

PROGRAMMA DI RICERCA STM

Il Fruitore: ELISA PECORARO

Istituto di afferenza: CNR-IVALSA (ISTITUTO DI VALORIZZAZIONE DEL LEGNO E DELLE SPECIE ARBOREE)

con qualifica: ASSEGNISTA DI RICERCA

Titolo del programma: **Effetti dell'estrazione del ferro e del successivo consolidamento sul comportamento elastico di campioni di legno imbibito**

Svolto presso: Arc'Antique- Laboratorio del Dipartimento Loire Atlantique sotto la supervisione di Charlene Pelé Meziani (Ricercatore) e Gwenael Lemoine (Restauratrice responsabile del laboratorio di materiali organici)

Relazione Finale

Arc'Antique è un laboratorio del Dipartimento francese della Loire Atlantique che si occupa di conservazione, restauro e ricerca nel campo dei Beni archeologici, con sede a Nantes. Il team, composto da ricercatori, tecnici e conservatori, si occupa di reperti archeologici provenienti da scavi terrestri e submarini. L'area d'intervento riguarda principalmente manufatti archeologici polimerici (metallici, ceramici e lignei) oltre a quelli di architettura navale, materiali organici, vetro e mosaici. Negli ultimi anni il laboratorio di conservazione di materiali organici ha avviato un progetto di ricerca, in collaborazione con LaSic (Laboratoire des Sciences de l'Ingénieur pour l'Environnement), con l'IMN (Istituto dei Materiali dell'università di Nantes) e con il CNR-Ivalsa riguardo all'estrazione attraverso elettroforesi e trattamenti chimici dei composti ferrosi su manufatti di legno imbibito, suscitando un grande impatto ed interesse a livello internazionale. Infatti, la presenza di composti ferrosi è un problema non risolto della conservazione di manufatti lignei archeologici. Esistono pochi studi bibliografici in merito e nessun protocollo diagnostico.

Nell'ambito delle indagini utili alla conoscenza dello stato di conservazione del legno di interesse archeologico (soprattutto in stato di imbibizione) utili alla progettazione degli interventi conservativi sui reperti lignei, sono importati quelle finalizzate alla determinazione della componente chimica inorganica e all'estrazione di tali componenti. Il legno da scavo archeologico mostra solitamente un contenuto in sali ed ossidi, da porre in relazione alle caratteristiche dell'ambiente di giacitura, sensibilmente superiore a quello del legno fresco. Nel legno archeologico elementi quali Na, K, P e Mg, comunemente presenti nel legno fresco, sono quasi completamente portati in soluzione dalle acque permeanti il terreno durante il periodo di seppellimento. Rimangono spesso, perché legati a composti insolubili in acqua, alcuni elementi quali Si, Ca, S, Fe e Cu. Questi vanno a costituire nei trattamenti conservativi per impregnazione, un ostacolo alla veicolazione delle sostanze nel legno, proprio perché depositatisi all'interno delle cellule legnose o perché possono contribuire, a seguito dei trattamenti conservativi, ad un rapido processo di degrado della componente cellulosica. Fra i composti insolubili rivestono particolare importanza, dal punto di vista conservativo, proprio quelli a base di ferro e di zolfo. È noto, infatti, come il ciclo dei

composti dello zolfo possa portare alla produzione, in particolari condizioni termoigrometriche, di acido solforico, estremamente nocivo per il legno in quanto causa della depolimerizzazione, per idrolisi acida, della componente polisaccaridica residua. Le trasformazioni dello zolfo coinvolgono anche il legno archeologico imbibito poiché, solitamente, le condizioni di anaerobiosi che consentono la conservazione dei reperti di natura organica sono quelle ideali, in seguito al metabolismo di alcuni batteri solfo-riduttori, per la deposizione nelle fibre legnose di solfuri di metalli pesanti. Dai solfuri, mediante una reazione inversa ad opera di batteri che inducono l'ossidazione dello zolfo, si innesca, una volta portato all'aria il legno, la produzione di composti ossidati di questo elemento fra cui, in particolari condizioni di umidità, si potrebbe persino arrivare alla produzione di acido solforico. Come appena ricordato è frequente, inoltre, nel legno da scavo archeologico, la presenza di ferro o di altre leghe derivante dal degrado di reperti metallici, quali, nel caso di relitti, di chiodature di assemblaggio. Anche la presenza di ferro è particolarmente dannosa per la conservazione del legno, non solo perché provoca la precipitazione di composti di varia natura – fra cui appunto i solfuri – ma anche perché la coppia Fe^{2+}/Fe^{3+} , in presenza di ossigeno e di umidità, è in grado di catalizzare l'ossidazione dello stesso zolfo e della cellulosa e delle emicellulose provocando, attraverso idrolisi acida, la formazione di unità polisaccaridiche più corte.

Obiettivi

Considerando la premessa iniziale e l'importanza della tematica in merito al legno archeologico imbibito, l'obiettivo principale di tale collaborazione ha previsto la stesura di un protocollo atto a valutare i composti ferrosi presenti nel legno archeologico imbibito proveniente da differenti siti archeologici italiani, differenti specie legnose e caratterizzate da un diverso stato di degrado, e su questi campioni valutare l'impatto di differenti trattamenti chimici per la loro estrazione tramite sostanze chelanti.

Grazie alle tecnologie avanzate di difficile reperimento in Italia messe a disposizione da "Arc'Antique", il dipartimento di Scienze dei Materiali "LaSIE" presso l'Università di La Rochelle e l'IMN dell'Università di Nantes, e sfruttando l'esperienza di diversi ricercatori attivi in ambito europeo in merito a questa tematica, è stato possibile avviare un approfondito studio diagnostico in relazione alla tematica dell'estrazione dei componenti ferrosi dal legno archeologico, eseguendo e testando vari metodi di estrazione.

Accanto alle tecniche di estrazione dei composti a base di ferro, si è colta l'occasione del soggiorno a Nantes per eseguire l'essiccazione con l'ausilio del freeze-drying di campioni di legno archeologico precedentemente impregnati con differenti miscele di Polietilenglicole a diverso peso molecolare. La liofilizzazione (essenziale per l'essiccazione post-impregnazione con Peg) non è di facile reperimento in Italia nell'ambito dei beni culturali ma soprattutto attraverso questa collaborazione è stato possibile avvalersi del bagaglio di conoscenze e dell'esperienza maturata dai conservatori per lo specifico trattamento del legno imbibito.

I campioni impregnati a Peg e successivamente liofilizzati saranno utilizzati per valutare come: differenze nelle concentrazioni, peso molecolare e tecnica di liofilizzazione possono influenzare le proprietà meccaniche del legno post consolidamento, in termini soprattutto di modulo elastico.

Tutta l'attività effettuata consentirà inoltre di realizzare uno studio per valutare in futuro, presso i laboratori del CNR-Ivalsa, l'effetto dell'estrazione del ferro e del successivo consolidamento sul comportamento elastico di campioni di legno imbibito, aggiungendo un'importante casistica alle

attività previste dal progetto in corso. La collaborazione con Arc'Antique e in appoggio con l'Institut des Materiaux de Nantes (IMN - Università di Nantes), il CNRS-La Rochelle-LaSie consentirà di poter arricchire le attività del progetto “Nuovi studi per la valutazione degli effetti di determinati trattamenti sulle proprietà dinamico-meccaniche del legno archeologico imbibito”, già avviate presso l'IVALSA in collaborazione con l'Università di Firenze.

Parte Prima: Studio sui composti ferrosi e la loro estrazione dal legno archeologico imbibito

Materiali e metodi

L'attività ha riguardato la preparazione di campioncini sottili di legno archeologico imbibito (ottenuti al microtomo) di dimensioni di circa 20*10*1-2 mm³, ottenuti tagliando il legno in direzione longitudinale. La dimensione dei provini è stata dettata sia dalla rapidità nell'effettuare le estrazioni sia dalla compatibilità geometrica con la successiva analisi dinamico-meccanica, effettuata con la submersion clamp in flessione in dotazione alla macchina DMA (mod. Q800 Ta Instrument) disponibile presso i laboratori del CNR-Ivalsa di Sesto Fiorentino. I campioni, oggetto della sperimentazione, appartenevano a differenti specie legnose e provenivano da differenti siti archeologici italiani. Nella tabella 1 sono riportati i dati della caratterizzazione chimica, fisica ed anatomica per le undici tipologie di campioni selezionati per le prove sperimentali.

Media dei valori											
	Specie legnose analizzate	Periodo di insediamento (min-max)	Sito Archeologico	Tipologia di sito di giacitura	Range of MWC (min-median-max), %	Lignina (L), %	Olocellulosa (H), %	MWC (Massimo contenuto d'acqua), %	BD (densità basale), g/cm ³	RBD (densità basale residua), %	H/L
Abete Bianco	<i>Abies Alba</i>	IV-II A.C	m. Fiavè	Fluviale, torbiera	333-506-581	51,99	40,61	506,07	0,18	47,03	0,8
Abete Bianco	<i>Abies Alba</i>	I-II A.D.	c. Ercolano	Costiero	206-275-332	27,87	62,2	274,55	0,3	67,52	2,24
Ontano	<i>Alnus sp.p.</i>	XIV-XVIII A.D.	c. Venezia	Lagunare	289-346-463	39,89	52,84	345,58	0,25	52,74	1,35
Frassino	<i>Fraxinus</i>	VII B.C. XVIII A.D.	c. Pisa	Costiero, lagunare, fluviale	774-864-1000	62,82	27,03	864,17	0,11	18,63	0,43
Pino	<i>Pinus sp.p.</i>	VII B.C. - c. A.D.	II Pisa	Costiero, lagunare, fluviale	546-589-646	35,26	41,42	589,34	0,15	29,52	1,22
Pino silvestre	<i>Pinus sylvatica L.</i>	XIV-XVIII A.D.	c. Venezia	Lagunare	168-229-335	35,45	53,48	229,18	0,35	77,1	1,55
Pioppo	<i>Populus Alba</i>	IV c. B.C. VI c. A.D.	Alba fucens	Acqua dolce in pozzo	854-938-1050	61,73	29,16	938,12	0,1	23,42	0,47
Quercia	<i>Quercus sp.p.</i>	VII B.C. XVIII A.D.	c. Pisa	Costiero, lagunare, fluviale	562-677-800	61,32	28,6	676,83	0,14	20,67	0,47
Quercia	<i>Quercus sp.p.</i>	XIV-XVIII A.D.	c. Ferrara	Fluviale	88-141-216	39,71	51,74	143	0,48	71,85	1,35

Quercia	<i>Quercus</i> sp.p.	IV c B.C.- VI c. A.D.	Alba fucens	Acqua dolce in pozzo	640-682- 729	60,64	29,8	681,96	0,13	20,02	0,49
Olmo	<i>Ulmus</i> sp.p.	VII B.C. XVIII A.D.	c. Pisa	Costiero, lagunare, fluviale	916-1115- 1493	59,93	29,81	1115,48	0,09	15,35	0,5

Tabella I Tabella che riassume la caratterizzazione chimica, fisica ed anatomica per gli undici campioni selezionati per le prove sperimentali.

Per ogni gruppo/tipologia di campioni, sono stati ricavati 10-15 provini che poi sono stati divisi in 3 gruppi per le prove di estrazione.

Il materiale per la caratterizzazione diagnostica (anatomica, fisica e chimica) è stato prelevato da una porzione di scarto di ogni campione utilizzato per l'ottenimento dei singoli provini, la caratterizzazione (eseguita presso i laboratori del Cnr-Ivalsa di Sesto Fiorentino) è stata condotta per conoscere il livello di degrado del materiale. In particolare, le analisi chimiche sono state effettuate sia con tecniche convenzionali sia con analisi spettroscopiche¹, che hanno consentito di valutare la percentuale di lignina e di olocellulosa residue; le analisi fisiche² hanno riguardato la misura del Massimo contenuto d'acqua (MWC), della Densità basale (DB) e della densità basale residua (DBR); le analisi anatomiche sono state eseguite al microscopio per le tre direzioni anatomiche, al fine di riconoscere la specie legnosa e caratterizzare le tipologia di degrado.

Durante il soggiorno a Nantes, i campioni sono stati inoltre caratterizzati attraverso altre tecniche diagnostiche (cfr. paragrafo Materiali e metodi per i dettagli) per l'individuazione e la localizzazione dei composti aggiunti.

In seguito i campioni sono stati trattati con tre agenti complessanti³ a pH 2, pH 5 e pH 7,6, con l'obiettivo di valutare l'impatto sulla matrice legno dei reagenti utilizzabili per l'estrazione e la loro efficacia nella rimozione. In dettaglio, le soluzioni acquose utilizzate e le relative percentuali sono elencate di seguito:

¹ Pizzo B¹, Pecoraro E, Macchioni N., A new method to quantitatively evaluate the chemical composition of waterlogged wood by means of attenuated total reflectance Fourier transform infrared (ATR FT-IR) measurements carried out on wet material. *Appl Spectrosc.* 2013 May;67(5):553-62. doi: 10.1366/12-06819.

² Macchioni, N., Physical characteristics of the wood from the excavations of the ancient port of Pisa, *Journal of Cultural Heritage (Impact Factor: 1.11)*. 04/2003; 4(2):85-89

³ Almkvist, G., L. Dal, and I. Persson. Extraction of iron compounds from Vasa wood. In *Proceedings of the 9th ICOM-CC Group on Wet Organic Archeological Materials Conference, Copenhagen, 2004*, eds P. Hoffmann, K. Straetkvern, J.A. Spriggs and D. Gregory, pp 203-210, Copenhagen: ICOM-CC WOAM.

Richards, V. Kasi, K. and Godfrey, I. Iron removal from waterlogged wood and the effects of wood chemistry. In *Proceedings of the 11th ICOM-CC Group on Wet Organic Archeological Materials Conference, Greenville, 2010*, eds. K. Straetkvern and E. Williams, pp. 383-400, Greenville: ICOM-CC WOAM.

Phillips, E. and I. Nyström Godfrey. Removing iron compounds from a waterlogged wooden gun-carriage using the chelating agent Diethylenetriamine pentaacetic acid (DTPA). In *Proceedings of the 11th ICOM-CC Group on Wet Organic Archeological Materials Conference, Greenville, 2010*, eds. K. Straetkvern and E. Williams, pp. 505-508, Greenville: ICOM-CC WOAM.

Almkvist, G. and I. Persson, 2006. Extraction of iron compounds from wood from the Vasa. *Holzforschung* 60(6): 678-684.

Ahrland, S., Å. Dahlgren, and I. Persson, 1990. Stabilities and hydrolysis of some iron(III) and manganese(III) complexes with chelating ligands. *Acta Agriculturae Scandinavica* 40(2):101- 111

Almkvist, G., 2008, *The Chemistry of the Vasa - Iron, Acid and Degradation*, Thesis No. 2008:57, Department of Chemistry, Swedish University of Agricultural Sciences, Uppsala, Sweden.

- Edta (Acido Etilendiamminatetracetico)
- Dtpa (acido dietilenetriaminapentaacetico)
- Acido Citrico

L'EDTA è stato utilizzato in passato per l'estrazione del ferro poiché ha la capacità di complessare gli ioni metallici ed è stato scelto per le sue condizioni di alcalinità che permettono di neutralizzare la naturale acidità nella struttura lignea.

L'EDTA rispetto agli altri prodotti fornisce migliori garanzie sia in termini di migliori risultati testati sul Fe^{3+} sia per l'elevata stabilità in presenza di altri chelanti. Inoltre il pH dell'EDTA (= 5) comporta notevoli vantaggi soprattutto per limitare il potenziale degrado del legno dovuto all'impatto di qualsiasi sostanza acida, con l'eventuale conseguente riduzione delle proprietà meccaniche in seguito a degrado della cellulosa.

Il DTPA è un acido chelante a pH circa 7,6 che in condizioni di alcalinità tra pH 7 e 9 forma complessi col ferro.

L'acido citrico (che è un acido tricarbossilico) può formare complessi mononucleari tridentati con i gruppi idrossili e carbossilici permettendo al $FeCit$ di trasformarsi in $Fe(OH)_3$. Il pH dell'acido citrico (pH=2) ha la capacità di stabilizzare gli ossidi di ferro ma ha un impatto potenzialmente peggiore sulla struttura lignea; in tale sperimentazione infatti si è deciso di utilizzarlo in basse percentuali, intorno all'1%, e con bassi tempi di estrazione (24h).

Questi tre agenti sono stati utilizzati in soluzioni acquose nelle stesse condizioni di tempi di estrazione.

Ogni singolo campione è stato trattato singolarmente in una soluzione nota pari a 50 volte il volume del campione stesso, calcolato tramite volume geometrico approssimativo in modo da avere dei risultati comparabili tra loro.

Metodi

Sono stati analizzati campioni di legno prelevati da differenti siti archeologici e nel dettaglio dai siti archeologici di Pisa (Navi Romane); Ercolano (Casa del rilievo di Telefo); Venezia (Fondazioni della chiesa di San Felice); Fiavé (Sito archeologico palafitticolo); Ferrara (Sito archeologico di Santa Maria in Padovetere; Celano (sito archeologico di Alba Fucens, pozzo) (Tab1). Su questi campioni sono state effettuate indagini analitiche mediante microscopia ottica (OM) ed elettronica (SEM), microanalisi in dispersione di energia (EDX), diffrazione a raggi X (XRD), spettroscopia infrarossa in trasformata di Fourier (FTIR), spettroscopia RAMAN e Spettroscopia ad Assorbimento Atomico (AAS). Le tecniche utilizzate per la caratterizzazione, pre- e post-estrazione, verranno descritte in seguito insieme ai relativi parametri utilizzati.

