata la sperimentazione della tecnica di tomografia computerizzata (CT) a raggi X, sia con strumenti di laboratorio sia con quelli con sorgente al sincrotrone proprio per la verifica di modalità e profondità di penetrazione delle sostanze introdotte nel legno archeologico nei trattamenti conservativi.

La tomografia a raggi X: cenni sull'applicazione

La tomografia computerizzata a raggi X è basata sull'acquisizione, a diversi angoli di rotazione, di una serie di radiografie del campione². Partendo dal set di immagini così raccolte, che rappresentano la mappa del coefficiente di attenuazione della radiazione X del materiale, è possibile ricostruire matematicamente, avvalendosi di software dedicati³, le sezioni orizzontali dell'oggetto in esame, senza tagliarlo fisicamente. Recentemente sono stati realizzati degli strumenti da laboratorio per micro-tomografia (μ -CT) in grado di raggiungere risoluzioni dell'ordine di qualche micrometro. La micro-tomografia è stata già applicata nel settore dei beni culturali, in particolare nello studio della distribuzione della penetrazione di prodotti protettivi e consolidanti in materiali porosi, sia lapidei⁴ sia lignei⁵ ed anche nella caratterizzazione del legno archeologico⁶, ma non risulta una sua applicazione nella valutazione di trattamenti conservativi dei legni archeologici imbibiti. I vantaggi nell'applicazione della tecnica tomografica sono dati dalla semplice preparazione del campione⁷ e dalla possibilità di ottenere informazioni tridimensionali sulla struttura del legno o sulla deposizione dei prodotti a questo applicati, senza la necessità di preparare, con il taglio, diverse sezioni a varie distanze dalla superficie dei campioni, come avviene nell'allestimento dei preparati per la

microscopia ottica ed elettronica. Inoltre, essendo la CT una tecnica non distruttiva, i campioni, integri, possono essere sottoposti ad ulteriori analisi con tecniche di indagine diverse.

A fronte dei vantaggi, la stessa tecnica presenta comunque delle limitazioni:

- la risoluzione e la qualità delle immagini ottenute raramente possono arrivare a quelle ottenute con le osservazioni al microscopio;
- il contrasto tra materiali di natura simile è limitato, visto che la loro capacità di attenuare i raggi X è analoga. Questo è il caso, appunto, del legno e delle sostanze impregnanti, simili per densità e per il fatto di essere entrambi materiali organici.

Un miglioramento sensibile dei risultati può essere ottenuto mediante scansioni di tomografia realizzata utilizzando la luce del sincrotrone (SR-CT). I vantaggi principali dell'uso del sincrotrone sono dati dalla flessibilità delle condizioni sperimentali e dalla possibilità di utilizzare fasci monocromatici delle radiazioni, anche parzialmente coerenti, in un ampio range di energia (tipicamente 6 – 120 keV con una larghezza di banda fino a $10^{-4} \Delta E/E$). Queste caratteristiche permettono di ottenere immagini con una risoluzione ed un contrasto superiori rispetto a quelle degli strumenti di laboratorio a raggi X e quindi di distinguere in maniera più accurata le diverse fasi presenti nei campioni.

Nell'applicazione a cui si riferisce questo contributo, sono state testate:

- l'applicabilità della tecnica di μ -CT a raggi X alla valutazione dei trattamenti conservativi effettuati su campioni di legno archeologico imbibito mediante lo studio della penetrazione e della distribuzione dei prodotti impregnanti;
- le differenti prestazioni e i risultati ottenuti con strumenti a raggi X di laboratorio con quelli a luce di sincrotrone.

