

PROGETTAZIONE DI NUOVI CONSOLIDANTI PER IL LEGNO ARCHEOLOGICO

Antonella Salvini¹, Giacomo Cipriani¹, Erica Bucciarelli¹, Marco Fioravanti², Giuseppina Di Giulio²

¹ Università di Firenze - Dipartimento di Chimica Organica "Ugo Schiff", Sesto Fiorentino (FI);

² Università di Firenze - DISTAF, Firenze.

Giovedì 6 Dicembre 2007
2° Intervento

Introduzione

Nella progettazione di consolidanti per il legno archeologico imbibito, è necessario considerare la complessità chimica e strutturale del legno e la diversa stabilità nel tempo dei suoi principali polimeri costitutivi. A seguito dei processi di degrado di tipo biotico ed abiotico il legno può essere alterato rispetto alle sue condizioni originali, con interessamento delle emicellulose, prima, della cellulosa ed infine della lignina.

Nel caso dei legni imbibiti a seguito del recupero, i reperti possono trovarsi esposti improvvisamente ad un nuovo ambiente con caratteristiche tali da compromettere irrimediabilmente la stabilità dimensionale di elementi che sovente presentano uno stato di degrado abbastanza avanzato, e che per questo sono a forte rischio di fenomeni di forti ritiri se non di collassi.

In quei casi in cui la caratterizzazione del degrado subito dal materiale indica una seria condizione di rischio per l'integrità dei manufatti, si rendono necessari trattamenti di consolidamento preventivo. Numerosi e diversi sono i punti di vista dei ricercatori sulla necessità di intervenire con materiali consolidanti su tutti i reperti lignei imbibiti, in considerazione delle numerose problematiche legate alla presenza di materiali estranei nella struttura lignea¹.

I reperti lignei impregnati con i prodotti fino ad ora in uso hanno mostrato, infatti, alcuni problemi come il deterioramento del legno nel caso del trattamento con acetone e resina o l'alterazione cromatica osservata in alcuni campioni trattati con PEG e l'igroscopicità del PEG a basso peso molecolare o problemi pratici come l'infiammabilità di alcuni solventi necessari nella fase dell'impregnamento come l'etere e l'alcool, la lunga durata della maggior parte dei trattamenti (che va da alcuni mesi fino anche ad anni come per esempio nel Vasa), la limitata reversibilità dei trattamenti ad eccezione del metodo che fa uso del saccarosio, la possibilità di un deterioramento biologico e non ultimo il problema dei costi elevati.

Il punto di vista più corretto richiederebbe di scindere i due aspetti fondamentali che si ritrovano in ogni intervento di recupero del legno bagnato: allontanamento dell'acqua e eventuale consolidamento. L'allontanamento dell'acqua è un processo che in teoria può essere svolto anche in assenza di una contemporanea azione di consolidamento ma lo stato spesso già compromesso del materiale ligneo spinge i restauratori ad affiancare a questo processo una parallela azione consolidante con materiali di diversa natura.

Tuttavia, poiché le sostanze utilizzate fino ad oggi per la conservazione del legno archeologico non hanno dato risultati completamente soddisfacenti, è molto importante la ricerca di prodotti alternativi che permettano la soluzione dei problemi evidenziati da altre metodologie e prodotti impiegati nei trattamenti².

Per individuare un nuovo consolidante con adeguate caratteristiche applicative è necessario affiancare alla ricerca sintetica lo studio delle proprietà dei nuovi materiali come consolidanti considerando che piccole modifiche nella struttura possono determinare variazioni notevoli nella capacità di penetrazione, sulla idrofilia e sulle capacità consolidanti.

I processi di trattamento impiegati nei cantieri richiedono normalmente tempi troppo lunghi per ottenere, con i metodi diagnostici classici, risposte utili per valutare opportune modifiche strutturali nel progetto sintetico. Questo lavoro si propone quindi la messa a punto di una procedura semplificata che consenta una preliminare valutazione delle capacità di penetrazione e di consolidamento dei nuovi prodotti di sintesi.

Negli ultimi anni, alcuni degli autori di questo lavoro si sono interessati alla sintesi di prodotti diversi quali cellulose derivatizzate a diverso peso molecolare, poliammidi a diverso peso molecolare e disaccaridi derivatizzati³. L'obiettivo è infatti la creazione di una libreria di

prodotti con diverse caratteristiche chimiche come la presenza di diversi gruppi funzionali, diverso peso molecolare, diversa idrofilia, ma tutti caratterizzati dalla presenza di affinità strutturale e compatibilità chimico-fisiche con il legno ed in particolare con i polisaccaridi principali composti coinvolti nel degrado chimico. La scelta dei consolidanti da utilizzare è stata fatta considerando le caratteristiche chimiche, fisiche e meccaniche del legno e del suo stato di conservazione. I requisiti richiesti per i prodotti consolidanti sono diversi, in particolare è necessario che abbiano una buona capacità di penetrazione, un'elevata stabilità chimica, termica, una buona resistenza agli attacchi dei microrganismi, una buona compatibilità fisica e chimica con il legno, che non siano tossici per l'operatore e che non richiedano per la loro solubilizzazione solventi pericolosi. Infine è importante che tali sostanze non formino dei film continui superficiali o precipitati che alterino l'aspetto estetico del legno. In questo lavoro viene presentata la metodologia utilizzata per valutare le prestazioni dei prodotti sintetizzati.