Tecniche di analisi per la caratterizzazione dei materiale prima e dopo l'estrazione dei composti ferrosi: descrizione e parametri

Spettroscopia FT-IR e ATR-FT-IR

Gli spettri infrarossi sono stati condotti su porzioni di legno di dimensioni variabili da 0,5 a 1 mm con uno strumento Bruker Vertex 70 Spectrometer a trasformata di Fourier nel medio infrarosso,

equipaggiato con un sistema di lettura dei campioni in riflettanza totale attenuata (ATR). L'acquisizione è stata compiuta nel range spettrale compreso tra 4000 e 400 cm^{-1} con una risoluzione di 4 cm^{-1} , andando a mediare tra 100 scansioni successive. Gli spettri sono stati acquisiti e processati mediante il software OPUS 6.5 (Bruker Optics 2007). La strumentazione è stata messa a disposizione dall'Institut des Materiaux de Nantes (IMN-Università di Nantes) in collaborazione con Jean-Yves Mevellec.

L'obiettivo era di analizzare i campioni di legno archeologico, oggetto della sperimentazione, attraverso spettroscopia FT-IR con il microscopio in dotazione allo strumento, al fine di caratterizzare la lignina e l'olocellulosa in differenti parti della parete cellulare (e in particolar modo nella lamella mediana) al fine di correlare tali informazioni con le analisi meccaniche da effettuare in un secondo tempo. Purtroppo l'ingrandimento del microscopio non ha permesso di analizzare in dettaglio la parete cellulare, e la risoluzione (superiore ai 5 μm) ha consentito di effettuare solo un'analisi generica della parete stessa. È stato deciso quindi di interrompere questa tecnica (micro-FTIR).

Le analisi chimiche per la determinazione della percentuale di lignina e di olocellulosa sono state condotte in seguito, prima e dopo l'estrazione, nei laboratori del CNR-Ivalsa con l'ausilio di uno spettrometro ATR FT-IR. Nella tabella in appendice sono riportati i dati della caratterizzazione chimica effettuata sui spettri ATR-FT-IR previa creazione di una retta di calibrazione⁴.

Spettroscopia FT-microRaman

La Spettroscopia micro-Raman (CNRS-La Rochelle e IMN-Nantes) è stata utilizzata, con l'ausilio di un microscopio ottico, al fine di caratterizzare la materia legno e anche di individuare le particelle di composti ferrosi presenti all'interno della struttura cellulare e l'identificazione degli ossidi/idrossidi di ferro. Inoltre, sfruttando l'ausilio del microscopio ottico ad una risoluzione maggiore rispetto ai 5 μm , si è cercato di caratterizzare la lignina e l'olocellulosa in differenti parti della parete cellulare; tuttavia, in questo caso si sono osservate transizioni elettroniche non desiderate che hanno generato fenomeni di fluorescenza producendo spettri di difficile lettura.

a) Analisi per la caratterizzazione del legno archeologico

Gli spettri Raman sono stati condotti a temperatura ambiente sotto l'eccitazione al vicino infrarosso ad un numero d'onda pari a 1064 nm (ND-YAG laser) usando uno spettrometro FT-Raman Bruker MultiRAM basato su un interferometro Tipo-Michelson (per la trasformata di Fourier) e equipaggiato con un rilevatore al Germanio (GE) raffreddato con azoto liquido. Questa strumentazione è stata messa a disposizione dall'istituto IMN. Con tale strumentazione, utilizzando una sorgente di eccitazione a 1064 nm, sono stati notati fenomeni di fluorescenza negli spettri effettuati direttamente sulla matrice legno in stato di imbibizione. Si è tentato di aumentare la potenza del laser per bruciare la superficie ed analizzare la parte leggermente sottostante ma la fluorescenza non diminuiva. A sua volta, la lente del microscopio non ha permesso di vedere nel dettaglio le

⁴ Pizzo B¹, Pecoraro E, Macchioni N., A new method to quantitatively evaluate the chemical composition of waterlogged wood by means of attenuated total reflectance Fourier transform infrared (ATR FT-IR) measurements carried out on wet material. Appl Spectrosc. 2013 May;67(5):553-62. doi: 10.1366/12-06819

pareti cellulari.

Secondo studi precedenti in letteratura, è possibile utilizzare laser con differenti lunghezze d'onda come 633 nm (Gielinger 2006) e 532 nm (Umesh Pagarwal, Appita 2005) per analizzare componenti lignei e composti ferrosi. Seguendo questi riferimenti bibliografici, i successivi test sono stati condotti su legno archeologico bagnato a 532.82 nm (laser verde) con un Jobin-Yvon T64000 e a 633 nm (laser rosso) con un Labram HR, Bruker MultiRam, Renishaw InVia.

La potenza del laser è stata filtrata fino a 0,1 mW per evitare qualsiasi trasformazione della materia a causa del riscaldamento e gli spettri sono stati registrati con una risoluzione di 0.2 cm^{-1} . I campioni sono stati studiati con una lunghezza d'onda di 632,82 nm. I campioni sono stati leggermente asciugati in superficie per migliorare la qualità del video ed evitare quindi problemi di riflesso dettati dall'acqua.

	Campioni	Spessore	Preparazione	Parametri Raman		
				Tipologia	Numero d'onda	Risoluzione
633nm	Abete nero- <i>Picea mariana</i>	10 μm	Conservazione: alcool etilico al 95%	LabRam HR800	250-3200 cm^{-1}	Risoluzione laterale della lente confocale di 1 μm
		Sezione trasversale prelevata tra il 30° e il 40° anello annuale	Estrazione con acetone: acqua, toluene:etanolo(9:1), e metanolo			
			Sezione trasversale essicata è stata posta su un disco biadesivo al carbone			
532nm	Pioppo fresco- <i>Populus hybrids</i>	20 μm	Campione posto in un vetrino con alcune gocce d'acqua, per evitare l'evaporazione durante la misura, e ricoperto da una vetrino copri oggetti	CRM200 WITEC		6 cm^{-1}

b) composti ferrosi nel legno archeologico

Per analizzare i composti ferrosi sono stati utilizzati due differenti strumentazioni Raman. La prima messa a disposizione dall'università di La Rochelle presso i laboratori LaSie con il supporto di Celine Remazeilles, e la seconda dall'IMN.

Presso i laboratori LaSie sono state eseguite le prime osservazioni dell'intera superficie del campione, al fine di investigare molto più facilmente i composti. È stato utilizzato un microscopio Leica M165C con l'ausilio di una camera video DFC290 per individuare la zona in cui erano probabilmente presenti i composti ferrosi (visibili attraverso delle aree di colore nero) per permettere un'analisi puntuale al FT-Raman in quelle zone (Figura I).

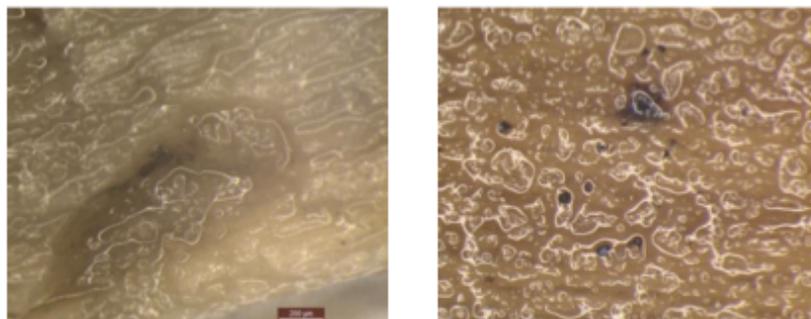


Figura I Immagini al microscopio ottico Leica M165C con l'ausilio di una camera video DFC290; a sinistra il campione di legno di pioppo proveniente da Alba Fucens AFpoplar31 e a destra il campione di frassino proveniente da Pisa PisaAsh 22. Le aree nere corrispondono alla presenza di composti minerali.

Secondo quanto consigliato in un lavoro in cui è descritto uno studio basato sull'analisi dei composti ferrosi nel legno⁵, si è tentato di comparare i parametri utilizzati in questa ricerca con le esperienze e i parametri utilizzati nei laboratori in cui sono state effettuate le analisi spettroscopiche. Nella tabella sotto sono riassunti i parametri utilizzati.

	Campioni	Spessore	Preparazione	Parametri Raman	
				Tipologia e lunghezza d'onda	Risoluzione
Merk et al Applied Materials and Interfaces (2014)	Abete rosso e Faggio impregnati con cloride ferrica e ferrosa e con successiva aggiunta di ammonia	20-25µm	Posto nel microscopio con alcune gocce di D20, ricoperto da un porta campione e sigillato con smalto trasparente per evitare l'evaporazione	Renishaw in Via Lunghezza d'onda: 532nm Potenza laser massima: 1% Tempo di acquisizione:10s max	Pixel size 0,3µm
LaSie	Legno Archeologico	20-25µm	Posto nel microscopio e asciugato in superficie delicatamente con carta assorbente	LabRam HR Horibo,Kyoto ,Japan Lunghezza d'onda: 632,82 nm Potenza laser massima: 10% Tempo di acquisizione:60s per 2 repliche	Magnification 10x e 20x

⁵ Vivan Merk et al applied Materials and Interfaces (2014),6, pp.9760-9767

IMN	Legno Archeologico	20-25µm	Posto nel microscopio e asciugato in superficie delicatamente con carta assorbente	Renishaw in Via Lunghezza d'onda: 633nm Potenza laser massima: 1% Tempo di acquisizione:10s max
-----	--------------------	---------	--	--

Diffratometro a raggi X

La diffrazione a raggi X è stata utilizzata per la determinazione della struttura molecolare dei composti ferrosi e della presenza della cellulosa cristallina e/o amorfa nella parete cellulare per valutarne il degrado. La diffrazione a raggi X è stata effettuata all'inizio all'IMN e infine al Lasie per confermare i risultati. I campioni sono stati analizzati con un diffratometro D8 Bruker Advance 300 con accessorio per film sottili, operante in geometria Bragg-Brentano e con detector veloce multicanale a discriminazione di energia e camera a temperatura controllata equipaggiata con un anodo al rame. Tale strumento utilizza una fonte monocromatore con radiazione CU K α 1 (lunghezza d'onda 0,1540593 nm) e un detector "silicone band" che registra raggi X simultaneamente con un intervallo angolare piccolo di 3,7° in 2 θ . Le misure sono state compiute con le seguenti condizioni: 40 kV di voltaggio del tubo emittente fino a 40 mA, tempo di analisi di un'ora variando tra 3° in 2 θ fino a 90° in 2 θ con una scansione di 0,02° in 2 θ .

In Figura II un esempio di diffrattogramma di un campione di legno archeologico di Abete Bianco proveniente da Ercolano.

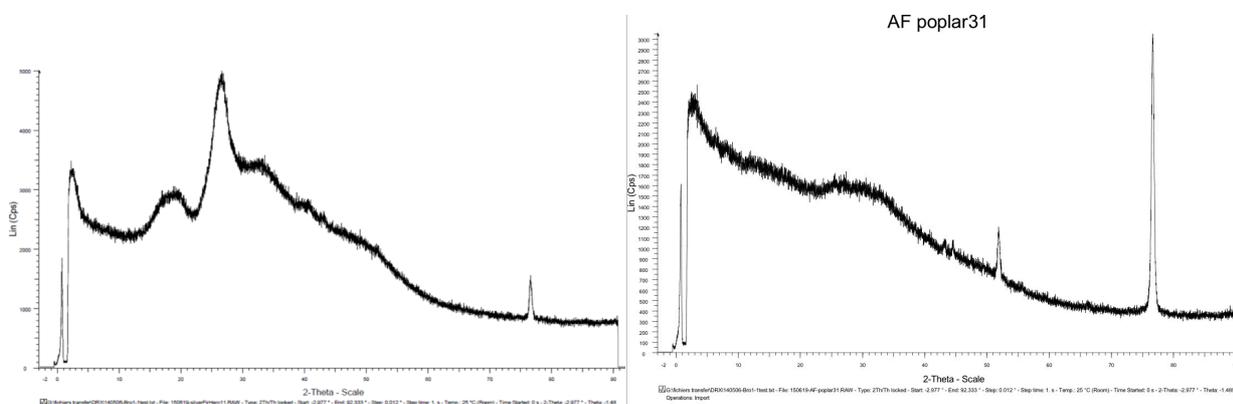


Figura II Diffrattogramma di due campioni di legno archeologico di Abete bianco proveniente da Ercolano (sinistra) e Pioppo proveniente da Alba Fucens (destra).

Come si evince dai diffrattogrammi:

- Per il campione di Abete bianco, l'andamento dei picchi è simile a quello della cellulosa, la quale è caratterizzata da 2 zone principali: il picco a 27° in 2 θ che rappresenta il picco principale della cellulosa cristallina mentre la curva con altezza massima circa a 18,5° in 2 θ corrisponde alla componente amorfa della cellulosa⁶. Generalmente la regione cristallina conferisce resistenza alla struttura mentre quella amorfa rappresenta la parte più facilmente

⁶ Francesca Lionetto, Journal of Cultural Heritage (2013), in press
Gunnar Almkvist and Ingmar Persson, Holzforschung (2006) vol. 60, pp.678-684

degradabile. Per il campione di pioppo di Alba Fucens, la mancanza del picco relativo alla cellulosa cristallina è indice del cattivo stato di conservazione del materiale.

- Nella Fig. II, a sinistra i picchi rilevati a $76,5^\circ$ (spettro IMN) e a destra quelli a 52° e a $76,5^\circ$ (spettro LaSie) corrispondono ai picchi relativi al porta campione.

Nella maggior parte dei campioni analizzati non è stato rilevato nessun picco caratteristico dei composti ferrosi; probabilmente il ferro presente nei campioni studiati era presente in una quantità troppo bassa per poter essere rilevato dallo strumento, oppure tali composti non erano proprio presenti⁷.

I campioni analizzati con la diffrazione a raggi X sono elencati sotto e i relativi diffrattogrammi sono stati riportati in Appendice:

- Abete Bianco proveniente da Ercolano campione n°11
- Pioppo proveniente da Alba Fucens (AQ) campione n°31
- Pino proveniente da Pisa campione n°12
- Quercia proveniente da Pisa campione n°20
- Quercia proveniente da Santa Maria in Padovetere (Ferrara) campione n°20

Microscopio a scansione elettronica (SEM)

Tutte le analisi con il microscopio elettronico a scansione (SEM) sono state eseguite all'IMN.

a) Generale

Il microscopio elettronico a scansione utilizzato è stato un Jeol JSM 5800 LV. Il microscopio elettronico a scansione opera come un normale microscopio ottico avente come sorgente luminosa un fascio di elettroni con lunghezza d'onda estremamente bassa. Gli elettroni prodotti dal filamento di tungsteno vengono accelerati da una differenza di potenziale a 20 keV. Il fascio di elettroni accelerato viene a sua volta controllato da due lenti magnetiche: condensatore (costituito da una o più lenti) che controlla il fascio elettronico che raggiunge l'obiettivo e le lenti obiettivo che determinano il fascio di elettroni incidente sulla superficie del campione. L'immagine che si ottiene è data dalla scansione che il fascio elettronico finemente focalizzato esegue sulla superficie del campione da analizzare. Il microscopio opera in condizioni di basso vuoto o LV (low vacuum) con valori di pressione che raggiungono al massimo 1 Pa. Le immagini ottenute risultano di maggiore qualità dopo la preparazione preliminare necessaria a rendere il materiale conduttivo.

La lente utilizzata ha permesso un ingrandimento fino a 300.000.

Due tipi di elettroni sono stati utilizzati per effettuare le osservazioni con gli elettroni secondari (SIE) e gli elettroni retro-diffusi (BEI). Gli elettroni secondari interagiscono con la superficie del campione per evidenziare la sua topografia e la sua forma (Figura III).

⁷

Celine Remazeilles et al. Studies in Conservation(2013), vol 58(4),pp.297-307

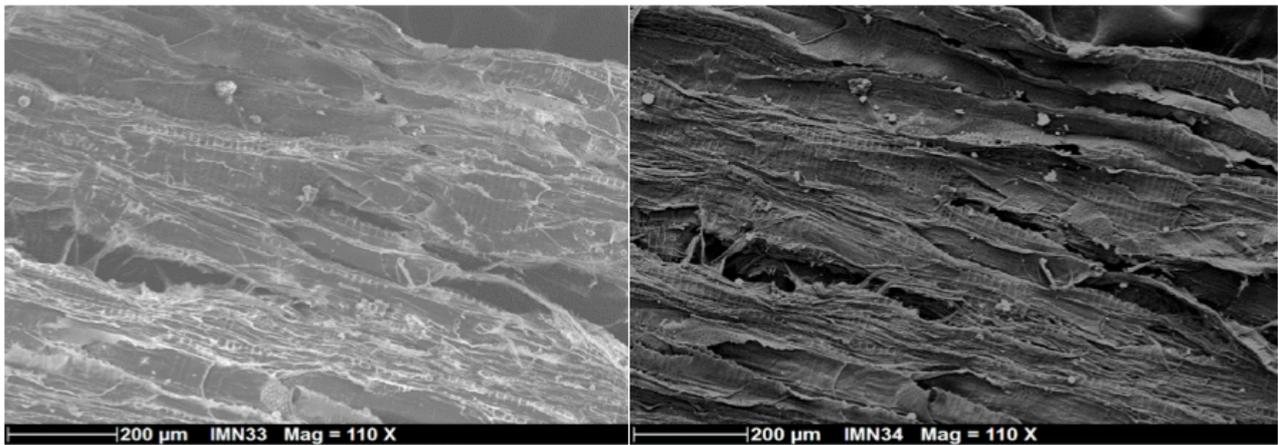


Figura III Immagini effettuate con il microscopio elettronico a scansione del campione proveniente da Alba Fucens (AF31) prima dell'estrazione con acido citrico. A sinistra, l'immagine effettuata con l'utilizzo di elettroni secondari e a destra con l'utilizzo di elettroni retro-diffusi.

Gli elettroni retro-diffusi sono caratteristici degli elementi chimici e permettono di evidenziare l'eterogeneità chimica della superficie.