Materiali e metodi

Sono stati analizzati campioni di legno archeologico imbibito e trattato, pertinenti i siti archeologici delle Navi antiche di Pisa e di Marsiglia. Dal primo contesto sono stati prelevati cuboidi di quercia caducifolia (*Quercus sp. caducifolia*), di dimensioni di 50x50x30 mm, già sottoposti a trattamenti di impregnazione⁸ con una miscela al 20% in peso di polietilenglicol di peso molecolare 1500 amu (PEG 1500) in polipropilenglicol di peso molecolare 425 amu (PPG 425). I campioni prelevati a Marsiglia, di dimensioni 50x50x30 mm, ancora di quercia caducifolia, sono stati impregnati, invece, con isoeugenolo, successivamente polimerizzato *in situ*. Da questo materiale sono stati ricavati piccoli cilindri di approssimativamente 9 mm di diametro e 30 mm di altezza secondo la direzione longitudinale per le indagini ai raggi X e di circa 1.5x20 mm per quelle con luce di sincrotrone. La dimensione del campione dipende in gran parte dalle condizioni sperimentali e dalla risoluzione che è necessario raggiungere (ovvero, maggiore risoluzione, minore dimensione del campione).

Per le analisi μ -CT è stato usato uno strumento SkyScan 1172 su cui è montato come sorgente un tubo con anodo di tungsteno (condizioni sperimentali: 60 kV e 170 μ A) e come detector una CCD camera con scintillatore a 2000x1024 pixel. Le radiografie dei campioni di circa 9 mm di diametro, sono state acquisite ad una risoluzione di 4.5 μ m, con un passo di rotazione di 0.4°, applicando un filtro di alluminio di spessore 0.25 mm per eliminare la parte a bassa energia dello spettro della sorgente ed in modo da migliorare il rapporto segnale/rumore. Le immagini sono state ricostruite utilizzando il software NRecon, basato su un algoritmo di Feldkamp modificato⁹.

Le immagini al sincrotrone sono state acquisite con una risoluzione di 700 nm presso la beamline ID 19¹⁰ di ESRF (*European Synchrotron Radiation Facility*) di Grenoble (F), utilizzando un'energia di 19 keV ed un passo di rotazione di 0.12°.

Risultati e discussione

Le sezioni tomografiche ricostruite da dati μ -CT relativi al campione di quercia impregnato con PEG+PPG (Figura 1), mostrano come buona parte dei vasi del legno, di ogni dimensione, sia stata riempita dalla miscela fino alla distanza di circa 15 mm dalla superficie, in sezione trasversale. Dalle stesse immagini è possibile evidenziare anche la presenza di depositi da attribuire, per la loro alta radio-opacità, a sostanze di natura inorganica: queste, analizzate per altra via (EDX), sono da identificare come ossidi di ferro. La distinzione e la mappatura della

miscela PEG + PPG, nel legno per mezzo di queste immagini risulta comunque difficile a causa dello scarso contrasto tra questo materiale ed il polimero e, soprattutto, a causa della risoluzione di 4.5 μm che permette di differenziare con chiarezza solo le cellule con lume di diametro superiore a 20 μm , eliminando così da quanto distinguibile i lumi delle tracheidi. Allo stesso tipo di osservazione, la quercia impregnata con isoeugenolo presenta, rispetto a quella trattata coi glicol polimeri, una diversa distribuzione nel suo spessore del prodotto impregnante: quanto derivante dalla polimerizzazione del monomero è pressoché localizzato, nei vasi, immediatamente a ridosso della superficie (nei primi 250-300 μm dalla sezione trasversale) del piccolo cilindro utilizzato per la tomografia (Figura 2a), mentre non viene già più evidenziato a profondità superiori (Figura 2b). Inoltre, sempre in prossimità della superficie dello stesso campione, sono presenti anche piccole aree radio-opache, verosimilmente dovute al catalizzatore della polimerizzazione a base metallica.