2. Risultati

Nella costruzione di una libreria di prodotti da testare come potenziali consolidanti è importante poter valutare in tempi brevi come, parziali modifiche nella struttura chimica delle singole classi di composti, cambiano le qualità dal punto di vista applicativo. Per tale motivo è emersa la necessità di mettere a punto un protocollo diagnostico che consenta di valutare la presenza dei requisiti essenziali. Il primo aspetto ritenuto indispensabile nella scelta di un prodotto è la capacità di penetrazione all'interno della matrice legno ed è stato, quindi, deciso di individuare come primo screening nella scelta tra i prodotti sintetizzati, l'affinità per il legno degradato e la penetrazione del materiale all'interno della massa trattata. Successivamente è tuttavia necessario valutare come la penetrazione del nuovo prodotto determini la variazione delle proprietà fisiche e meccaniche del legno trattato. La densità rappresenta il parametro che meglio si correla alle altre proprietà tecnologiche del legno e la sua determinazione è quindi importante per la caratterizzazione del materiale. Per valutare le qualità dei nuovi prodotti è necessario effettuare le stesse misure con un prodotto già testato come il PEG⁴ e confrontare i risultati ottenuti con i diversi materiali in un periodo di trattamento breve diverso da quello indispensabile nel processo di consolidamento. In questo lavoro, tempi e modalità di impiego del PEG sono stati variati rispetto alle metodologie già riportate in letteratura, in accordo con le necessità di attuare uno screening preliminare in modo da ottenere i primi risultati in tempi brevi.

L'affinità dei prodotti consolidanti per il legno è stata valutata misurando:

- l'assorbimento dei consolidanti su farine di lignina mediante spettroscopia FT-IR
- la penetrazione dei prodotti all'interno di cubetti di legno archeologico di circa 1 cm di lato mediante spettroscopia FT-IR su farine provenienti da diverse zone del cubetto
- le variazioni delle proprietà fisiche e meccaniche a differenti condizioni di equilibrio igroscopico

I prodotti sintetizzati utilizzati in questo studio appartengono a tre classi diverse:

- Poliammidi: un'opportuna scelta dei diacidi e delle diammine o degli amminoacidi, precursori del polimero, consente di ottenere composti a diversi peso molecolare e diverse proprietà idrofile-idrofobe. In particolare sono state utilizzate politartarammidi, contenenti quindi gruppi ossidrilici affini alla struttura lignea e solubili in acqua. La presenza del gruppo amidico garantisce una buona stabilità rispetto ad agenti di degrado e all'idrolisi.
- Allilcellobiosio: è un derivato del cellobiosio e la sua piccola dimensione molecolare consente una facile penetrazione nel legno mentre la presenza di gruppi allilici, capaci di reticolare tra loro, consente la polimerizzazione successivamente alla penetrazione.

- Derivati della cellulosa: hanno il vantaggio di ricreare all'interno della matrice la presenza di catene cellulosiche compromesse dal degrado. La differente funzionalizzazione ottenuta nei diversi derivati può modulare le proprietà fisiche o chimiche. Sono stati scelti derivati contenenti gruppi allilici per un successivo ancoraggio dopo la penetrazione e gruppi idrofilici capaci di garantire affinità per il legno. Per favorire la penetrazione nel legno le dimensioni molecolari della cellulosa commerciale sono state ridotte mediante idrolisi, prima della funzionalizzazione.

Per i metodi di sintesi e per la caratterizzazione dei composti utilizzati in questo studio si rimanda alle singole pubblicazioni attualmente in preparazione.

Come prodotti commerciali sono stati scelti due tipi di PEG, 400 e 3350, utilizzati nella maggior parte dei trattamenti di consolidamento dei legni imbibiti, e la carbossimetilcellulosa simile come struttura al derivato cellulosico di sintesi, ma con un peso molecolare più elevato (PM 90.000) e senza gruppi capaci di reticolare dopo la penetrazione nel legno.

Il PEG è stato uno dei consolidanti maggiormente impiegati per rinforzare la struttura dei legni imbibiti di acqua. Per questo motivo si è deciso di prenderlo come sostanza di confronto nello studio di nuovi consolidanti.

2.1 Misure di assorbimento nella farina di lignina:

La valutazione della capacità di assorbimento dei consolidanti da parte del legno è stata determinata eseguendo prove preliminari su farina di lignina di faggio e di quercia. La scelta della lignina in polvere come materiale per questi trattamenti preliminari, consente di valutare l'affinità dei consolidanti per i campioni parzialmente o fortemente degradati in cui la componente cellulosica è andata in parte persa ed il legno è prevalentemente costituito da lignina.

La lignina è stata mantenuta in agitazione a temperatura ambiente per 24 ore in soluzioni del consolidante ad opportuna concentrazione. Le polveri recuperate per filtrazione e lavate per asportare il materiale depositato superficialmente, sono state analizzate mediante spettroscopia FT-IR e gli spettri confrontati con quelli dei prodotti consolidanti e della lignina originale.

Nel trattamento delle farine di lignina sono stati utilizzati i seguenti prodotti:

- PEG 400
- Carbossimetilcellulosa commerciale
- due derivati della cellulosa ovvero un allil-idrossipropil-cellulosa (GC 1006) e un allil-carbossimetilcellulosa (GC 0906)
- Politartarammide (GC 0807, PM 1200)
- Allilcellobiosio

La spettroscopia infrarossa è stata proposta recentemente come metodologia per valutare lo stato di degrado di un reperto ligneo, valutando il rapporto tra i segnali caratteristici della cellulosa e quelli della lignina negli spettri FT-IR della farina di legno dopo estrazione con etanolo⁵.