Il microscopio a scansione di elettroni era accoppiato con uno spettrometro a dispersione di energia (EDS) che ha permesso di investigare la superficie delle sezioni sottili per analizzare e identificare i diversi elementi chimici che compongono i campioni e le particelle di composto ferrosi presenti all'interno dei campioni (Figura IV). Inoltre, qualora presenti composti ferrosi, è stata effettuata una mappatura degli elementi chimici. Questo è stato possibile poiché l'intensità dei raggi X caratteristici di ogni elemento è proporzionale alla concentrazione dell'elemento stesso nel campione. L'immagine digitale delle intensità (espressa come luminosità) dei raggi X caratteristici fornisce pertanto una mappa semiquantitativa della distribuzione dell'elemento sulla superficie del campione.

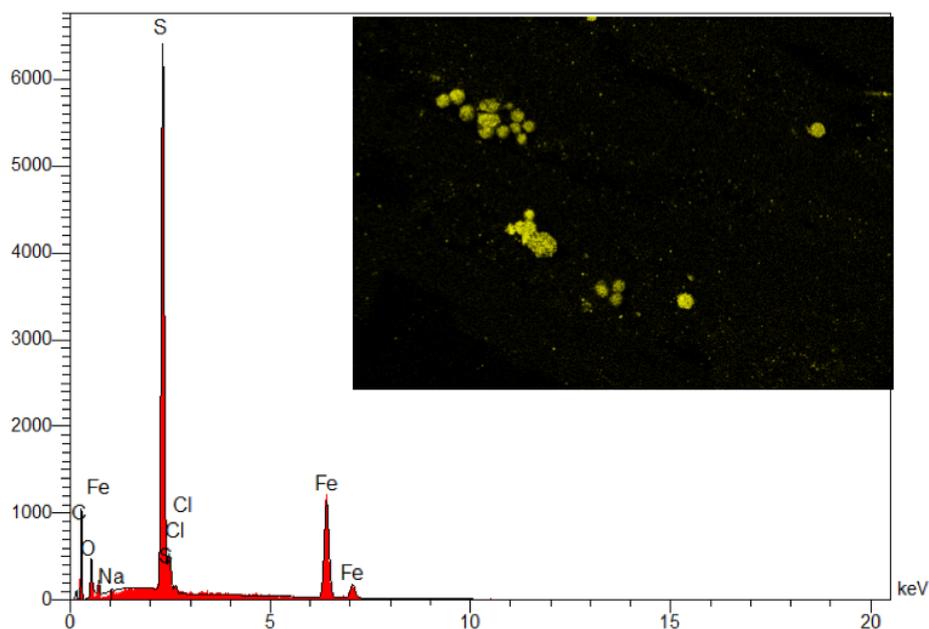


Figura IV Analisi elementare sui composti presenti nel campione di pioppo proveniente da Alba Fucens (AF pioppo 10) dopo l'estrazione con EDTA. A destra, la mappatura della sezione analizzata dove vengono evidenziali gli elementi di zolfo (colore giallo) rispetto agli altri componenti che costituiscono il campione.

b) Preparazione dei campioni

Sezioni sottili di spessore di circa 20 micron, ricavate lungo le tre sezioni anatomiche, sono state ottenute previo congelamento su piastra Peltier dei frammenti prelevati dai campioni; le sezioni sono state tagliate con una lametta Gillette e posti su un lato di un biadesivo a carbonio su un disco porta-campione. Successivamente il materiale è stato essiccato in ambiente controllato per prevenire il collasso.

I campioni sono stati posti in ultimo in una camera in cui è fatto il vuoto, una corrente ha permesso la polverizzazione del metallo (oro) che è andata a ricoprire il campione depositando su di essi uno strato sottile di polvere compreso generalmente tra 5 e 30 nm.

L'inconveniente principale di utilizzare il SEM è che i campioni devono essere completamente essiccati prima dell'analisi. Poiché, per questioni di tempistica non è stato possibile eseguire una corretta preparazione delle sezioni sottili, le cellule del legno, a causa dell'essiccazione ad ambiente controllato erano a volte in uno stato di collasso. Tali analisi quindi non state utilizzate per una caratterizzazione micromorfologica del degrado.

Spettrometro ad assorbimento atomico (AAS)

a) Generale

La spettrometria ad assorbimento atomico è stata utilizzata per misurare con precisione la quantità di ferro disciolta in soluzione a seguito dei tre diversi trattamenti di estrazione elencati in precedenza.

Lo spettrometro ad assorbimento atomico utilizzato è stato un Perkin Elmer 3300, dotato in testa di bruciatore a fessura convenzionale per una fiamma aria-acetilene (flusso: 10 L/min per l'aria e 2 L/min per acetilene) e una lampada a catodo cavo per il ferro. È stato necessario costruire una retta di calibrazione, previa registrazione dei valori di assorbanza delle soluzioni in cui sono stati estratti i composti ferrosi per ogni singolo campione. Tale retta è stata ricavata precedentemente preparando delle soluzioni con l'ausilio di una soluzione standard commerciale di 1000 ppm di ferro (Plasmanorm, Prolabo, VWR International, France). La gamma standard era compresa tra 5 e 20 mg/l (5, 10, 15 e 20 mg/L) ed ha permesso di creare una retta di calibrazione. L'errore relativo a quest'analisi è stato stimato intorno al 0,40% e si è basato sulla media dell'errore calcolato tra i risultati standard e i valori misurati tramite la retta di calibrazione.

I valori di assorbanza, per ogni singola soluzione di estrazione, sono stati registrati effettuando una media di vari dati registrati dalla strumentazione per 10 secondi.

b) Test preliminari

Sono stati effettuati preliminarmente due test per valutare:

- Quantità di ferro in un campione di legno archeologico
- Quantità di ferro estratta dai campioni di legno archeologico con le soluzioni di agenti chelanti.

In primo luogo, si è deciso di dissolvere completamente un campione di legno archeologico di

quercia proveniente dal sito archeologico delle navi romane di Pisa al fine di determinare la presenza o meno di quantità di ferro nel campione (infatti, nelle prove preliminari effettuate con il diffrattometro a raggi X non erano stati rilevati composti di ferro nel legno).

A causa della limitatezza nel numero di campioni disponibili, è stato disciolto solo un campione (di dimensioni note). Quindi questo test è servito solo per avere un'idea della quantità di ferro nel legno, mentre è stata trascurata la riproducibilità di questi dati.

La dissoluzione è stata effettuata in 50 ml di HNO₃ (acido nitrico) al 65% sotto agitazione meccanica per 24 ore. Il peso del campione prima del suo scioglimento era 0.3772 g.

La concentrazione di ferro presente nella soluzione è stata valutata a 22 mg/L che corrisponde, secondo la retta di taratura, ad una quantità di ferro pari a 1,1 mg (0,3% w/w del peso totale del campione di legno imbibito).

In secondo luogo, è stata determinata la durata del trattamento di estrazione per rimuovere i composti ferrosi, attraverso l'immersione di tre campioni di legno della stessa specie (quercia proveniente da Pisa) nei tre agenti complessanti. Sempre a causa del numero limitato di campioni disponibili, è stato testato un solo campione per ogni agente chimico.

Per mantenere costante il rapporto tra il volume del campione e il volume della soluzione (agente complessante) e permettere la riproducibilità e il confronto delle prove, tutti i campioni sono stati misurati e pesati prima delle singole immersioni. Il rapporto tra il volume della soluzione e il volume del campione è stato mantenuto costante e pari approssimativamente al rapporto 1:50.

	Concentrazioni	Volume dei campioni (cm ³)	Peso dei campioni (mg)	Volume della soluzione (1/50)	Peso del Fe disciolto in soluzione (mg)	PesoFe/PesoLegno	Peso del Fe disciolto in soluzione (mg)	PesoFe/PesoLegno
					1° bagno per 24h		2° bagno per 24h	
DTPA	10mM	0,426	9780	21ml	0,7	7,15746E-05	0,1	1,02249E-05
EDTA	5% w/w	0,698	5967	35ml	1,1	0,000184347	0,1	1,67588E-05
Acido Citrico	1% w/w	0,601	8490	30ml	0,9	0,000106007	0,1	1,17786E-05

Figura V Test effettuati sui campioni di quercia provenienti dal sito delle navi romane di Pisa con tre differenti agenti chelanti.

I parametri utilizzati, la durata dei tempi di estrazione dei bagni ad immersione dei campioni di legno nelle diverse sostanze chimiche sono riassunti nella tabella precedente. Le concentrazioni delle soluzioni sono state scelte secondo dati bibliografici riportati precedentemente. Dato l'esiguo spessore dei campioni si è ritenuto necessario non prolungare eccessivamente i tempi di estrazione ed effettuare le valutazioni tra 1 o 2 giorni di estrazione.

Test di estrazione

Nella tabella in appendice sono riportati tutti i campioni trattati con le soluzioni chelanti, il volume dei singoli campioni e il relativo volume di soluzione utilizzata per l'estrazione.

Per ogni tipologia di campioni, per le estrazioni sono stati testati da 3 a 5 provini (in relazione alla disponibilità dei campioni) per ogni agente chimico.

Per ogni singolo provino, si è deciso di effettuare l'estrazione per una durata di 24 ore e mantenendo costante il rapporto tra il volume del campione e il volume della soluzione per

permettere una riproducibilità e il confronto delle prove; tutti i campioni sono stati misurati e pesati prima delle singole immersioni. Il rapporto tra il volume della soluzione e il volume del campione è stato mantenuto pari approssimativamente al rapporto 1:50.

Risultati

1) Analisi diagnostiche sulla presenza dei composti ferrosi, per ogni singola tipologia di campioni.

Nella tabella in appendice vengono riportate, per ogni serie di campioni, divisi per trattamenti, le analisi fatte prima e dopo i trattamenti di estrazione. Sono messi in evidenza i dati principali relativi alla diffrattometria a raggi X, le analisi al microscopio ottico accompagnato dall'analisi elementare degli elementi e la spettroscopia micro-Raman

Ogni singola analisi ha permesso di effettuare una caratterizzazione del materiale e dei composti (qualora presenti) ed ha permesso inoltre, dopo l'estrazione, di valutare l'efficacia dell'estrazione stessa.

2) Estrazione del ferro con spettroscopia ad assorbimento atomico

Il quantitativo di ferro è stato calcolato per ogni estrazione ottenendo un valore in peso (mg) calcolato in base alla retta di calibrazione effettuata con l'AA. La media della concentrazione di ferro nei campioni archeologici divisi per specie e sito di provenienza e per ogni trattamento invece è riportata in figura VI.

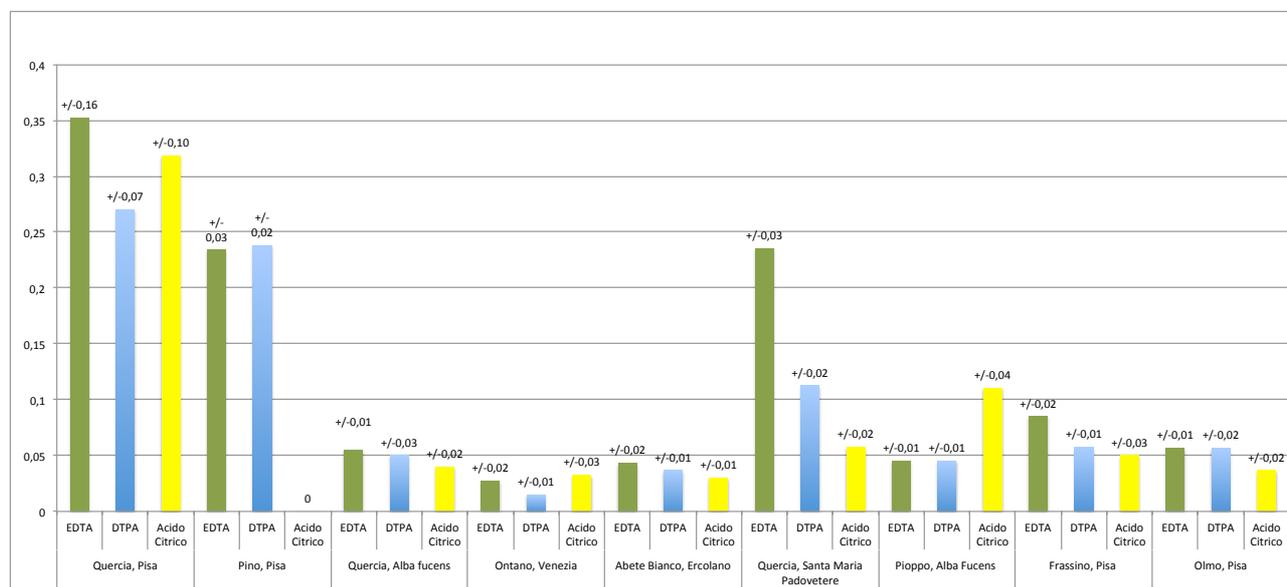


Figura VI Quantitativo del ferro estratto per i tre agenti chelanti per ogni serie di campioni; in verde i campioni trattati con EDTA, in azzurro i campioni trattati con DTPA e in giallo i campioni trattati con Acido Citrico. In ordine, da sinistra verso destra sono riportati i campioni relativi ai seguenti siti archeologici: Quercia-Pisa, Pino mar.-Pisa, Quercia-Alba Fucens, Ontano-Venezia, Abete Bianco-Ercolano, Quercia-Santa Maria in Padovetere, Pioppo-Alba Fucens, Frassino-Pisa, Olmo-Pisa.

Dai risultati effettuati tramite la spettroscopia ad assorbimento atomico, i valori medi sui singoli trattamenti per 3/5 ripetizioni hanno mostrato che non esiste un trend omogeneo.

Tutti i campioni non mostrano un livello di composti ferrosi elevato, e in generale esso si attesta

intorno a 0,03 mg; soltanto i campioni di quercia di pino, entrambi provenienti da Pisa, mostrano un quantitativo di ferro estratto superiore a 0,25 mg. Il campione di abete bianco proveniente da Ercolano e trattato con DTPA presenta un contenuto di ferro intorno a 0,3 mg, che deve essere confrontato con il valore medio di 0,04 ottenuto a seguito dell'estrazione con acido citrico o Edta.

È interessante notare la serie relativa al pioppo proveniente da Alba Fucens; questi campioni hanno evidenziato sia alle analisi al SEM e sia alla spettroscopia microRaman, anche se in zone puntuali, grossi framboidi di pirite che non sono stati estratti con nessuno dei tre diversi agenti complessanti [vedi in appendice il pioppo proveniente dal sito di Alba Fucens]. Tale risultato è stato confermato dall'analisi al SEM effettuate dopo le tre estrazioni (vedi Appendice per pioppo-Alba Fucens). Nel nostro caso questo potrebbe essere dovuto o alla grande dimensione dei cristalli o al non sufficiente tempo di estrazione. Invece, la stessa tipologia di agenti complessanti è risultata efficace nei confronti della pirite, come riportato in Almkvist, G. and I. Persson, 2006.

Il trattamento di estrazione con trattamento a pH neutro/basico non è stato quindi efficace, mentre l'immersione in soluzione con acido citrico (pH 2) ha permesso di estrarre una doppia quantità di ferro (0,44 mg) rispetto ad EDTA e a DTPA.

In generale, è bene sottolineare che la deviazione standard in alcuni casi è stata notevolmente alta (45%). Ciò ha portato a non avere un trend uniforme per gli agenti chimici utilizzati, e di conseguenza non è stato possibile ottenere per nessuno dei trattamenti considerati un livello di efficacia soddisfacente né tantomeno stabilire quale metodo di estrazione fosse più idoneo (e dunque preferibile) rispetto agli altri.

Infine, i campioni, dopo l'estrazione, sono stati ricaratterizzati con l'ausilio di un spettrometro ATR-FT-IR per valutare l'impatto sulla componente lignocellulosica a seguito dei bagni a pH differenti, ed inoltre per valutare l'impatto sulle caratteristiche meccaniche dei trattamenti di estrazione. Questi risultati vengono riportati nella tabella in appendice.

Conclusioni

Le undici serie di campioni su cui sono state effettuate le valutazioni e le estrazioni sono state analizzate per caratterizzare il ferro e i composti contenenti zolfo. Tra le varie tecniche di analisi utilizzate in questo protocollo diagnostico, l'uso della spettroscopia micro-Raman è stato di grande beneficio per l'identificazione puntuale dei composti ferrosi. Si è potuto verificare come questo metodo è abbastanza utile per la determinazione della natura precisa delle fasi e della loro posizione all'interno dell'oggetto, e potrebbe essere utile per valutare il livello di cristallizzazione e di ossidazione dei composti ferrosi come riportato in letteratura.

Invece, in termini di capacità di estrazione non sono stati ottenuti dati rilevanti per i campioni oggetto di questa sperimentazione, a causa delle buone condizioni dei provini e/o della scarsa presenza di ferro in relazione ai siti di giacitura. Infatti, molti dei campioni oggetto di studio non presentavano un apprezzabile quantitativo di ferro, soprattutto nel caso dei campioni di conifera provenienti da Venezia, Fiavè ed Ercolano, e quelli di latifolia provenienti da Venezia. Tale dato è certamente collegato alla tipologia di ambiente di giacitura, ma potrebbe essere relativo anche alla specie legnosa. Di fatto, in alcuni casi (ontano, Venezia; Abete bianco, Fiavè; Pino silvestre, Venezia; Quercia, Alba Fucens) non è stato effettuato uno studio completo perché nelle analisi

preliminari non è stata riscontrata nessuna presenza di composti ferrosi.

Tuttavia, si è deciso di effettuare lo stesso l'estrazione con i tre agenti complessanti per questi campioni, al fine di valutare l'impatto delle soluzioni a differente pH sulla struttura cellulare, e come può essere modificata la componente meccanica delle cellulose.

La tipologia di analisi effettuate in questa sperimentazione e l'approccio utilizzato potrebbe comunque essere valido (da tenere in considerazione) per questa tipologia di manufatti, soprattutto quando ci si accerta della presenza di un quantitativo di ferro elevato.