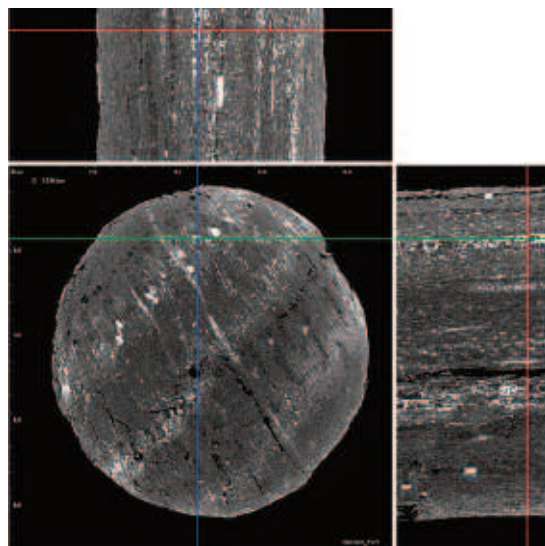


Figura 1. Sezione ottenuta con μ -CTa raggi X di un campione di quercia caducifoglia impregnata con una miscela di PEG 1500 al 20% in PPG 425.

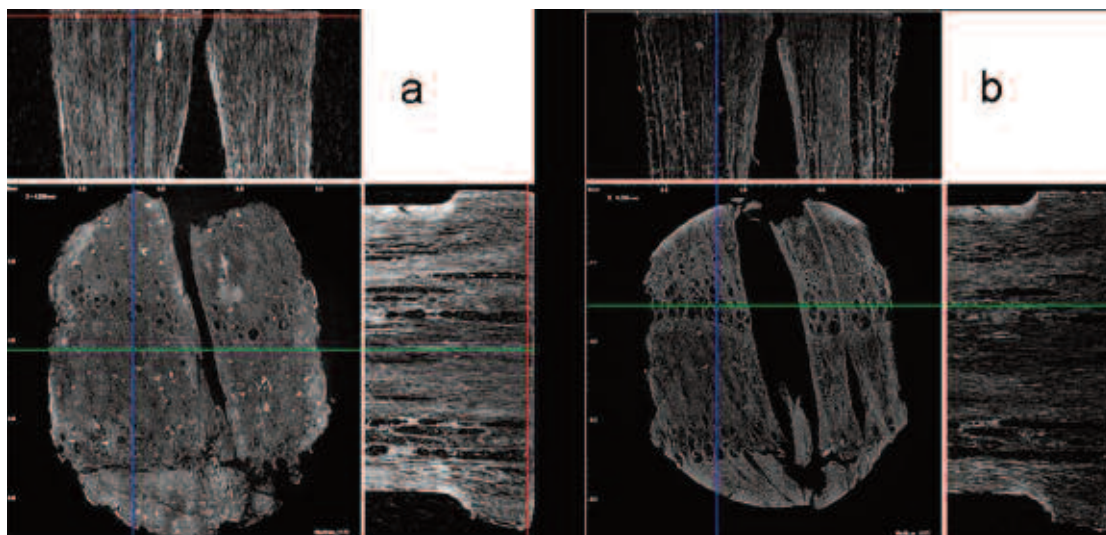


Figure 2. Sezione ottenuta con μ -CTa raggi X di un campione di quercia cad. trattato mediante polimerizzazione di isoeugenolo: (a) superficie; (b) 4.5 mm dalla superficie.

Un approfondimento dell'indagine è stato possibile con l'uso della tomografia mediante luce di sincrotrone. Nella Figura 3 vengono mostrate, per il campione di quercia impregnato con PEG+PPG, una sezione ricostruita ad una risoluzione di 700 nm ed un particolare ingrandito di questa: nell'immagine ad alta risoluzione è possibile distinguere nettamente come, nel contesto cellulare con stato di conservazione diversificato, siano riempiti dalla miscela impregnante per lo più i lumi dei vasi, e come siano facilmente individuabili i depositi di composti di ferro già descritti.