In questo studio dall'analisi e dal confronto degli spettri FT-IR dei singoli consolidanti, della lignina ed infine della lignina trattata con i diversi prodotti, è stato possibile individuare la presenza eventuale delle bande di assorbimento caratteristiche di ciascun consolidante e valutare la diversa capacità di penetrazione dei prodotti nella farina di lignina.

Nel caso del **PEG 400** è stato possibile osservare come la banda a 1109 cm^{-1} , che è caratteristica del PEG, è presente nel campione di lignina dopo il trattamento. Infatti, confrontando lo spettro della lignina trattata con PEG 400 e della lignina tal quale si può notare come il picco a 1113 cm^{-1} della lignina cambi la propria forma a causa della sovrapposizione della banda a 1109 cm^{-1} del PEG; in particolare la banda a 1113 cm^{-1} si allarga e di conseguenza maschera il segnale a 1060 cm^{-1} (Figura 1).

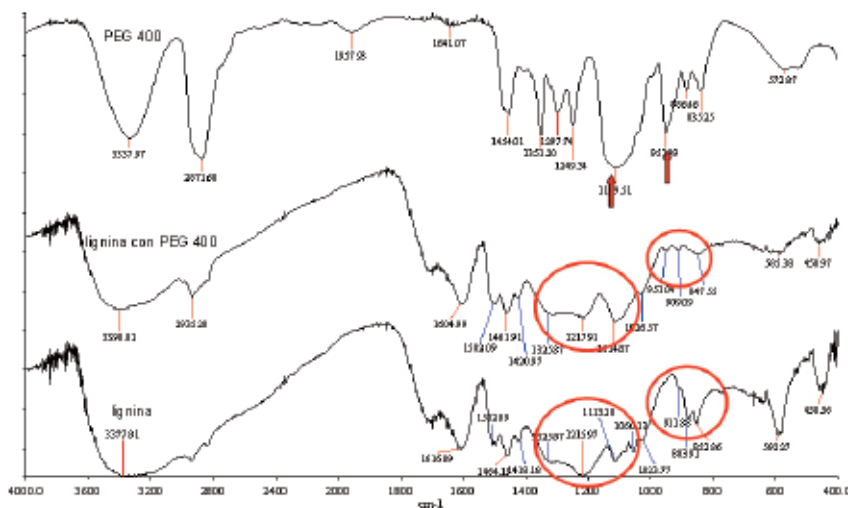


Figura 1. Trattamento con PEG 400 della farina di lignina: **a** spettro del PEG 400, **b** spettro della lignina con PEG 400, **c** spettro della lignina

La capacità di penetrazione del PEG è mostrata anche dalla presenza di una banda di assorbimento a 951 cm^{-1} che non è presente nello spettro della lignina. Questa banda determina una diminuzione di intensità del segnale caratteristico della lignina a 911 cm^{-1} e un cambiamento di forma nel picco a 852 cm^{-1} sempre della lignina.

Dallo studio degli spettri FT-IR della lignina trattata con **allilcellobiosio** si evidenzia la penetrazione del prodotto all'interno della lignina: si osserva infatti una forte diminuzione del segnale a 1213 cm^{-1} della lignina a causa della comparsa della banda a 1258 cm^{-1} che è caratteristica dell'allilcellobiosio. Inoltre è possibile notare l'aumento di intensità del picco a 1110 cm^{-1} dovuto alla sovrapposizione del segnale a 1090 cm^{-1} dell'allilcellobiosio e la comparsa di una spalla a 1023 cm^{-1} che è caratteristica dell'allilcellobiosio. Infine sono presenti le bande a 914 , 864 e 797 cm^{-1} che sono attribuibili al consolidante in esame.

Gli spettri FT-IR della lignina trattata con **allil-idrossipropil-cellulosa** (GC 1006) evidenziano una forte diminuzione della banda a 1502 cm^{-1} e una variazione di intensità delle bande a 1465 e 1423 cm^{-1} a causa alla sovrapposizione del picco a 1448 cm^{-1} caratteristico del consolidante. Inoltre è possibile osservare la comparsa del picco a 1372 cm^{-1} caratteristico del derivato celluloso. Particolarmente significativa per la conferma della penetrazione del prodotto è, infine, la variazione nella zona compresa tra 1161 cm^{-1} e 1034 cm^{-1} in cui si ritrovano tutte le bande più intense del consolidante, oltre a quelle già menzionate, in particolare la banda a 1060 e a 1035 cm^{-1} .

Nello spettro della lignina trattata con **politartarammide** (GC 0807) la penetrazione del prodotto è confermata dalla presenza delle bande a 1654 e 1538 cm^{-1} caratteristiche del consolidante e non presenti nello spettro della lignina di faggio e dalla diminuzione in intensità del segnale a 1504 cm^{-1} . Inoltre è possibile osservare la diminuzione in intensità del picco a 1216 cm^{-1} e il relativo aumento di quello a 1320 cm^{-1} e il cambiamento nella forma del segnale nella zona compresa tra 1116 cm^{-1} e 1026 cm^{-1} dovuta alla presenza del picco relativo alla politartarammide a 1072 cm^{-1} .