Future ricerche saranno necessarie per studiare l'impatto dei trattamenti chimici sulla struttura del legno soprattutto dal punto di vista meccanico, con l'ausilio di prove dinamico-meccaniche atte a valutare il comportamento elastico del legno. Inoltre sarà necessario ottenere una valutazione dell'efficacia dei trattamenti in relazione a parametri quali tempi di impregnazione e concentrazione, e dovrà essere considerata la possibilità di utilizzare un agitatore magnetico per facilitare l'estrazione (anche se non sempre questa tecnica è applicabile su casi reali).

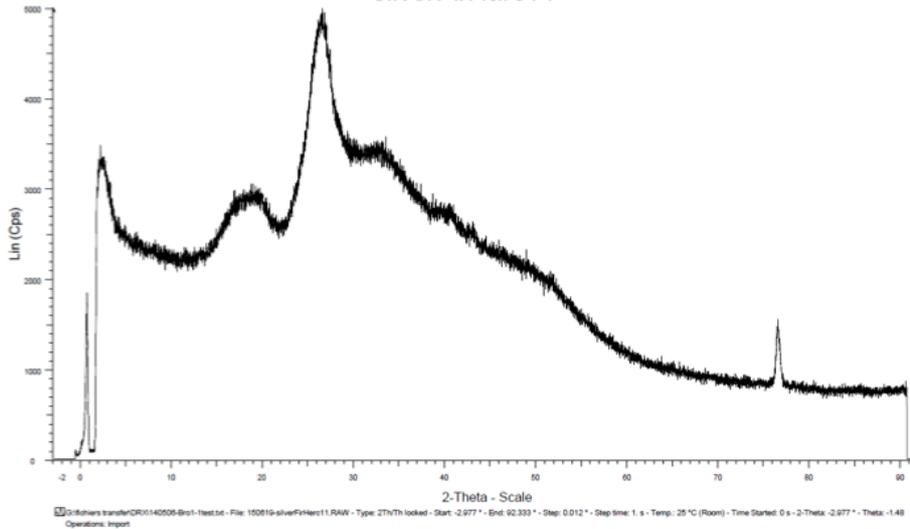
Infine, in termini di conservazione, qualora la presenza di altri composti ferrosi sia limitata, sarebbe necessario lo sviluppo di trattamenti specificamente incentrati sull'estrazione dei solfuri di ferro; l'estrazione in alcuni casi è un processo molto difficile, come è stato verificato in questa sperimentazione per i campioni in cui erano presenti frammenti di pirite (campioni di pioppo di Alba Fucens). Anche in questo caso, come già verificato nel presente lavoro, è necessario accertare che i trattamenti di estrazione eventualmente considerati siano non solo efficaci per l'intero manufatto (cioè disciolgano i composti sia nella parte interna che esterna), ma che essi non danneggino la matrice organica.

APPENDICE

Abete Bianco (Ercolano)

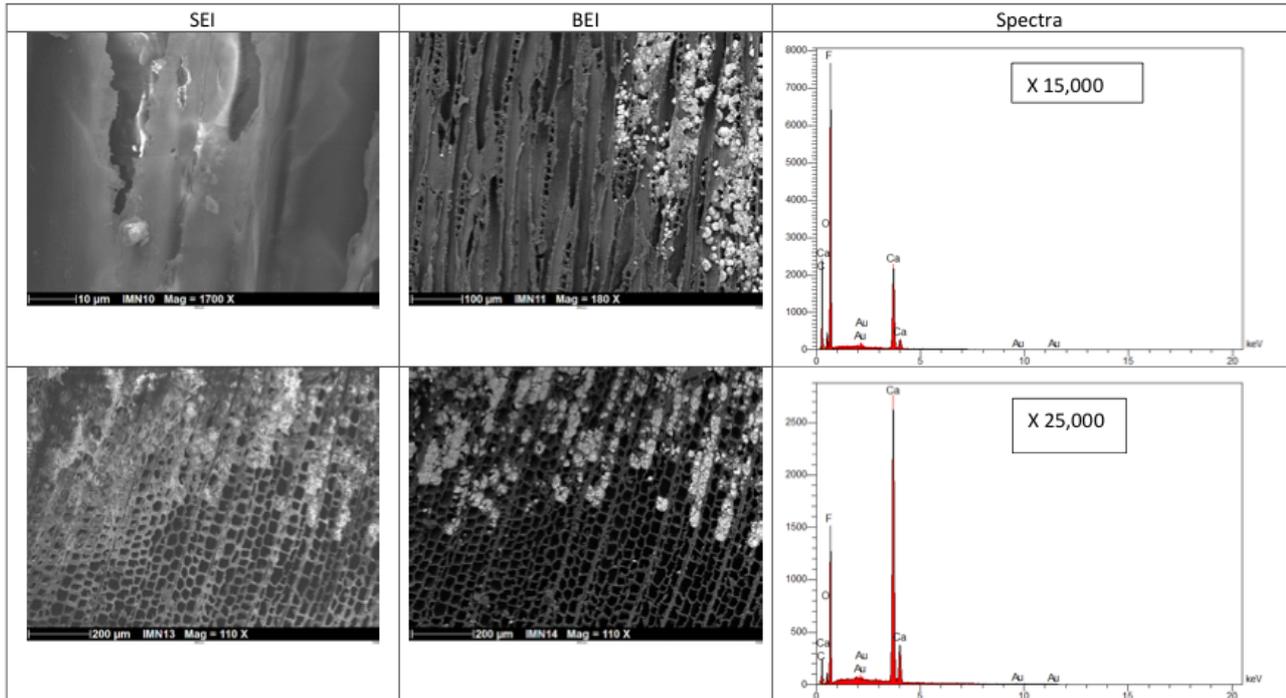
Dalle analisi effettuate non è stato riscontrato per i seguenti campioni la presenza di composti ferrosi in quantitativo rilevante.

Analisi diffrattometrica –XRD (LaSie)



L'analisi diffrattometrica non ha evidenziato la presenza di composti ferrosi ma ha fornito soltanto informazioni sulle condizioni del materiale; il campione risulta in buono stato di conservazione, come evidenziato dalla presenza del picco relativo alla cellulosa cristallina a 27° in 2θ e della gobba relativa alla cellulosa amorfa a 18° in 2θ.

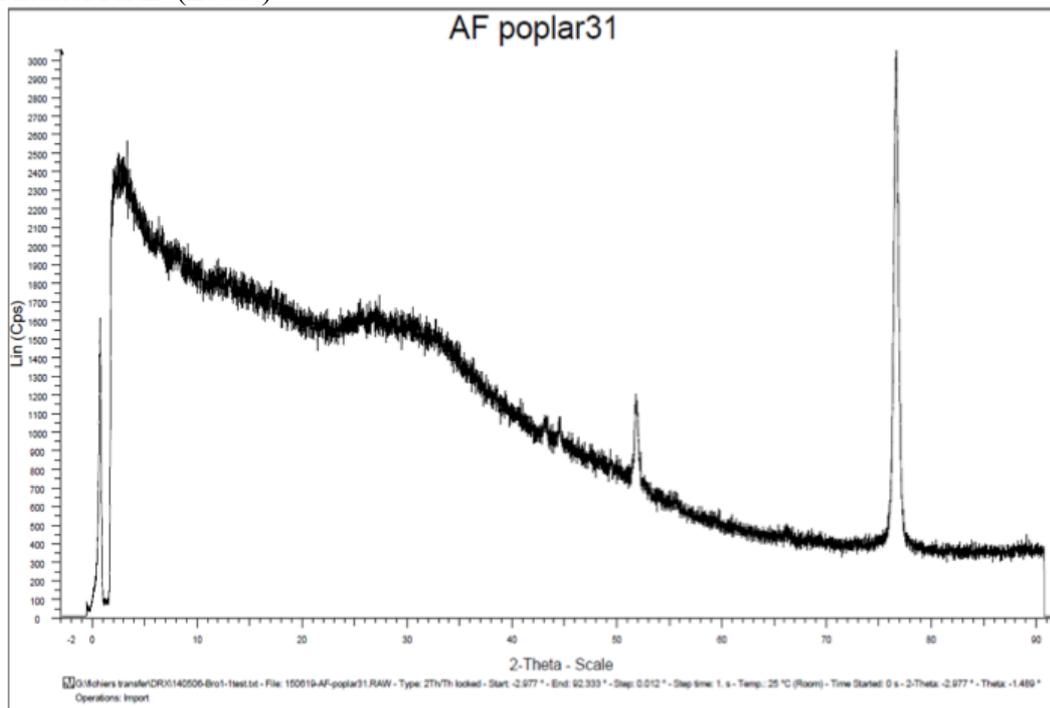
Analisi al SEM-EDS



Le pareti cellulari sono riempite da composti minerali a base di elementi in fluoro (indice di attività piroclastica) e Calcio (nel grafico a destra i picchi relativi al fluoro e calcio). La presenza di picchi dell'oro (Au) è dovuto alla metallizzazione per la preparazione dei campioni necessaria per analizzare i campioni. Non è stata registrata nessuna presenza di ferro.

Pioppo (Alba Fucens)

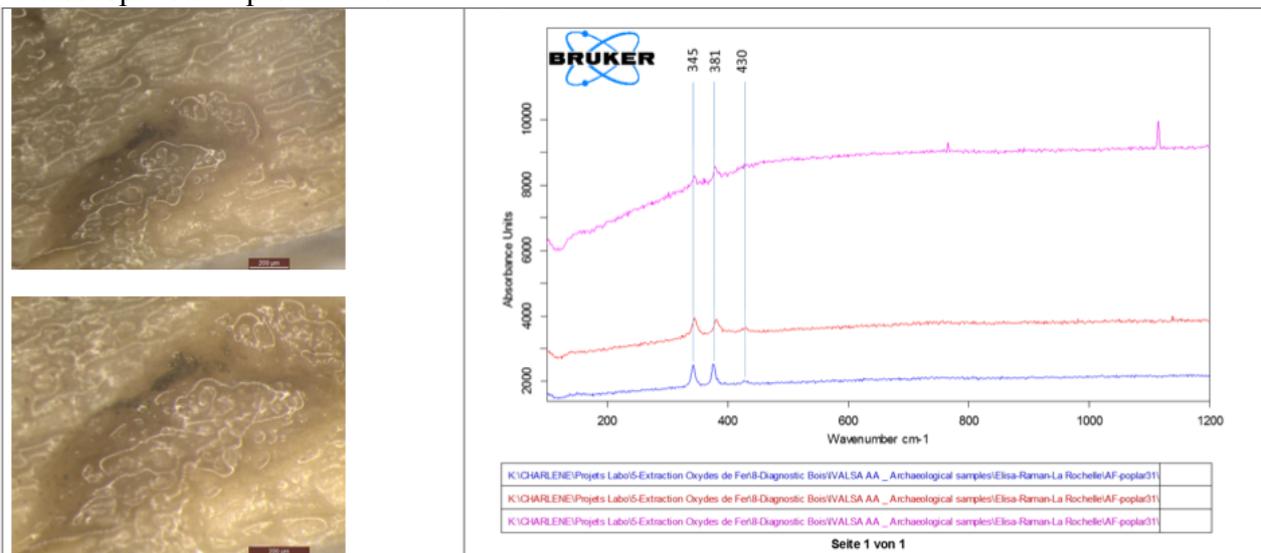
Analisi XRD (LaSie)



L'analisi diffrattometrica non ha permesso di identificare la presenza di cellulosa, cristallina o amorfa, sottolineando il cattivo stato di conservazione del materiale. La presenza del picco a 52° in 2theta è relativo alla pirite mentre quello a 76,5° in 2theta è relativo al portacampione.

Analisi spettroscopica RAMAN

Microscopia ottica preliminare



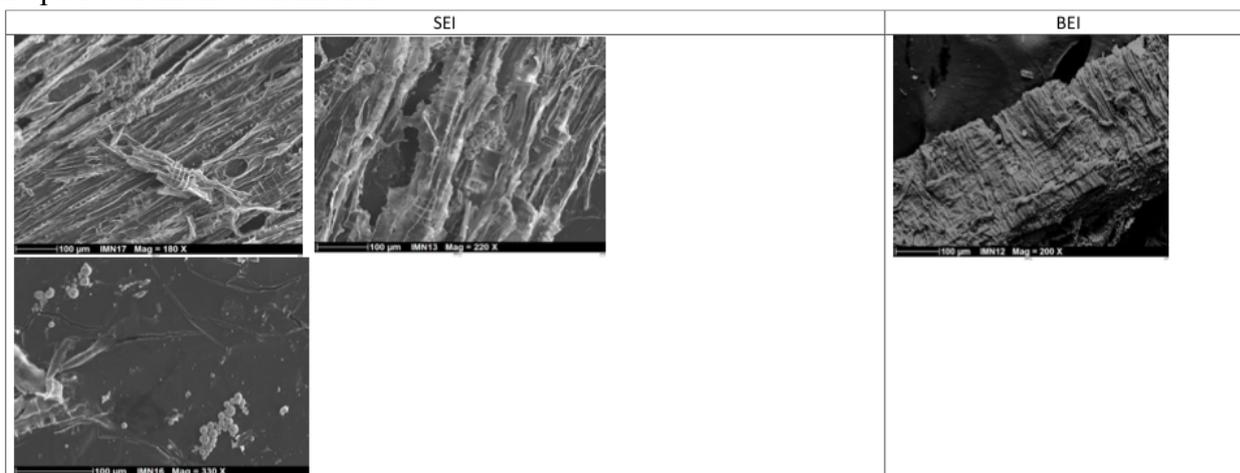
A sinistra, le immagini effettuate al microscopio ottico dove sono visibili zone scure probabilmente riconducibili a composti ferrosi, a destra tre spettri Raman effettuati sulla superficie del campione; i picchi a 345, 381 e 430 cm⁻¹ sono caratteristici della pirite⁸

Analisi al SEM-EDS

Pre-estrazione con EDTA

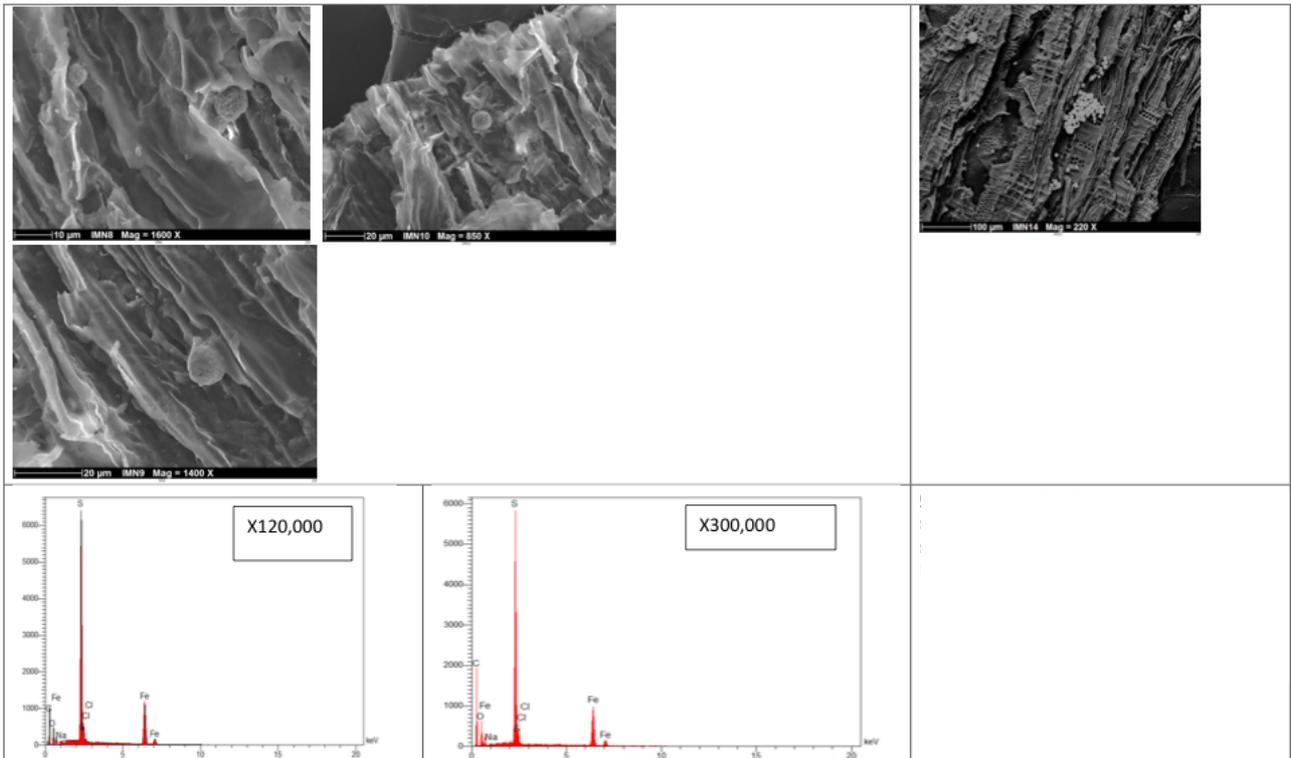
I composti ferrosi sono stati trovati in aree isolate. Gli spettri e la forma dei composti confermano la presenza di solfuro di ferro.