Il rendering tridimensionale del campione impregnato con isoeugenolo (Figura 4) e analizzato

con SR-CT mostra che il polimero non occlude la porosità del legno ma lascia pervi i lumi dei vasi. Il rendering tridimensionale mette in grande evidenza quanto può essere dedotto dalla valutazione semplice delle singole sezioni. In questo caso, l'alta qualità e l'alta risoluzione delle immagini tomografiche permettono di visualizzare il materiale in rendering in modo altamente dettagliato, mostrandone le potenzialità applicative alla osservazione morfologica nel settore esplorato nel presente lavoro.

Figura 3. Sezione di un campione di *Quercus* consolidato con PEG 1500 + PPG 425 ottenuta con SR-CT

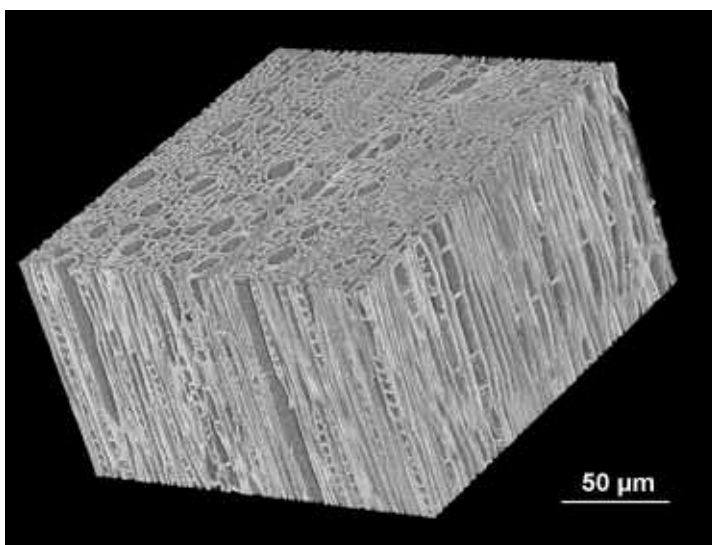
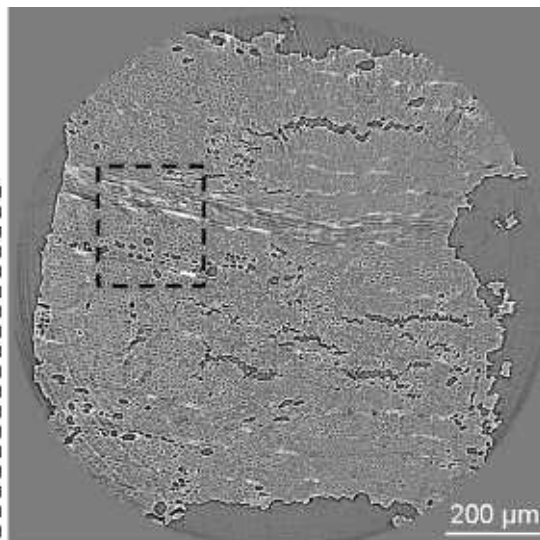
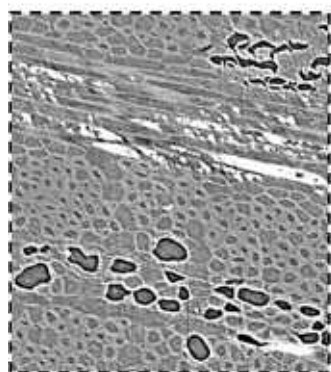


Figura 4. Rendering tridimensionale risultante dall'analisi con SR-CT di un campione di quercia trattato mediante polimerizzazione di isoeugenolo.