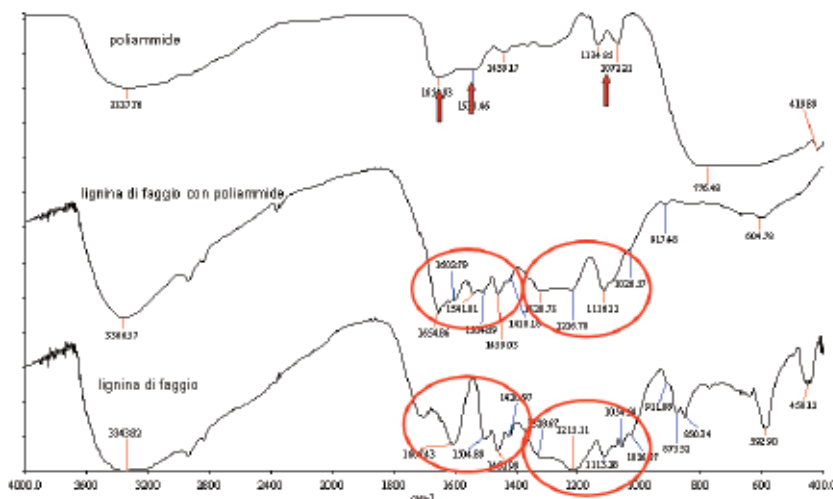


Figura 2. Trattamento con politartarammide della farina di lignina: **a** spettro della politartarammide, **b** spettro della lignina con politartarammide, **c** spettro della lignina

Dall'analisi dello spettro trattato con **allil-carbossimetilcellulosa** (GC 0906) l'assorbimento del prodotto da parte della lignina è evidenziato dall'aumento di intensità della banda a 1609 cm^{-1} dovuto alla sovrapposizione della banda del consolidante a 1614 cm^{-1} con quella della lignina, dall'aumento di intensità del picco a 1418 cm^{-1} per la sovrapposizione della banda a 1428 cm^{-1} , la relativa diminuzione in intensità del segnale a 1464 cm^{-1} ed, infine, la diminuzione di intensità del picco a 1113 cm^{-1} per la comparsa del segnale a 1062 cm^{-1} caratteristico del consolidante e l'aumento di intensità delle bande a 1029 cm^{-1} .

Dall'analisi dello spettro FT-IR della lignina trattata con la **carbrossimetilcellulosa commerciale** è possibile notare che l'assorbimento del prodotto è evidenziato dal cambiamento nella forma della banda caratteristica della lignina a 1603 cm^{-1} dovuto alla sovrapposizione della banda a 1611 cm^{-1} del consolidante, dalla variazione delle intensità relative delle bande a 1460 , 1418 , 1381 e 1325 cm^{-1} rispetto alle bande caratteristiche della lignina in questo range. Anche l'allargamento della banda a 1119 cm^{-1} dovuto all'aumento di intensità della banda a 1029 cm^{-1} e alla comparsa della banda a 1058 cm^{-1} è attribuibile alla penetrazione del prodotto.

Inoltre utilizzando la stessa tecnica è stato possibile valutare la reversibilità del trattamento. La reversibilità dei trattamenti è considerato uno dei requisiti fondamentali nel campo della conservazione e del restauro. Infatti, il principio di reversibilità garantisce, in caso di necessità, una facile eliminazione di qualsiasi elemento aggiunto, senza che tale operazione richieda l'uso di metodi aggressivi che possano danneggiare un'opera. Tuttavia nel caso dei consolidanti per il legno è ancora discussa la necessità di una reversibilità completa del trattamento, in quanto un'eccessiva mobilità del consolidante può creare danni maggiori ai problemi determinati da una mancata reversibilità del trattamento. La reversibilità è, infatti, uno dei requisiti considerati irrinunciabili per i trattamenti superficiali, dove l'alterazione dei prodotti può modificare anche l'aspetto estetico di un'opera o di un reperto archeologico, mentre perde la sua importanza nei trattamenti di consolidamento, dove la resistenza meccanica e fisica del manufatto prevale, in alcuni casi, come importanza sulla necessità di rimozione del materiale. La reversibilità dei consolidanti utilizzati è stata comunque studiata registrando spettri FT-IR delle farine trattate dopo prolungato lavaggio in acqua. Per valutare la reversibilità dei consolidanti le farine di lignina, trattate con i diversi prodotti, sono state mantenute in acqua demineralizzata, in agitazione magnetica per 24 ore a temperatura ambiente, successivamente separate per centrifugazione dell'acqua di lavaggio ed essiccate. In seguito sono stati registrati gli spettri FT-IR e, dal confronto di questi con quelli della lignina trattata, è stato possibile stimare per ogni consolidante la reversibilità del trattamento.

Nella lignina trattata con **PEG 400**, con la **politartarammide** e con la **carbrossimetilcellulosa**, dopo opportuno lavaggio, il consolidante viene parzialmente riestratto, ma si osserva anche in questo caso una non completa reversibilità dovuta ad un ancoraggio non chimico, ma fisico: interazioni con il materiale ligneo e scarsa mobilità a causa delle dimensioni molecolari.

Nella lignina trattata con **allil-idrossipropil-cellulosa** (GC 1006), con **l'allilcarbrossimetilcellulosa** e con **l'allilcellobiosio** la presenza dei segnali caratteristici del consolidante e il confronto con lo spettro della lignina iniziale conferma un'elevata ritenzione del consolidante anche dopo il secondo lavaggio. Questo comportamento è in accordo con la reattività dei gruppi allilici che possono reagire tra loro determinando un cross-linking delle catene cellulosiche.