Dopo l'estrazione con EDTA

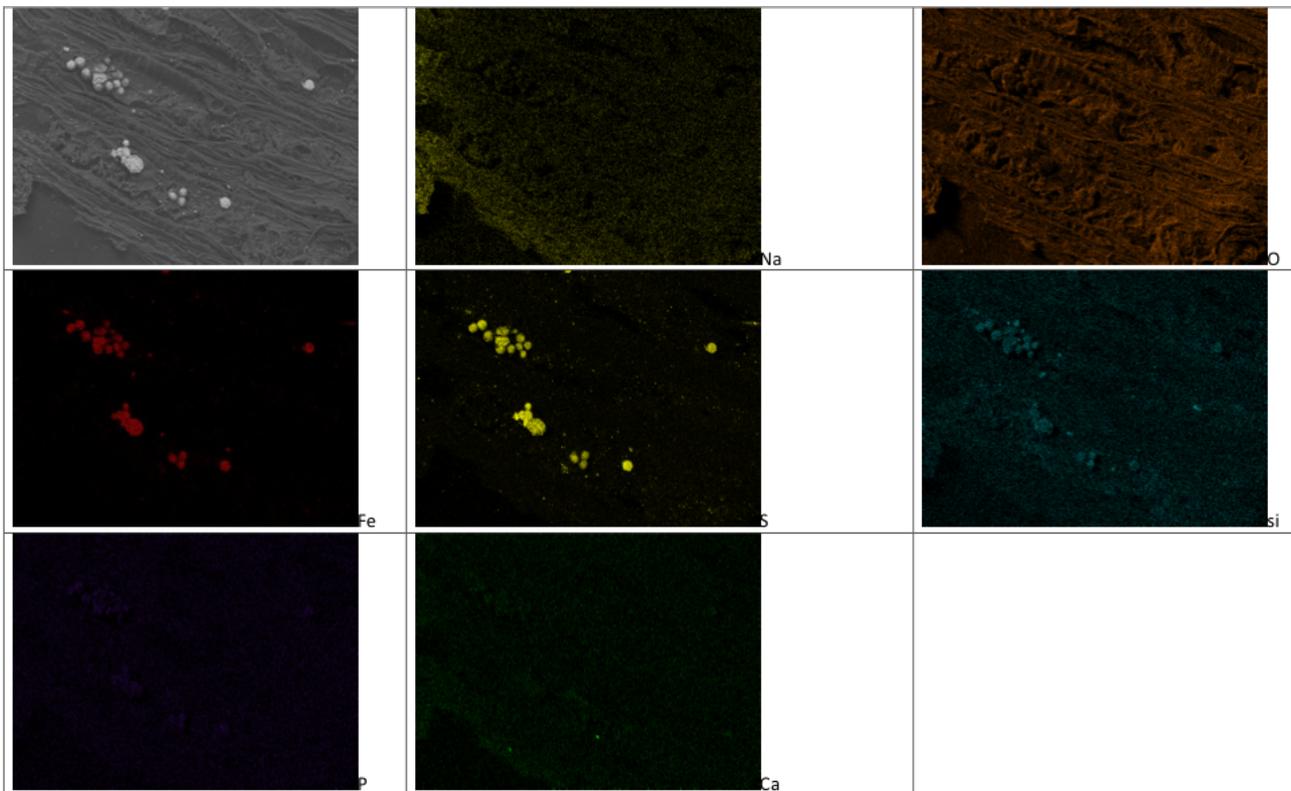


⁸

Martine Mullet et al. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71 (2007) 3257–3271

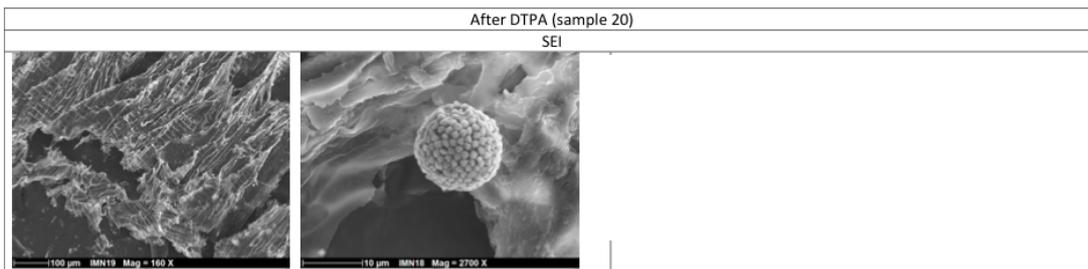
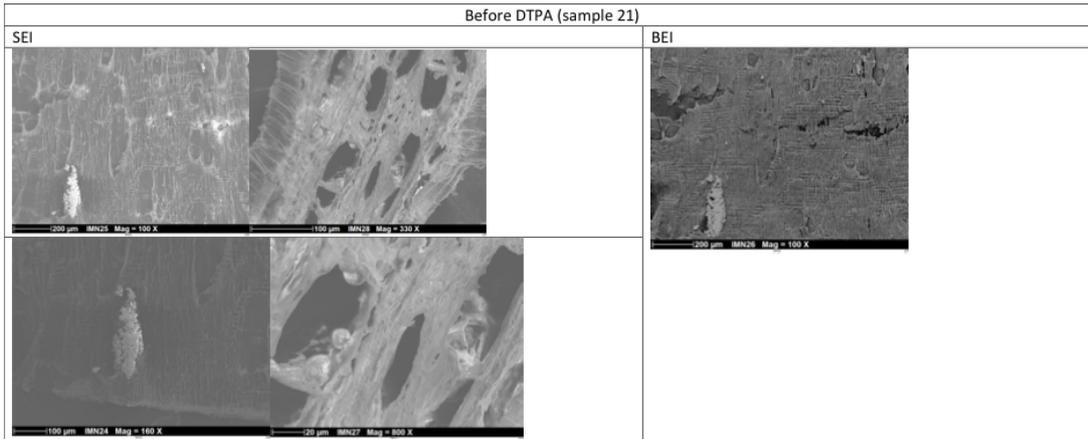


In piccole aree localizzate è stata rilevata la presenza di solfuro di ferro. Gli spettri relativi all'analisi elementare confermano la presenza di ferro e zolfo. Si è evinto che, dopo l'estrazione con EDTA, sono ancora presenti composti ferrosi all'interno della parete cellulare.



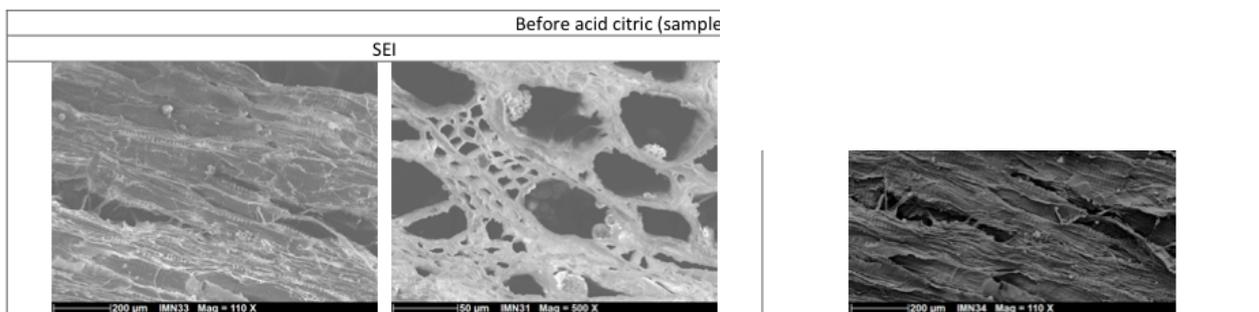
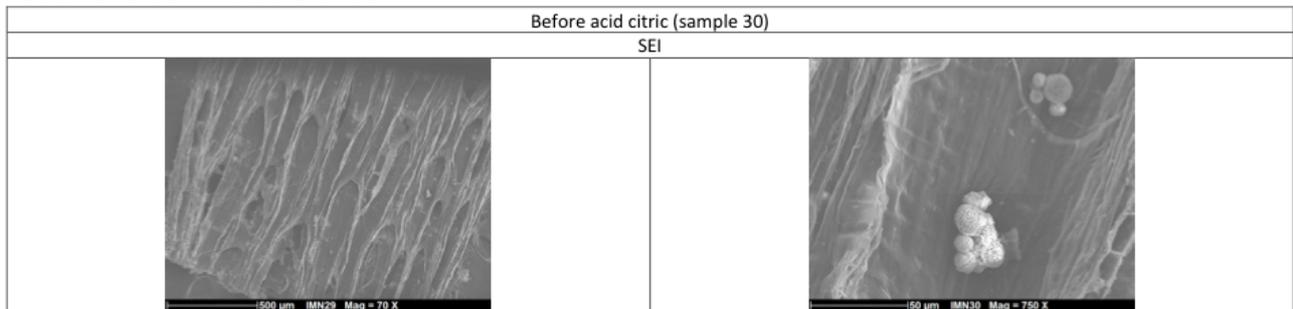
La mappatura ha permesso di mostrare la distribuzione degli elementi nella sezione superficiale del campione. La presenza di ferro (rosso) è chiaramente associata agli elementi di zolfo (giallo)

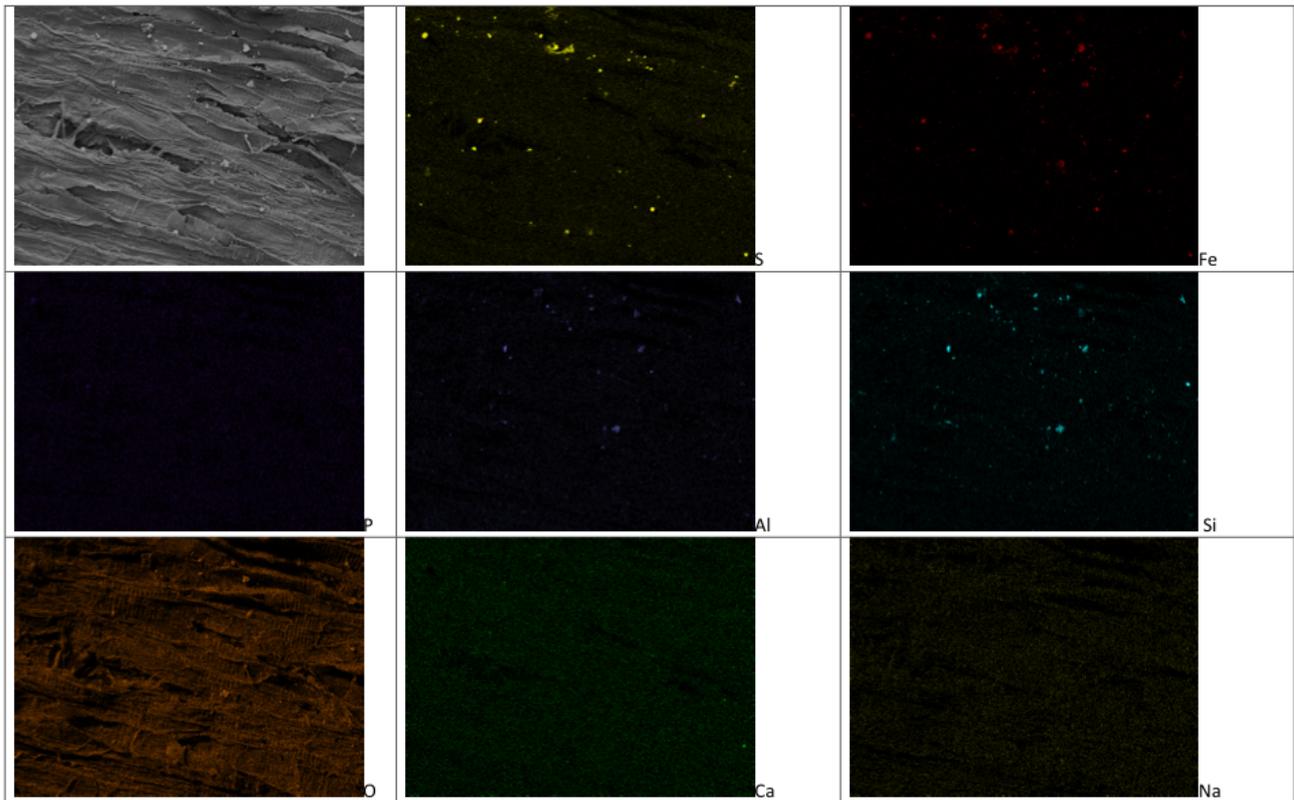
Estrazione con DTPA



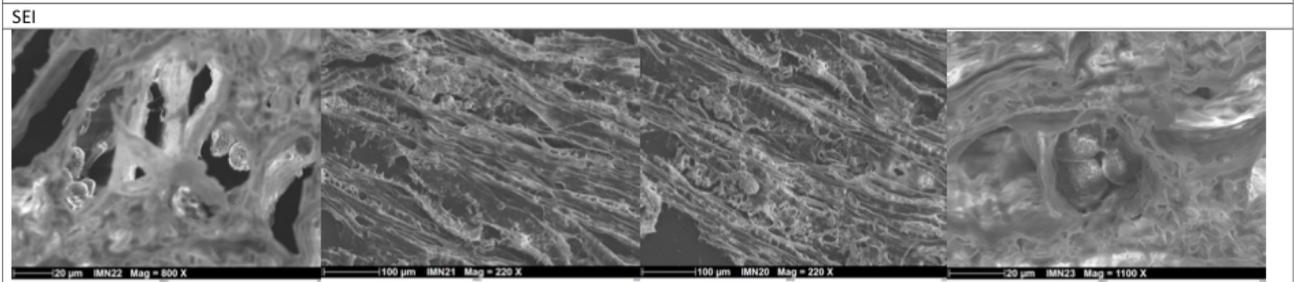
In alto a sinistra le immagini SEI realizzate al SEM, mentre a destra le immagini Bei dei campioni prima dell'estrazione; in basso, le immagini SEM dopo l'estrazione con DTPA. La presenza di solfuri di ferro è riscontrabile anche dopo il trattamento di estrazione evidenziando la non totale rimozione della pirite.

Estrazione con Acido Citrico





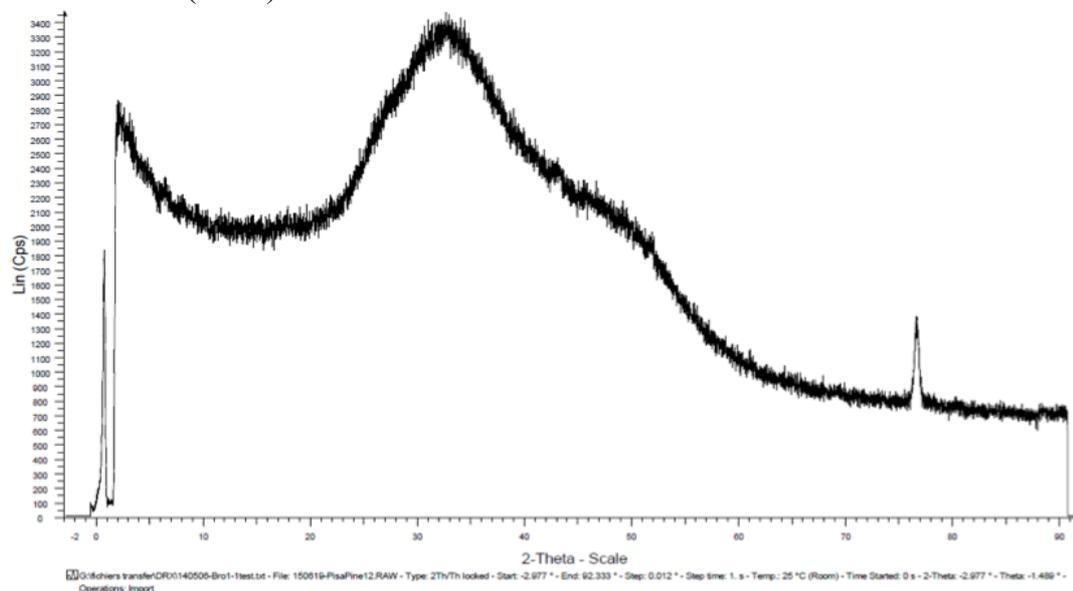
30- after citric acid



L'estrazione con acido citrico non ha consentito la totale estrazione dei solfuri di ferro. Dopo l'estrazione, i campioni 10, 20 e 31 presentano, all'interno del lumen cellulare, cristalli di pirite.

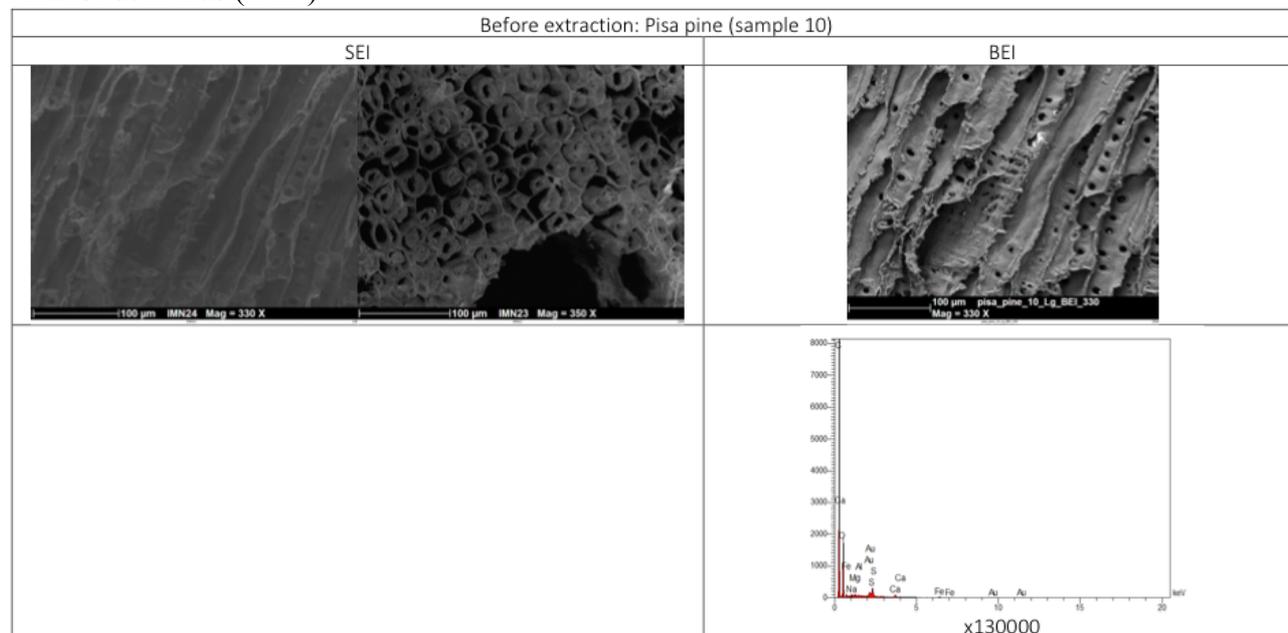
Pino (Pisa)

Analisi XRD (Lasie)



Sono stati riscontrati solo i picchi relativi alla cellulosa. Non è stata rilevata la presenza relativa a composti ferrosi.