Conclusioni

Seppure in una fase sperimentale, la tecnica tomografica pare fornire un valido mezzo per lo studio della penetrazione e della distribuzione dei prodotti impregnanti nel legno archeologico imbibito per il completamento della valutazione dell'efficacia dei trattamenti conservativi. Gli strumenti di laboratorio di tomografia a raggi X sono sempre più frequentemente affiancati da quelli di micro-tomografia proprio per la scarsa disponibilità di materiale dovuta alla necessità di campionamenti quanto meno invasivi. La distinzione dei prodotti impregnanti dalla matrice legnosa è talvolta difficoltosa a causa sia della analoga radio-opacità dei due mezzi, entrambi di natura organica, sia della complessità della microstruttura del legno. I vantaggi della tecnica diventano evidenti con l'applicazione della tomografia con luce di sincrotrone, con cui è possibile esaminare la microstruttura del legno ottenendo immagini di alta qualità e perfino con un maggior contrasto tra i prodotti impregnanti e legno. L'applicazione sperimentale ha potuto evidenziare come il trattamento con PEG 1500 e PPG 425 penetra nel legno di quercia occludendoli lumi cellulari, mentre il polimero derivante da isoeugenolo non occlude la

porosità del legno. Rimane adesso da verificare se la diversa tipologia di deposizione implichi variazioni significative, in termini conservativi, delle caratteristiche del legno trattato e quanto di quello osservato venga o meno confermato dai dati chimico-fisici raccolti per gli stessi campioni.

Bibliografia

- BUGANI et al. 2007: S. Bugani, M. Camaiti, L. Morselli, E. Van de Castele, K. Janssens, *Investigation on porosity changes of Lecce stone due to conservation treatments by means of x-ray nano- and improved micro-computed tomography: preliminary results*, in *X-Ray Spectrom.*, 36, 2007, pp. 316-320
- DE VETTER et al. 2006: L. De Vetter, V. Cnudde, B. Masschaele, P.J.S. Jacobs, J. Van Acker, *Detection and distribution analysis of organo silicon compounds in wood by means of SEM-EDX and micro-CT*, in *Materials Characterization*, 56, 2006, pp. 39-48
- ESPESO et al. 1998: J.I. Espeso, P. Cloetens, J. Baruchel, J. Härtwig, T. Mairs, J.C. Biasci, G. Marot, M. Salomé-Pateyron and M. Schlenker. *Conserving the Coherence and Uniformity of Third-Generation Synchrotron Radiation Beams: the Case of ID19, a 'Long' Beamline at the ESRF. J.*, in *Synchrotron Rad.*, 5(5), 1998, pp. 1243-1249
- FELDKAMP, DAVIS, KRESS 1984: L.A. Feldkamp, L.C. Davis, J.W. Kress, *Practical cone-beam algorithm*, in *J. Opt. Soc. Am.*, 1(6), 1984; pp. 612-619
- FIORAVANTI et al. 2006: M. Fioravanti, L. Mancini, N. Sodini, G. Tromba, F. Zanini, *L'impiego della microtomografia a raggi X per la caratterizzazione dei legni archeologici* in *Atti del Convegno La diagnostica e la conservazione di manufatti lignei*, Marsala 9-11 dicembre 2005 (2006), Nardini Ed., Firenze, ISBN 88-404-4151-4, pp. 1-8
- SASOV & VAN DYCK 1998: A. Sasov, D. Van Dyck, *Desktop x-ray microscopy and microtomograph*, in *Journal of Microscopy*, 191, 1998, pp. 151-158

Note

- 1 Si veda a questo riguardo: G. GIACHI, *Sperimentazione di prodotti e di metodiche per il trattamento dei reperti in legno degradato ed imbibito d'acqua*, in questo stesso volume, pp.
- 2 SASOV & VAN DYCK 1998
- 3 Implementati su diversi algoritmi in base alla geometria dello strumento utilizzato
- 4 BUGANI et al. 2007
- 5 DE VETTER et al. 2006
- 6 FIORAVANTI et al 2006
- 7 Non viene richiesta alcuna procedura particolare
- 8 Risultanti dal lavoro di sperimentazione riportato in nota 1
- 9 FELDKAMP, DAVIS, KRESS 1984
- 10 ESPESO et al 1988