2.2 Misure di penetrazione in cubetti di legno archeologico

Da un reperto ligneo di quercia, proveniente dal sito di Poggiomarino, sono stati ricavati venti cubetti di piccole dimensioni, circa 1 cm di lato, e sono stati conservati in un apposito contenitore con acqua demineralizzata per mantenere il loro originario grado di imbibizione ed evitare ritiri e fessurazioni. Per valutare la capacità di un consolidante di penetrare all'interno dei cubetti, dopo un opportuno tempo di trattamento, è stata utilizzata la spettroscopia FT-IR. In questo caso gli spettri sono stati registrati sulle farine ottenute da una sezione esterna e da una sezione interna del cubetto. Dal confronto tra questi due spettri e quello della farina proveniente da un cubetto non trattato è possibile valutare qualitativamente la capacità di penetrazione del consolidante. Preliminarmente analizzando gli spettri FT-IR della farina proveniente dai cubetti non trattati è stata effettuata la caratterizzazione chimica,

mediante spettroscopia FT-IR, dello stato di degrado del legno utilizzato in queste prove. Infatti come precedentemente riportato⁶ dal rapporto tra le bande caratteristiche dei principali componenti del legno è possibile determinare quali componenti strutturali, essenzialmente emicellulose, lignina e cellulosa, sono stati persi o sono diminuiti, valutando in questo modo lo stato di degrado. Per valutare lo stato di degrado del legno archeologico le analisi spettroscopiche sono state eseguite sia sulla farina di legno tal quale che sulla farina estratta. Infatti nel legno tal quale sono presenti gli estrattivi che hanno bande di assorbimento nella zona delle bande caratteristiche di lignina e cellulosa. La farina di legno ottenuta con una granulometria di 250 µm è stata, quindi, estratta secondo un procedura leggermente modificata dalla normativa TAPPI 264 OM-88⁷, TAPPI 207 OM-88⁸, TAPPI 222 OM-88⁹, utilizzando come solvente soltanto etanolo. Infatti gli estrattivi che determinano sovrapposizione delle bande di assorbimento nelle zone caratteristiche di lignina e cellulosa sono solubili in etanolo. Dal confronto tra gli spettri FT-IR del campione estratto e di quello non estratto è stato possibile osservare come tuttavia il legno estratto non presenti variazioni significative in accordo con una ridotta concentrazione di estrattivi (Figura 3).

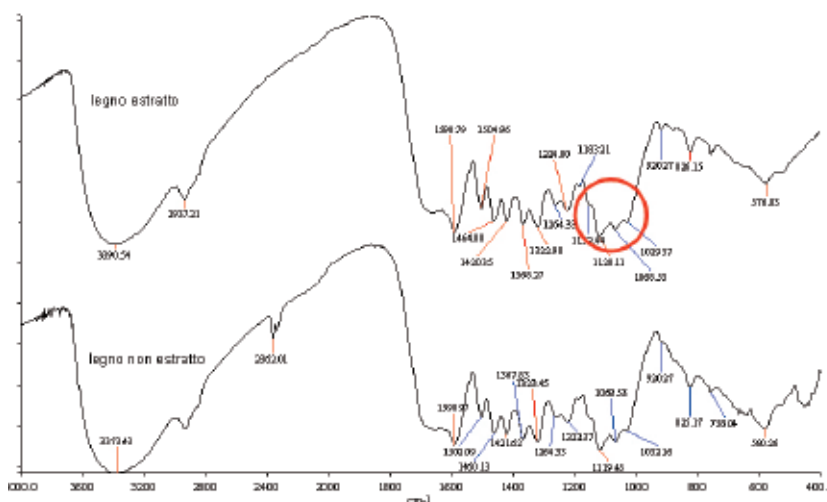


Figura 3. Caratterizzazione del degrado del legno archeologico mediante spettroscopia FT-IR

Le bande della cellulosa sono ancora rilevabili ma con intensità fortemente ridotta rispetto a quelle della lignina in accordo con un elevato stato di degrado. I cubetti sono stati quindi immersi per tempi progressivamente crescenti (3 gg., 20 gg., 45 gg.) a temperatura ambiente nelle soluzioni dei seguenti consolidanti:

- PEG 400
- Politartarammide (GC 0807, PM 1200)
- GC 0307 (allil-carbossimetil-cellulosa)
- Allilcellobiosio
- Carbossimetilcellulosa commerciale

In questo modo è stato possibile valutare se i prodotti, all'aumentare del tempo di trattamento, avevano una maggiore capacità di penetrazione all'interno dei cubetti.

Per valutare la capacità di penetrazione dei prodotti alle diverse profondità i cubetti, una volta tolti dalla soluzione, sono stati sezionati in modo da ricavare una parte esterna e una parte mediana. Dalle sezioni così ottenute, essiccate per riscaldamento in stufa a 60°C per ventiquattro ore oppure, nel caso dei campioni trattati con PEG 400 o con le poliammidi, in essiccatore con KOH, sono state ottenute le farine. Confrontando gli spettri FT-IR delle farine derivanti dai cubetti trattati, con quelli della farina del cubetto di legno non trattato è stato possibile valutare la diversa penetrazione dei prodotti applicati.

Gli spettri FT-IR della sezione mediana, di quelle esterna sono stati sovrapposti per ogni consolidante allo spettro del legno tal quale e allo spettro dello stesso composto dopo un

prolungamento del trattamento a 20 o 45 gg. Nell'impregnazione dei cubetti nella fase preliminare sono stati utilizzati come prodotti il PEG 400, una politartarammide, l'allilidrossipropilcellulosa, l'allilcellobiosio l'allilcarbossimetilcellulosa e la carbossimetilcellulosa. Dal confronto tra gli spettri è quindi possibile evidenziare che tutti i consolidanti testati penetrano all'interno del provino: tuttavia a parte le politartarammidi (Figura 4) e il PEG che mostrano spettri quasi sovrapponibili, per gli altri 4 consolidanti si ha una concentrazione minore del consolidante nella parte centrale. In tutti i casi dall'analisi degli spettri registrati per la parte esterna e mediana è stato possibile evidenziare la penetrazione dei prodotti anche all'interno del cubetto e la quantità di consolidante è sempre maggiore nella parte esterna rispetto a quella interna.