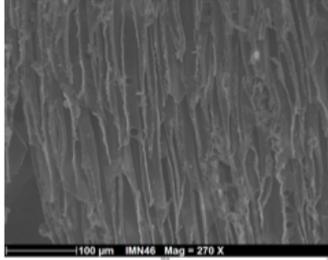
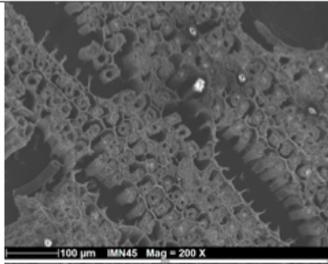
Analisi Sem-Eds (IMN)



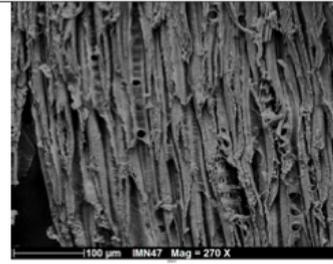
L'analisi al SEM ha permesso di confermare la mancata presenza di composti ferrosi (come per esempio solfato di ferro). La presenza di ferro, come si evince dall'analisi elementare spettroscopica, è veramente bassa ed è stata riscontrata su tutto il campione e non in aree localizzate.

After - Pisa pine (sample 14)

SEI



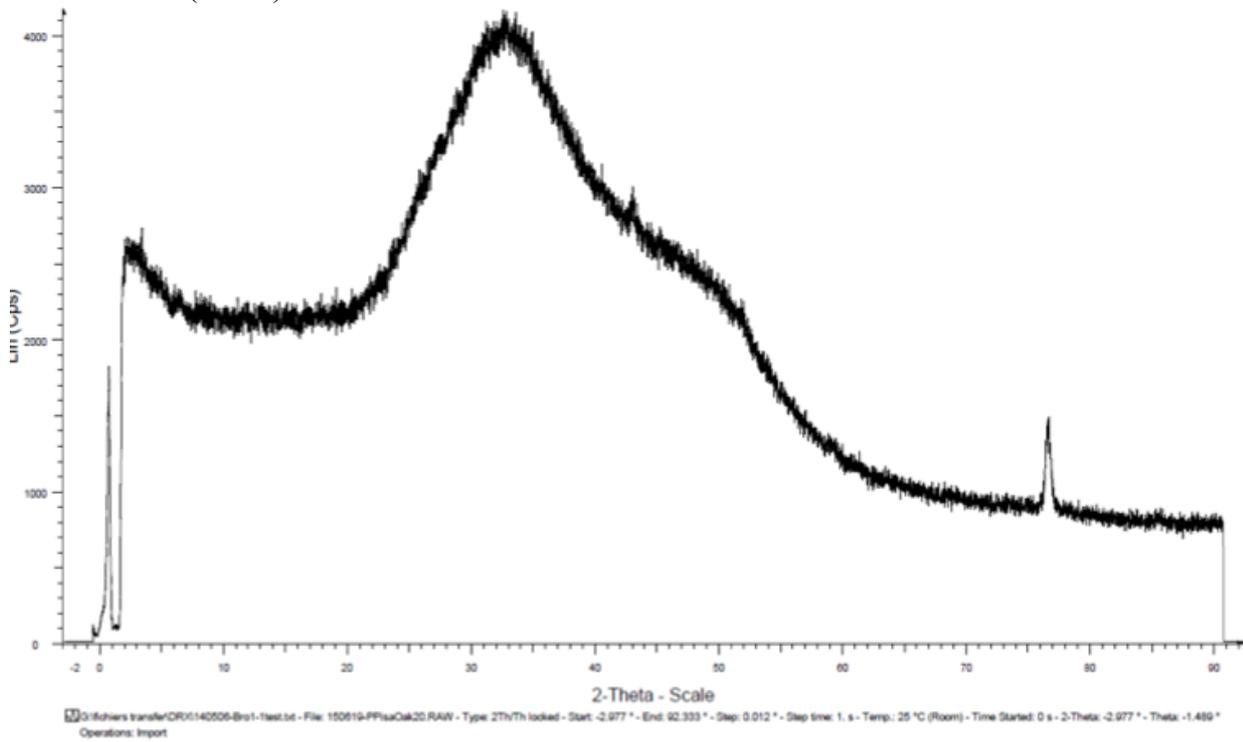
BEI



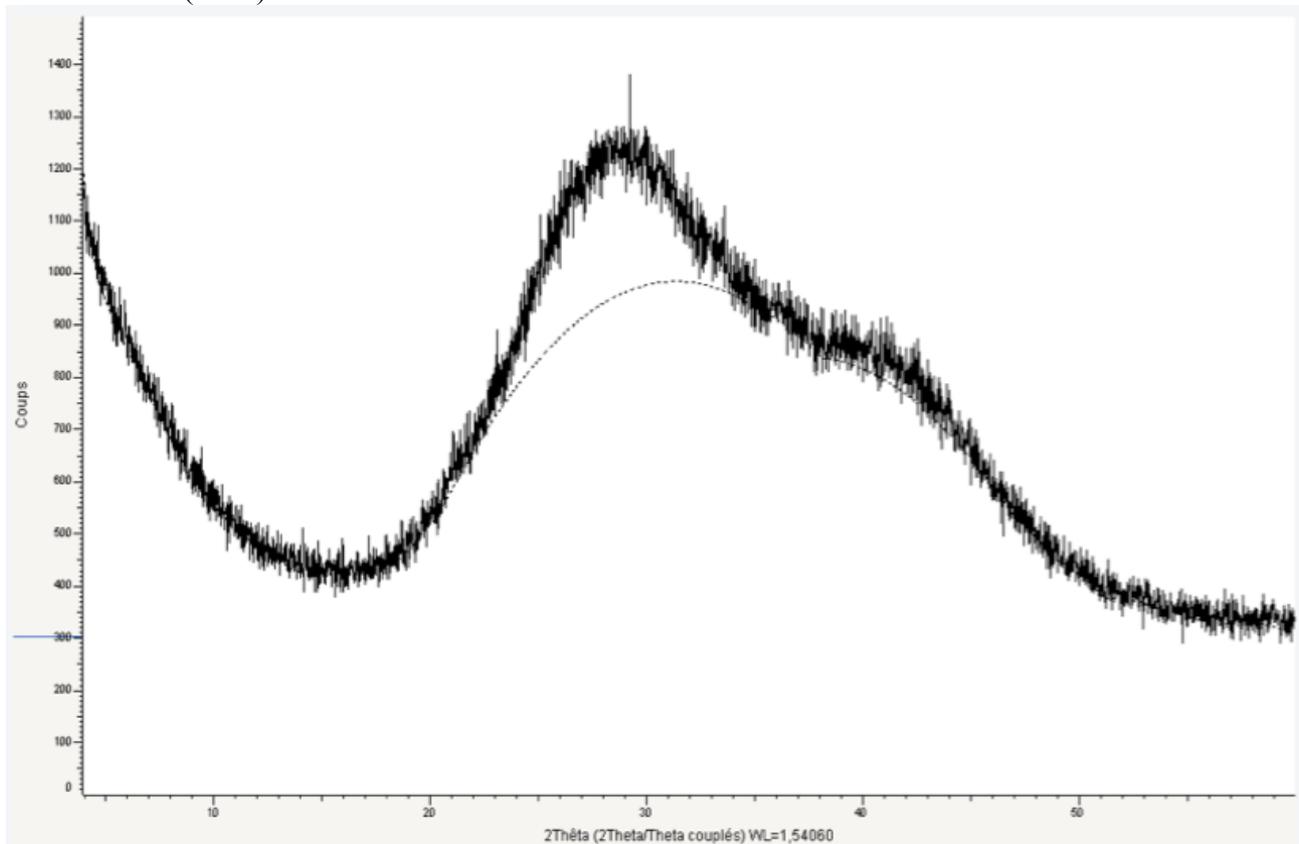
Non è stata riscontrata la presenza di composti ferrosi. La presenza di piccole particelle bianche, visibili dopo l'estrazione, all'interno o sulla superficie della parete cellulare sono relative a concrezioni calcinose.

Pisa Quercia

Analisi XRD (LaSie)



Analisi XRD (IMN)



Nei grafici vengono presentati due diffrattogrammi effettuati al Lasie e all'IMN su uno stesso campione di Quercia proveniente da Pisa. Non è stata riscontrata la presenza di composti ferrosi ma

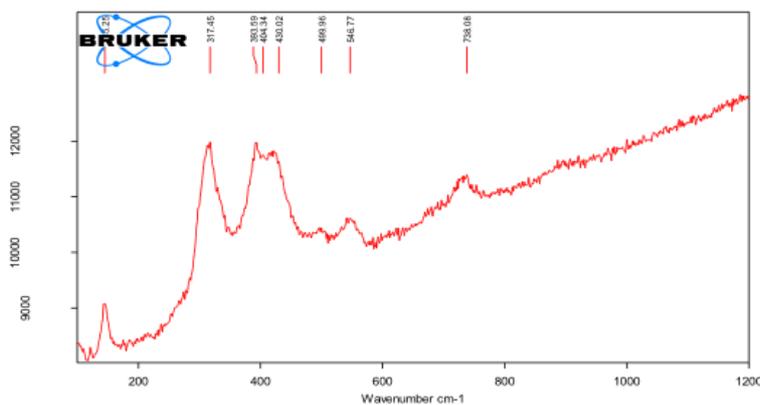
informazioni relative allo stato di conservazione del materiale, fortemente degradato, per la mancanza persino della cellulosa amorfa.

Analisi spettroscopiche Raman

Indagine con microscopia ottica preliminare



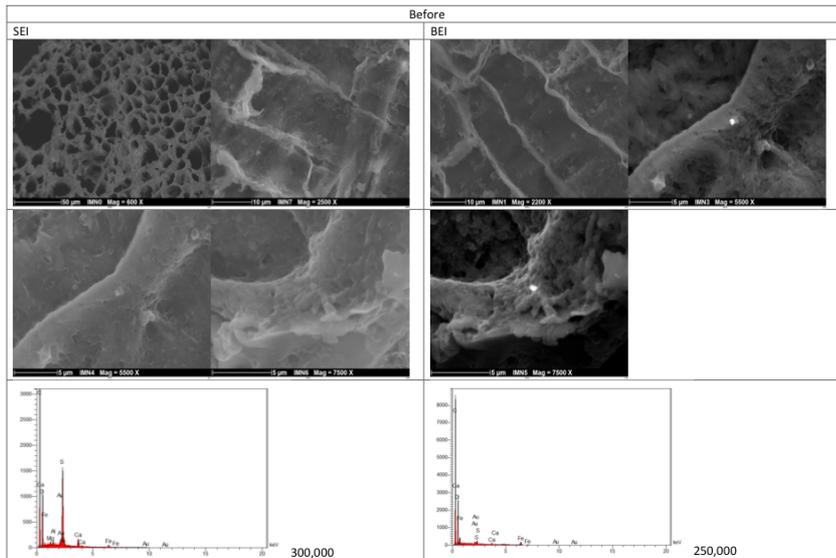
Dalle analisi al microscopio ottico, preliminare per l'investigazione allo spettrometro Raman, si sono notate delle zone che appaiono molto più chiare e tendenti all'arancio. Nonostante queste zone potrebbero far pensare presenza di ferro, l'analisi con il micro-Raman non ha riscontrato alcun composto ferroso.



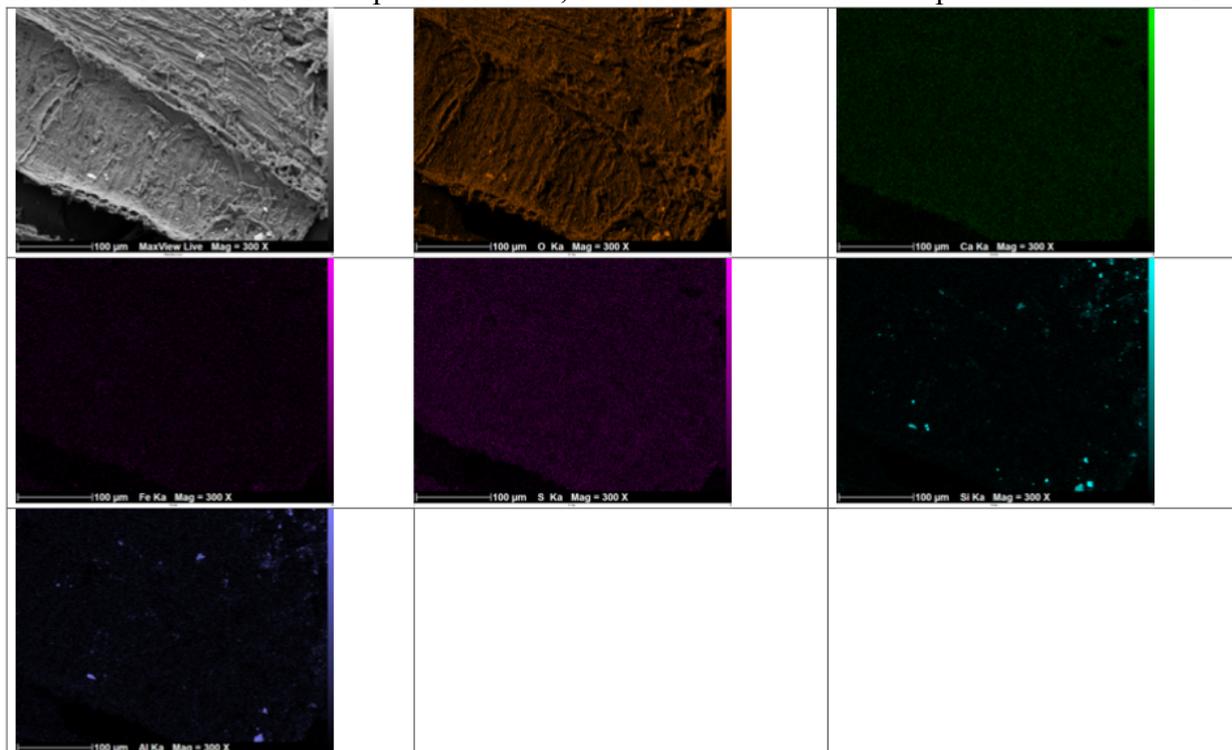
Effettuando l'analisi spettroscopica Raman su un campione di quercia proveniente da Pisa, e in particolare su una piccola area scura riscontrata in superficie, si sono notati dei picchi caratteristici e riconducibili alla presenza di Akaganeite (cloruro ferrico β -FeOOH)⁹

⁹ Ludovic Bellot-Gurlet, Delphine Neff, Solenn Réguer, Judith Monnier, Mandana Saheb and Philippe Dillmann, *Journal of Nano Research* (2009), Vol. 8, pp 147-156

Analisi SEM-EDS

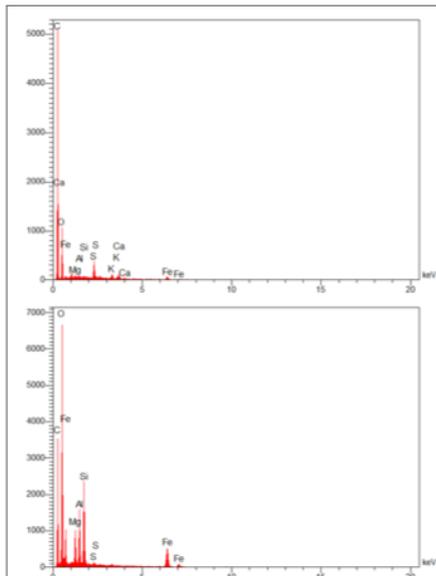
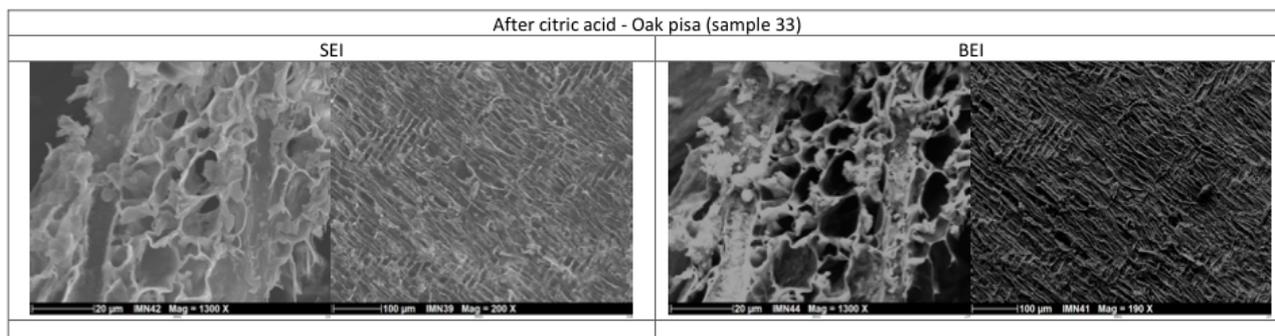
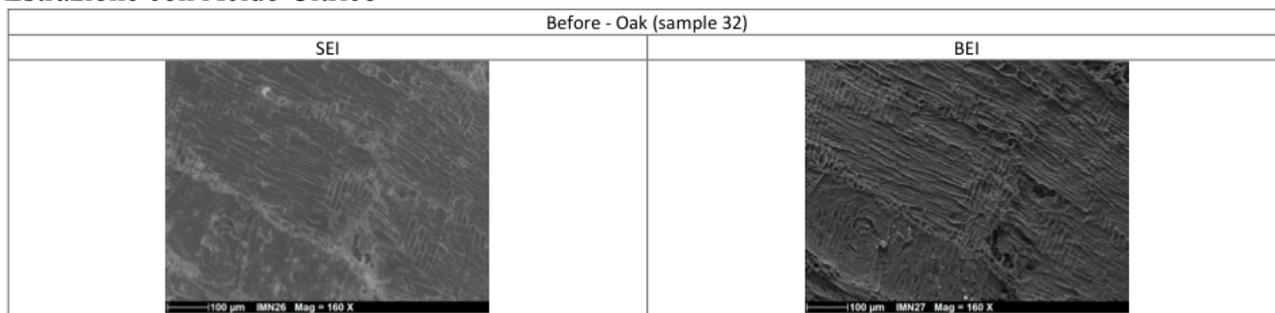


Come evinto dall'analisi elementare, la presenza di ferro rilevata nel campione sembra essere concentrata all'interno delle pareti cellulari, e non sono state localizzate particelle in zone distinte.

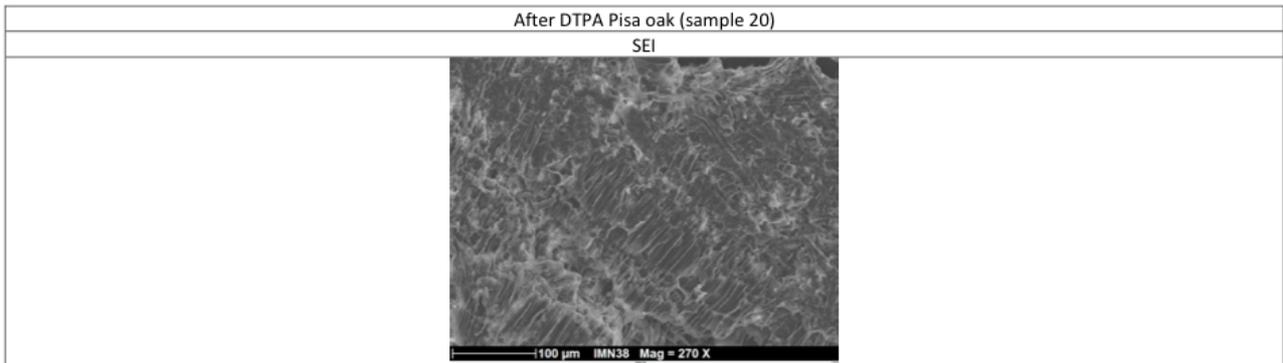
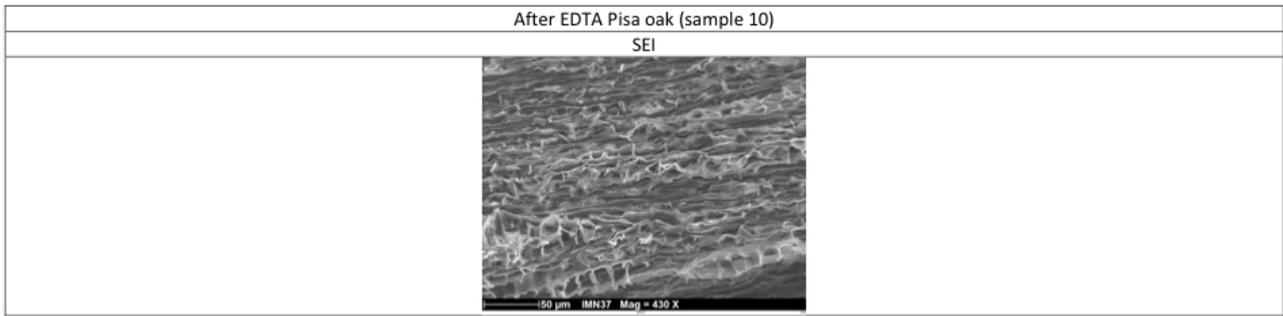


Dalla mappatura degli elementi non vengono riscontrati elementi di ferro e zolfo. Si sono notate particelle di silicio e alluminio relative a composti inorganici riconducibili all'ambiente di giacitura.

Estrazione con Acido Citrico



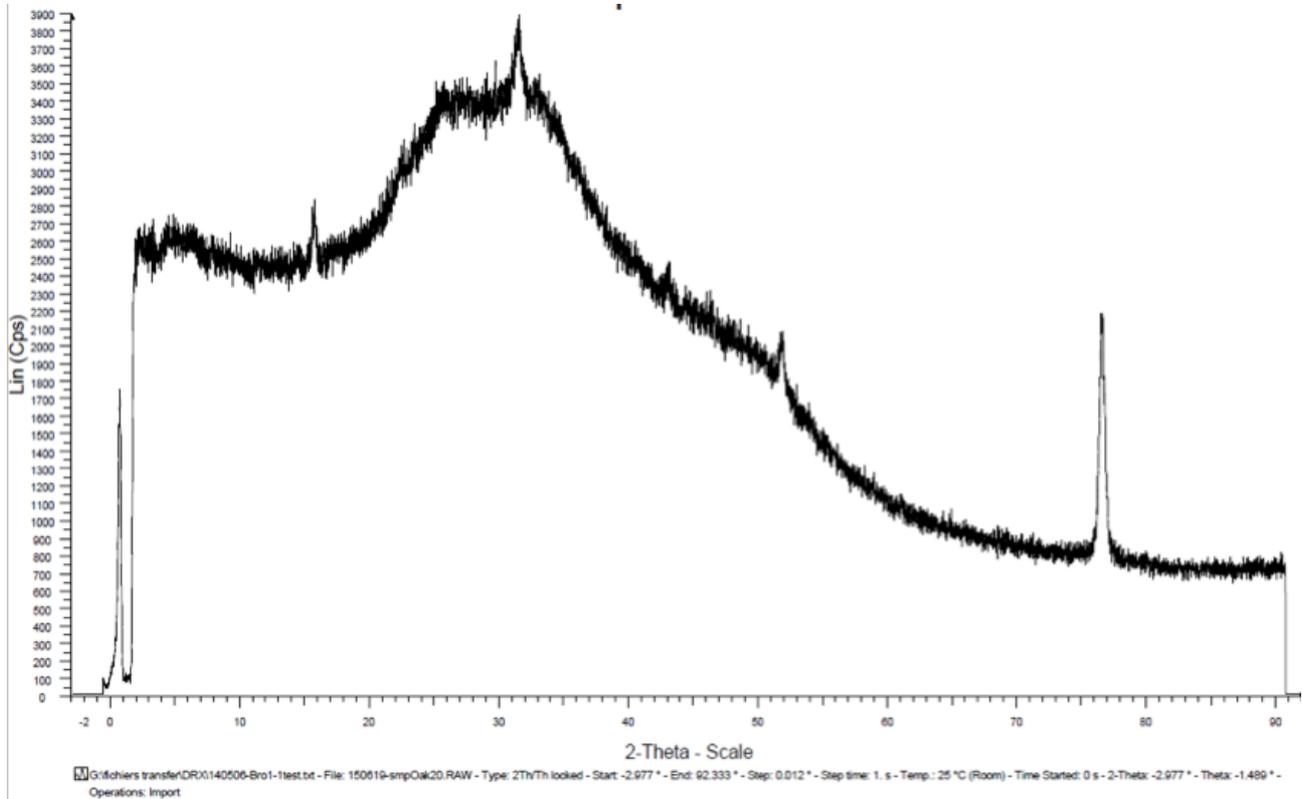
La forma rotonda delle particelle riscontrate, prima e dopo l'estrazione, per i campioni di quercia provenienti da Pisa (vedi figura sopra) è simile a quella dei solfuri di ferro. Tuttavia, aumentando l'ingrandimento e la risoluzione dell'immagine, si è potuto verificare che tale somiglianza è del tutto casuale. L'analisi spettroscopica elementare ha infatti confermato la non presenza di composti ferrosi. Elementi in ferro e zolfo, solo in piccole quantità, sono stati rilevati tramite l'analisi elementare ma riconducibili alla migrazione di elementi presenti nel suolo di giacitura.



Non è stata rilevata la presenza di composti ferrosi, anche prima dell'estrazione con EDTA o DTPA

Quercia (Santa Maria in Padovetere)

Analisi SEM-EDS



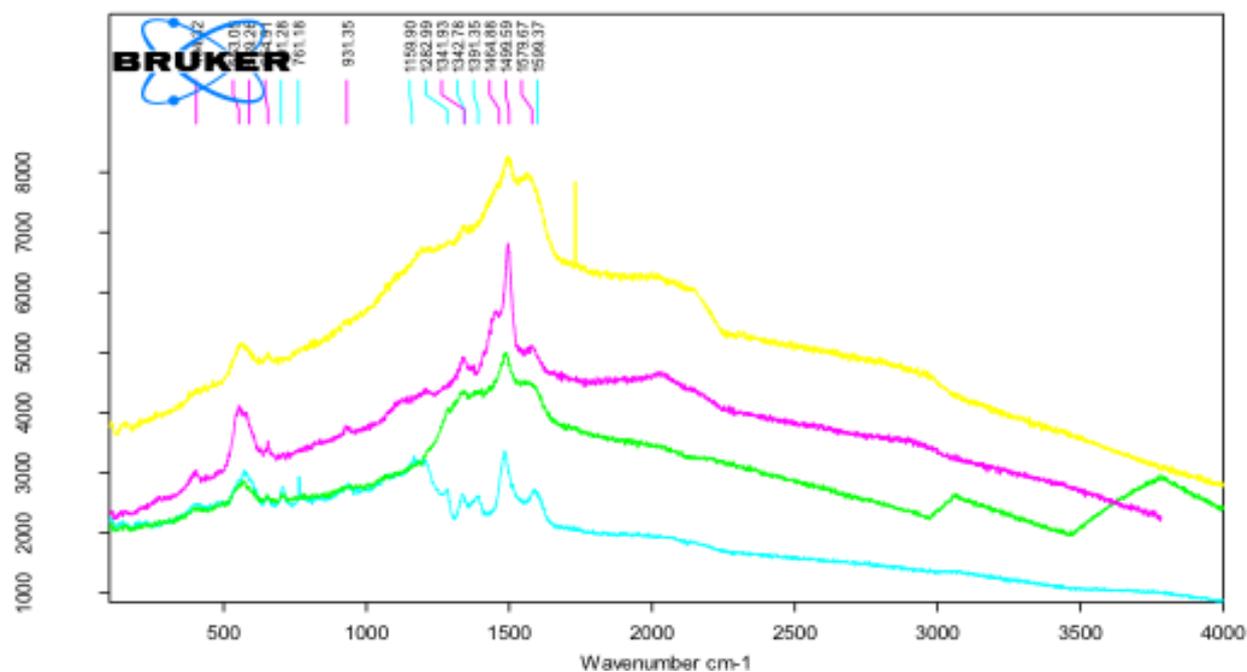
Il diffrattogramma effettuato sul campione di Quercia proveniente da Santa Maria in Padovetere non presentava nessun picco riconducibile a complessi ferrosi

Analisi spettroscopiche Raman

Indagine con microscopia ottica preliminare

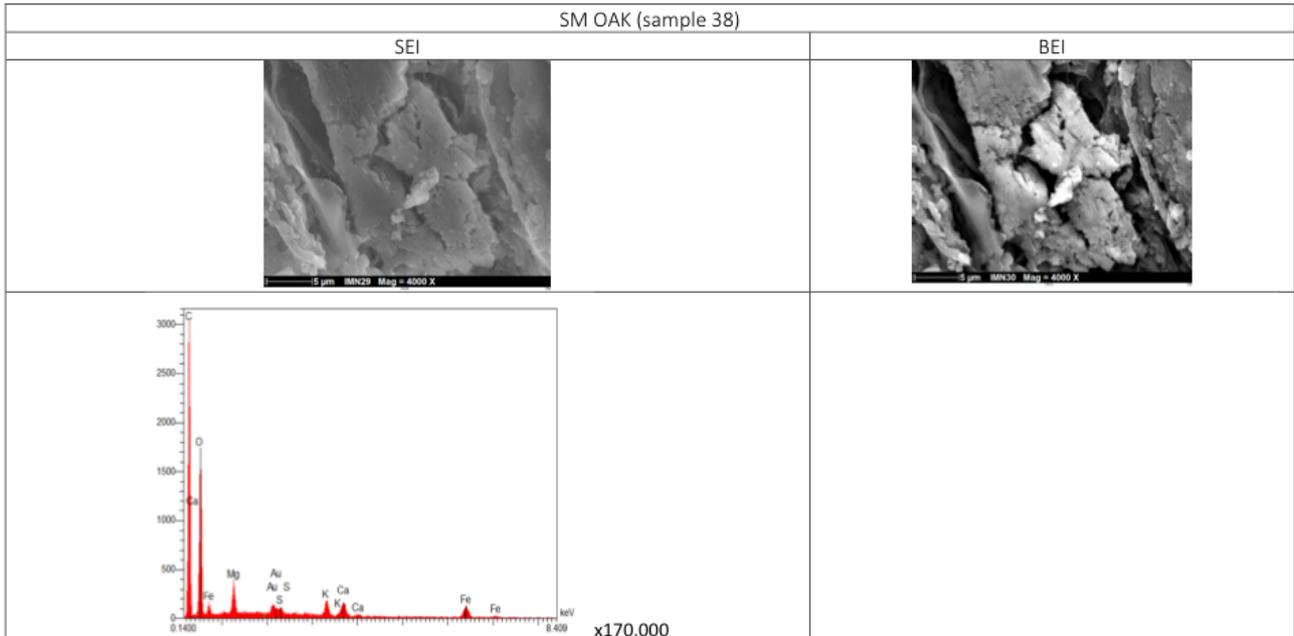


Le immagini preliminari alla spettroscopia Raman sono state effettuate con il microscopio ottico sulla superficie dei campioni di Santa Maria in Padovetere. Il campione appariva troppo scuro per permettere di identificare la presenza di solfuri di ferro (normalmente neri) impedendo così la possibile identificazione.

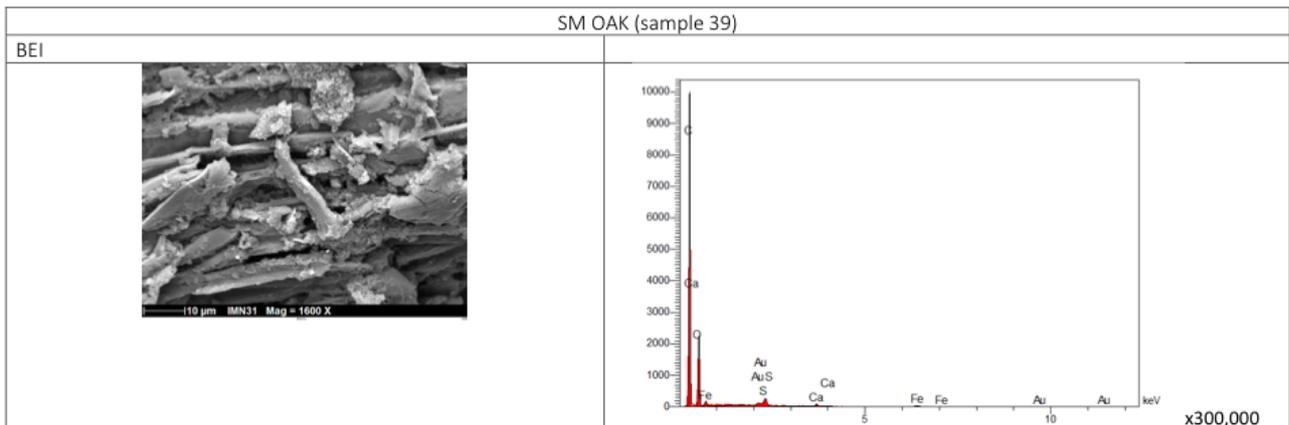


I picchi riscontrati in quattro ripetizioni di spettri Raman non hanno permesso di identificare la presenza di particolari composti, tantomeno composti ferrosi. Si sospetta una contaminazione della soluzione biocida utilizzata per la conservazione.

Analisi Sem-EDS



Piccole quantità di zolfo e ferro sono state rilevate nel campione analizzato ma non in specifiche aree.



Inoltre si sono notate al SEM e identificate tramite l'analisi elementare particelle di silicio, calcio e alluminio, relative a composti inorganici riconducibili all'ambiente di giacitura.

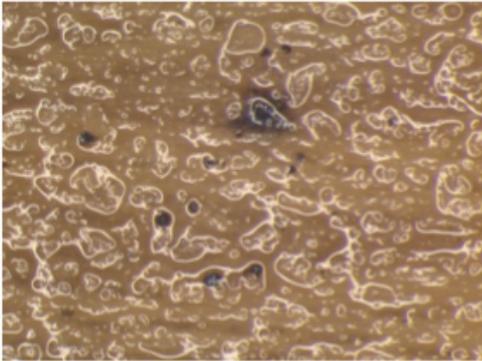
Frassino (Pisa)

Analisi XRD (LaSie)

Non è stata effettuata l'analisi XRD su questi campioni poiché in seguito alla spettroscopia Raman o all'analisi SEM-EDS non è stata riscontrata la presenza di composti ferrosi.