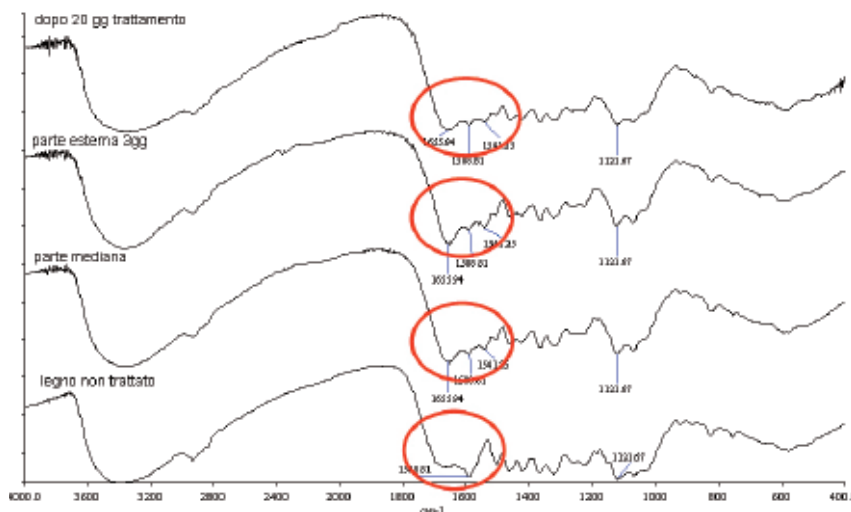


Figura 4. *Trattamento con politartarammide del cubetto: a* spettro dopo 20gg di trattamento, *b* spettro della parte esterna dopo 3 gg, *c* spettro della parte interna dopo 3 gg, *d* legno non trattato

Un tempo di trattamento più lungo pur determinando, negli spettri FT-IR, un leggero aumento delle bande caratteristiche dei consolidanti, non evidenzia sostanziali differenze con nessuno dei prodotti utilizzati.

2.3 Misura delle proprietà fisiche e della stabilità dimensionale dopo trattamento

Sulla base dei risultati preliminari ottenuti sulla capacità di penetrazione è stato deciso di valutare le proprietà fisiche del legno utilizzando soltanto alcuni dei consolidanti esaminati nella prima fase dello studio. Sono stati infatti utilizzati in questa fase come consolidanti due politartarammidi ottenute con procedure sintetiche diverse ma con lo stesso peso molecolare (1200), la carbossimetilcellulosa commerciale e il PEG 400 e 3350, questi ultimi due utilizzati in sequenza sullo stesso campione in modo analogo a quanto riportato in letteratura a parte il tempo di trattamento ridotto. Dopo il trattamento per 45 giorni con i singoli consolidanti sono state valutate le variazioni delle proprietà fisiche del legno dei provini trattati e non, quali la massa volumica, la densità basale e, in particolare, i valori di umidità di equilibrio raggiunti dai campioni ai diversi valori di UR% ambientale, nonché le modalità con cui tali valori sono raggiunti. I valori di umidità di equilibrio rappresentano un indice delle modificazioni strutturali del legno a seguito di fenomeni di ossidazione dei polisaccaridi (incremento dei gruppi carbossilici e conseguente aumento della capacità di scambio cationico) o di alterazione della lignina. Tali informazioni sono indispensabili per la gestione e la conservazione del manufatto dopo il trattamento con i prodotti consolidanti. Per la determinazione del peso dei campioni è stato utilizzato il metodo gravimetrico facendo riferimento alla norma UNI 3130¹⁰: i valori sono stati determinati in corrispondenza della massima imbibizione (umidità iniziale) ed a valori di umidità relativa del 100% e del 65% (norma ISO 483¹¹). Durante la stabilizzazione a U.R. del 65%, dall'osservazione macroscopica dei campioni, è stato possibile osservare che il campione non trattato si è deformato, in accordo con il comportamento naturale del legno quando non è sottoposto ad alcun trattamento di consolidamento. Infine i campioni sono stati mantenuti in stufa ad una temperatura di 60°C per ventiquattro ore per favorire la perdita completa di umidità. La temperatura utilizzata, più bassa di quella riportata dalla norma UNI 3130 (103°C) consente di ottenere l'evaporazione dell'acqua dal campione

senza però degradare il legno e/o i consolidanti. Dalla determinazione del peso allo stato anidro è stato quindi possibile calcolare l'umidità del legno nelle condizioni di partenza (U.I.) e ai due valori di equilibrio igroscopico (U.R. 100% e 65%) e la densità basale. I risultati relativi al contenuto di umidità del legno in condizioni di massimo stato di umidità (UI), a UR del 100% e del 65% sono riportati nella Tabella I.

Umidità dei campioni a diversi valori di UR			
campioni di quercia	U.I.	Usat.	UR 65%
legno non trattato	332%	244%	17%
politartarammide GC2007	221%	185%	13%
PEG 400 e 3350	167%	167%	10%
carbrossimetilcellulosa	220%	215%	18%
politartarammide GC1107	233%	189%	13%

Tabella I.

Da una prima osservazione si vede chiaramente che tutti i campioni esaminati hanno un contenuto di umidità maggiore rispetto a quello della quercia recente. I tempi necessari per il raggiungimento dell'equilibrio igroscopico a diversi valori di umidità relativa risultano comparabili per tutti i prodotti studiati (figura 5) e il valore di umidità dei campioni a U.R. del 65% è soddisfacente in particolare per le politartarammidi, che hanno mostrato un valore del 13% ovvero molto simile a quella del legno recente.

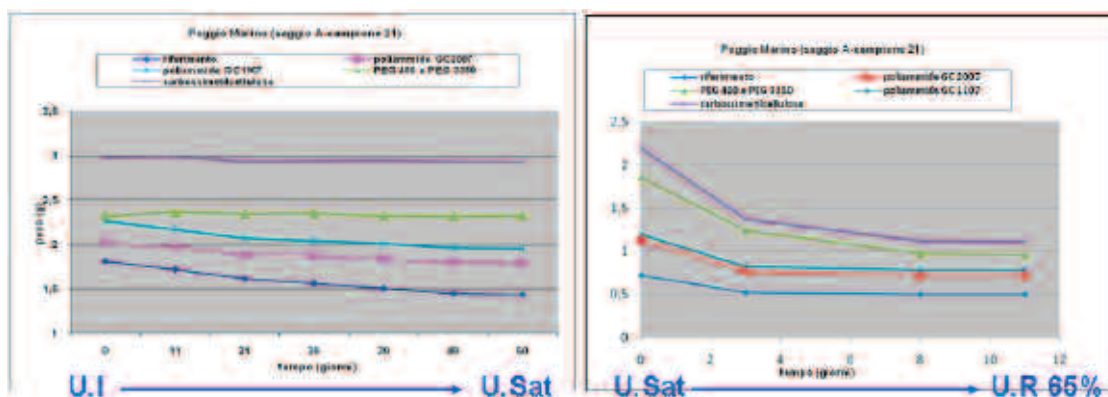


Figura 5. Velocità di raggiungimento dell'equilibrio igroscopico

Dal confronto con il legno recente si deduce che tutti i campioni hanno una igroscopicità più elevata e che i campioni trattati con il PEG, e con le due politartarammidi, hanno un comportamento che si avvicina maggiormente a quello del legno recente. Sono stati determinati anche i pesi relativi dei campioni ai diversi valori di umidità relativa (Tabella II) e da questi dati si osserva che per variazioni di UR dal MWC al 100%, il legno non trattato ha perso il 20% del suo peso iniziale mentre il campione trattato con PEG è rimasto praticamente invariato come del resto anche quello trattato con carbrossimetilcellulosa. Le due politartarammidi hanno mostrato una variazione simile con un decremento di peso del 11% e del 13%.

Peso relativo dei campioni ai diversi valori di UR				
Campioni di quercia	UI	100%	65%	10%
Legno non trattato	0%	20%	73%	77%
Politartarammide GC 2007	0%	11%	65%	69%
PEG 400 e 3350	0%	0%	59%	63%
carbrossimetilcellulosa	0%	2%	63%	69%
Politartarammide GC 1107	0%	13%	66%	70%

Tabella II.

Per la determinazione della massa volumica dei campioni in esame è stato necessario

determinare sia il peso di ciascun campione che il volume. Il volume è stato valutato con il metodo della spinta di Archimede. I dati ricavati dalle misure della densità basale (Tabella III) consentono di evidenziare in tutti i casi un aumento significativo rispetto al legno non trattato indice della penetrazione dei prodotti consolidanti anche se il valore è in tutti inferiore a quello del legno recente.

Determinazione della massa volumica: MV (g/cm³)				
campioni di quercia	U.I.	Usat.	U65%	DB
legno non trattato	1,120	0,893	0,551	0,259
politartarammide GC2007	1,122	0,998	0,612	0,350
PEG 400 e 3350	1,152	1,154	0,842	0,432
carbossilmetilcel	1,157	1,137	0,797	0,361
politartarammide GC1107	1,097	0,951	0,520	0,329
Legno recente	---	---	---	0,690

Tabella III.

2.4 Ritiro volumetrico

La stabilità dimensionale del materiale ligneo è stata stimata calcolando il ritiro volumetrico di tutti i provini. Poiché i campioni non hanno forma regolare, il volume è stato calcolato col metodo della spinta di Archimede. I risultati riportati in Tabella IV sono riferiti alle variazioni volumetriche che i campioni hanno manifestato in un range di UR MWC-10%. Non è stato considerato l'estremo inferiore standard del campo igroscopico (0%) per evitare fenomeni di collasso e di perdita della sostanza impregnante. E' stato quindi valutato il ritiro volumetrico parziale dei campioni. Interessanti sono i dati ottenuti che mostrano un buon comportamento di tutti i campioni ma in particolare per le politartarammidi.

Campioni di quercia	βvol
Legno non trattato	53%
Politartarammide GC 2007	43%
PEG 400 e 3350	49%
carbossilmetilcellulosa	55%
Politartarammide GC 1107	37%
Legno recente	18%

Tabella IV.

Conclusioni

In questo lavoro è stato messo a punto un protocollo per lo studio preliminare di prodotti di sintesi da utilizzare come consolidanti sul legno archeologico imbibito.

I consolidanti di sintesi prescelti sono tutti caratterizzati da struttura analoga ai componenti polisaccaridi, che nel legno archeologico sono i componenti principalmente coinvolti dal degrado. Le prime informazioni sui prodotti analizzati sono state ottenute studiando l'assorbimento su farina di lignina mediante spettroscopia FT-IR ed è stata confermata per tutti i prodotti l'affinità per la lignina, componente principale nei legni fortemente degradati. In tutti i casi è stata valutata anche la reversibilità dei trattamenti ed è stato evidenziato che i prodotti con i sostituenti allilici risultano non reversibili a causa della reticolazione successiva al trattamento. In tutti gli altri casi il consolidante può essere estratto dal materiale trattato anche se le interazioni secondarie e la scarsa mobilità, attribuibile alle elevate dimensioni molecolari, non permettono in nessun caso una reversibilità completa. Lo studio della capacità di penetrazione all'interno di manufatti è stato valutato utilizzando provini di 1 cm³: le farine recuperate dalle diverse zone di ciascun cubetto (parte esterna e parte interna) sono state analizzate mediante spettroscopia FT-IR. Per tutti i prodotti è stata osservata la presenza del

consolidante sia nella farina proveniente dalla sezione esterna sia in quella della sezione interna. Tuttavia la concentrazione del consolidante, tra interno ed esterno, risulta quasi equivalente soltanto per il PEG e la politartarammide. I dati ricavati dalle misure della densità basale consentono di evidenziare in tutti i casi un aumento significativo rispetto al legno non trattato indice della penetrazione dei prodotti consolidanti. Il valore di umidità dei campioni a UR del 65% e il ritiro volumetrico sono soddisfacenti in particolare per il trattamento con le politartarammidi. Il protocollo utilizzato ha permesso quindi di evidenziare alcune caratteristiche positive o negative dei prodotti consolidanti studiati, consentendo la progettazione di modifiche strutturali e individuando le politartarammidi come prodotti di maggiore interesse per lo sviluppo di nuovi prodotti consolidanti.

Parte sperimentale

Le farine dei campioni sono state ottenute per macinazione in un mortaio d'agata e poi passate in setaccio da 250 µm. Gli spettri FT-IR delle farine sono stati registrati in pasticca di bromuro di potassio (KBr) utilizzando una proporzione di 2 mg di campione e 50 mg di KBr, con uno spettrofotometro Perkin-Elmer, modello Spectrum Bx, collegato ad un computer gestito dal software Specrum v.3.02.02. Le farine di lignina sono state ottenute seguendo la procedura Klason dalla farina di legno estratta secondo la normativa TAPPI 264 OM-88, TAPPI 207 OM-88, TAPPI 222 OM-88. Per il trattamento della farina di lignina sono state utilizzate soluzioni al 15% per tutti i consolidanti eccetto che per l'allil-idrossipropil-cellulosa (4%) e l'allil-carbosimetil-cellulosa (10%) per la loro minore solubilità. Per il trattamento dei campioni 10 mm x 10 mm x 10 mm sono state utilizzate soluzioni al 10% di tutti i consolidanti per la misura di penetrazione mediante spettroscopia FT-IR. Per la preparazione dei campioni per la misura delle proprietà fisiche e della stabilità sono state utilizzate soluzioni al 10% eccetto che nel caso del PEG dove è stata fatta un'impregnazione in due step: inizialmente è stato utilizzato una soluzione al 30% di PEG 400 e successivamente una soluzione al 40% di PEG 3350.

Bibliografia

- FIORAVANTI 2007; Fioravanti M., 2007, *Conservazione dei legni archeologici imbibiti: problematiche legate alla natura del materiale e possibile impiego del trattamento per essiccazione controllata*, in atti del Convegno La diagnostica e la conservazione dei manufatti lignei: il legno bagnato, Cantiere delle Navi Antiche di Pisa, 2007, p.29.
- GIACHI 2004; Giachi G., 2004, *Studio e conservazione dei manufatti archeologici in legno*, Studio e conservazione dei manufatti archeologici - Nardini Editore- Firenze, 2004, pp. 11-28.
- PEARSON 1987; Pearson C., 1987 *Conservation of Marine Archeological Objects*, Butterworth, 1987, pp. 168-200.
- SANDSTRÖM 2003; Sandström M., Fors Y., Persson I., 2003, *The Vasa's New Battle. Sulphur, Acid and Iron, Vasa studies 19*, National Maritime Museum, Stockholm, pp. 35-43
- SALVINI 2007; Salvini A., Cipriani G., Buralli D., Nativi C., Baglioni P., risultati in fase di stesura
- SALVINI 2006; Salvini A., Fioravanti M., Ughi A., Bertini M., 2006, *Caratterizzazione del degrado del legno archeologico mediante analisi spettroscopica FT-IR delle farine di legno*, La diagnostica e la conservazione dei manufatti lignei Nardini Editore – Firenze, MAT07.
- TAPPI 264 OM 88, *Preparation of wood for chemical analysis*
- TAPPI 207 OM 88, *Water solubility of wood and pulp*
- TAPPI 222 OM 88, *Acid-insoluble lignin in wood and pulp*
- UNI 3130, 1985, *Determinazione dell'umidità per le prove fisiche e meccaniche*
- UNI ISO 483- 2002, *Materie plastiche - Piccole camere di condizionamento e prova che utilizzano delle soluzioni acquose per mantenere l'umidità relativa ad un valore costante.*

Note

- 1 GIACHI 2004, pp.11-28; PEARSON 1987, pp. 168-200; FIORAVANTI 2007, p. 29
- 2 SANDSTRÖM 2003, pp.35-43
- 3 SALVINI 2007, Risultati in fase di stesura
- 4 HOFFMANN 1986, pp. 103-113.
- 5 SALVINI 2006, MAT07
- 6 SALVINI 2006, MAT07
- 7 TAPPI 264
- 8 TAPPI 207
- 9 TAPPI 222
- 10 UNI 3130, 1985
- 11 UNI ISO 483, 2002