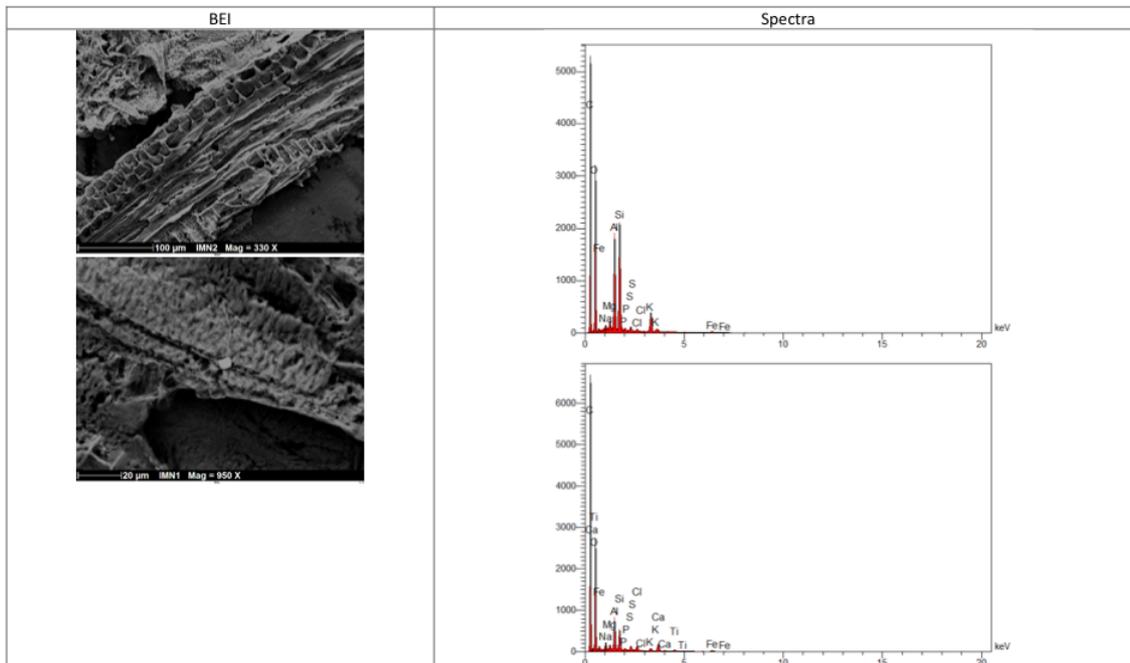
Analisi spettroscopiche Raman

Indagine con microscopia ottica preliminare



A seguito dell'identificazione preliminare con microscopia ottica di piccole particelle nerastre che ricoprivano la superficie del campione, non è estato identificato nessun picco relativo a composti ferrosi attraverso la spettroscopia Raman

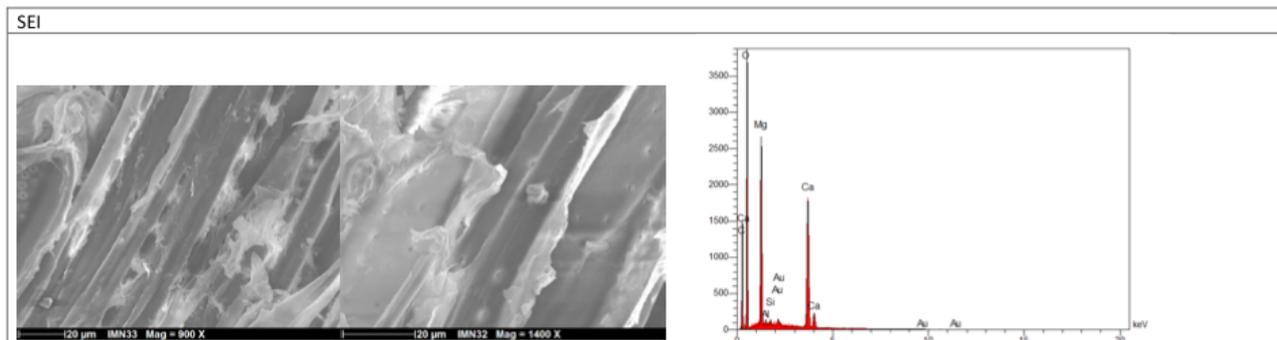
Analisi SEM-EDS



Di seguito verranno riportate le schede relative dei campioni in cui non sono stati riscontrati composti ferrosi o composti inorganici di particolare interesse

Ontano (Venezia)

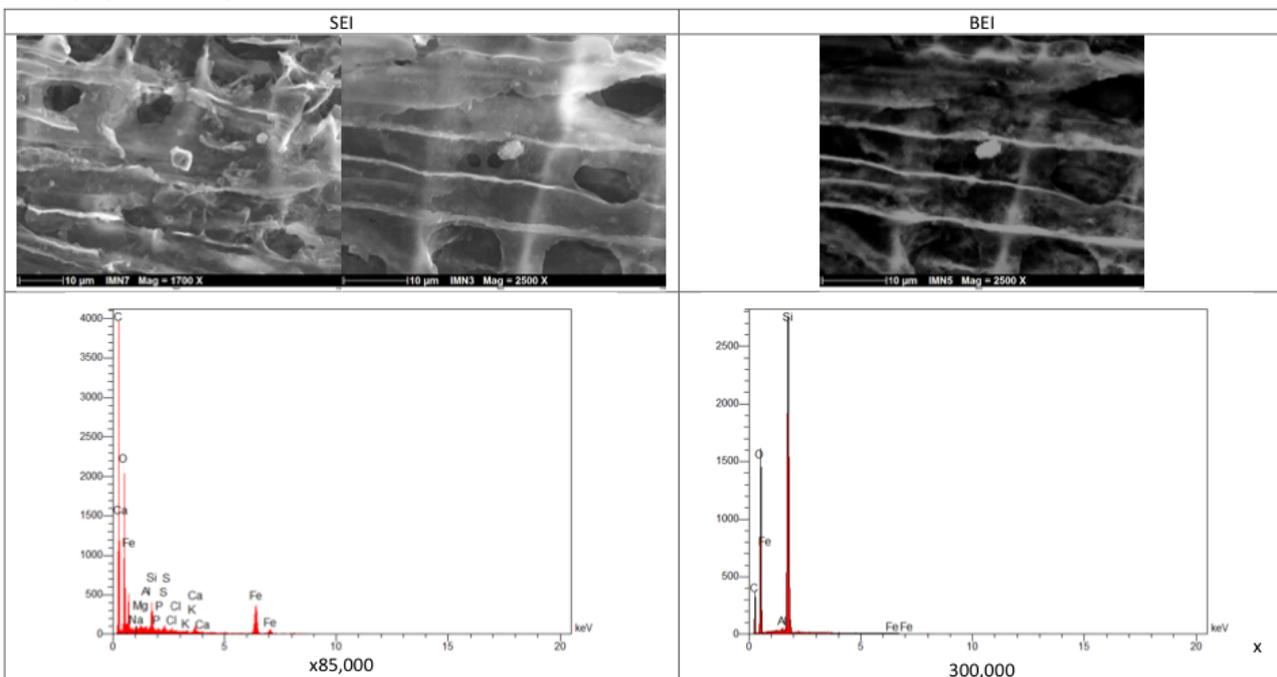
Analisi SEM-EDS



Non è stata riscontrata la presenza di composti ferrosi. La presenza di piccole particelle bianche, all'interno o sulla superficie della parete cellulare, è relativa a concrezioni contenenti calcio e magnesio.

Olmo (Pisa)

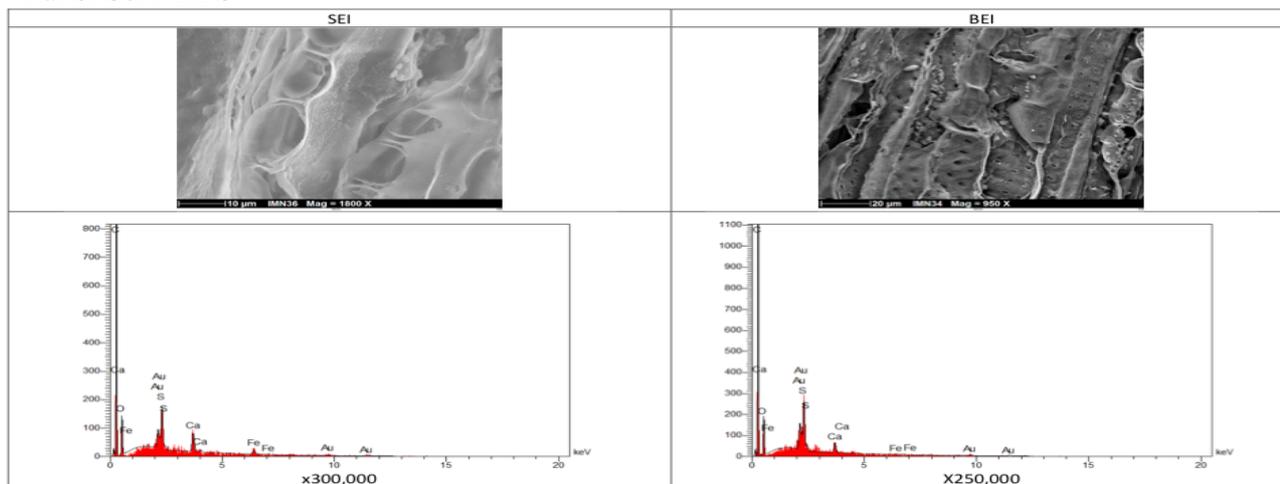
Analisi SEM-EDS



Non è stata riscontrata la presenza di particelle di composti ferrosi ma sono state riscontrate piccole quantità di zolfo e ferro (anche se non in specifiche aree). La presenza di piccole particelle bianche (immagine BEI a destra) all'interno della parete cellulare è relativa a concrezioni contenenti silicio.

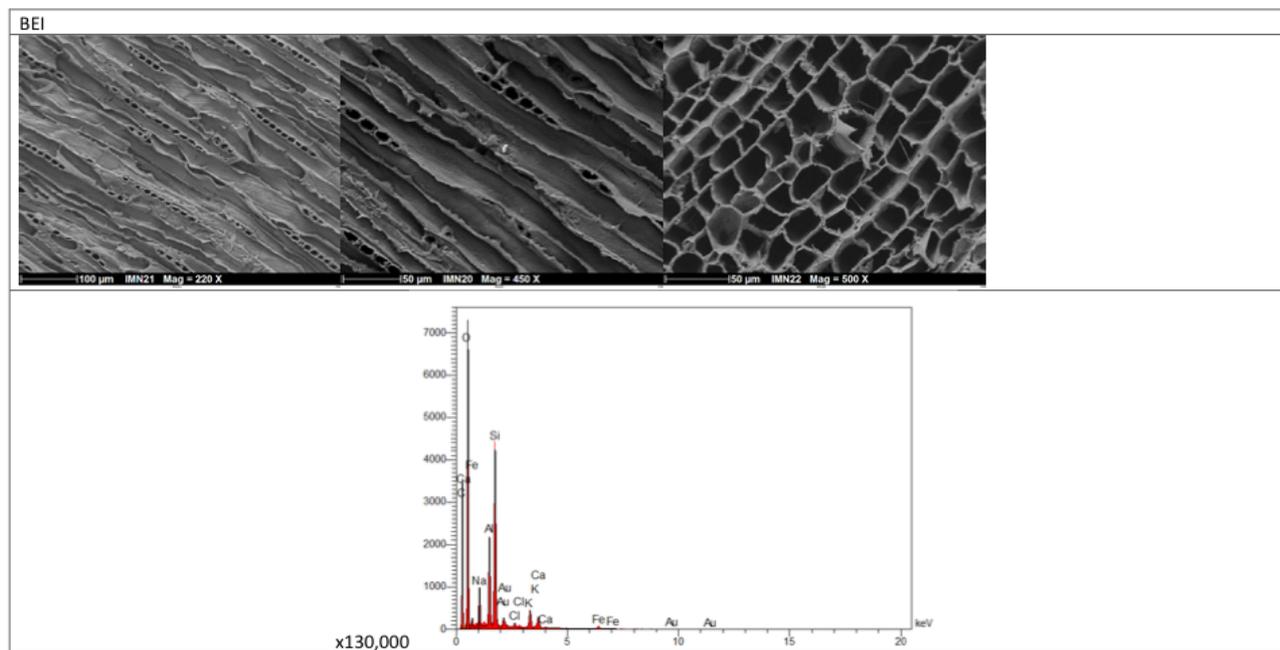
Quercia (Alba Fucens)

Analisi Sem-EDS



Nel campione analizzato sono state rilevate piccolissime quantità di zolfo e ferro, anche se tali quantità non erano presenti in aree specifiche. La presenza dei picchi dell'oro (Au) è dovuta alla metallizzazione per la preparazione dei campioni (necessaria per a loro analisi). Non è stata registrata nessuna presenza di ferro.

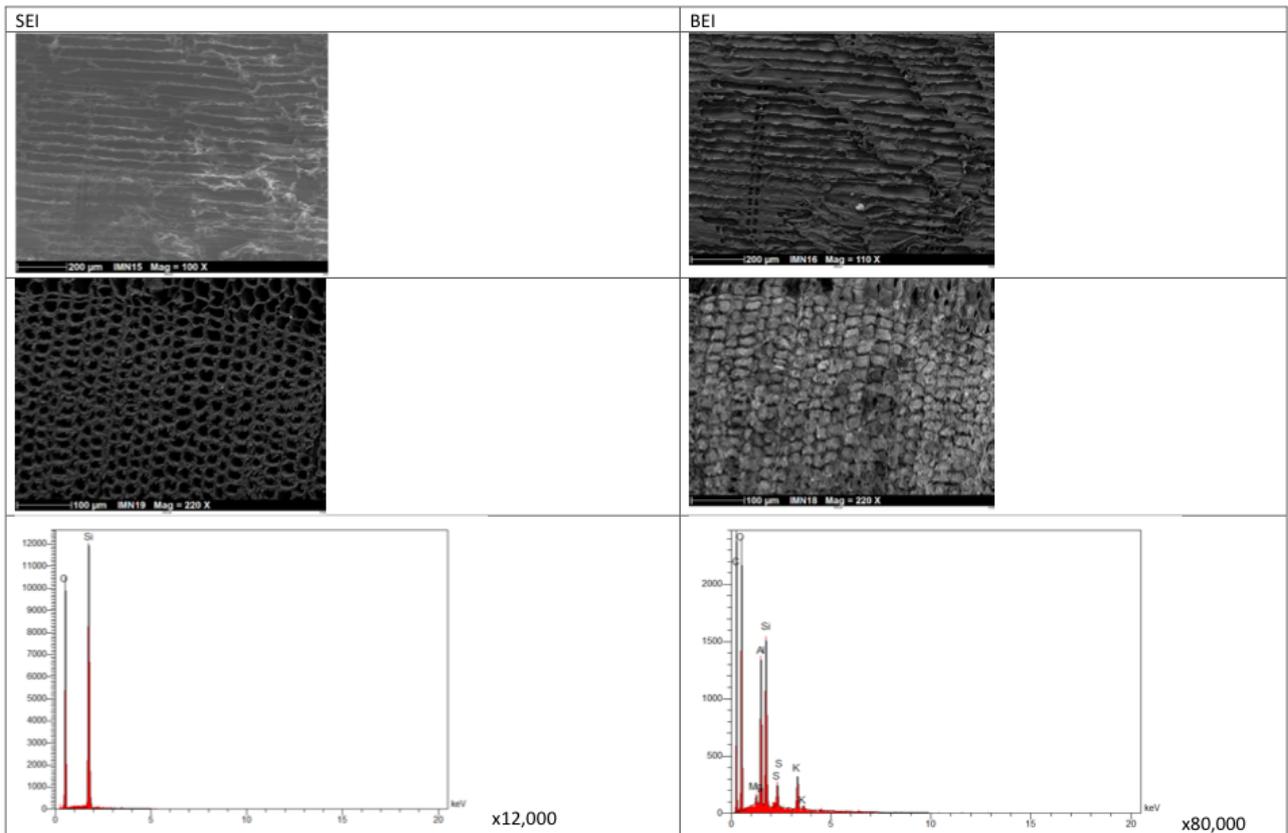
Analisi SEM-EDS



Non è stata riscontrata la presenza di particelle di composti ferrosi, ma sono state rilevate piccole quantità di ferro (seppure non in aree specifiche). La presenza di piccole particelle bianche all'interno della parete cellulare è relativa a composti inorganici riconducibili all'ambiente di giacitura e in particolare a silicio, calcio, sodio ed alluminio.

Pino silvestre (Venezia)

Analisi SEM-EDS



Si sono notate particelle di silicio e alluminio relative a composti inorganici riconducibili all'ambiente di giacitura

Analisi diagnostiche sulla presenza dei composti ferrosi per ogni singola tipologia di campioni

		Estrazione	Volum e campione (g)	Volume soluzione (ml)	Media Valori Ferro misurato con AAS	(Fe) misurato in ml/l	Peso del ferro estratto in soluzione (mg)	% ferro in relazione alla massa anidra	Lignina (FT-IR) post estrazione	Olocellulosa(FT-IR) post estrazione	Analisi Sem prima dell'estrazione	Analisi Sem post estrazione	Spettroscopia Raman	Diffrazione a Raggi X
PISA Quercia	10	EDTA	0,42	20,92	324,00	18,57	0,39	0,79	57,97	31,22	x	x		
	11		0,34	16,89	237,80	13,63	0,23	0,55	64,21	24,16	x	x		
	12		0,30	14,86	56,20	3,22	0,24	0,64	65,64	21,98		x		
	13		0,39	19,35	56,20	3,22	0,62	1,19	62,04	26,52		x		
	14		0,31	15,50	319,60	18,32	0,28	0,72	61,57	27,08		x		
	20	DTPA	0,35	17,55	320,60	18,38	0,32	0,66	64,39	23,92	x	x	x	x
	21		0,23	11,59	46,20	2,65	0,31	0,94	64,73	22,57				
	22		0,37	18,48	314,60	18,03	0,33	0,70	63,53	23,95	x			
	23		0,24	11,77	271,80	15,58	0,18	0,63	62,36	25,60				
	24		0,30	14,89	247,20	14,17	0,21	0,54	63,02	24,97				
	30	A.citr	0,22	10,81	362,40	20,77	0,22	0,76	53,38	35,89	x	x		
	31		0,30	14,98	331,00	18,97	0,28	0,75	67,91	19,14				
	32		0,33	16,72	259,00	14,85	0,25	0,53	61,53	26,30	x			
	33		0,31	15,52	50,60	2,90	0,45	1,13	63,94	23,62				
34	0,37		18,48	368,40	21,12	0,39	0,73	63,57	25,37					
Pisa Pino	10	EDTA	0,39	19,48	212,60	12,19	0,24	0,35	35,49	38,31	x			
	11		0,38	19,11	193,00	11,06	0,21	0,36	30,99	42,67				
	12		0,33	16,64	224,00	12,84	0,21	0,38	33,50	37,20			x	x
	13		0,37	18,36	219,40	12,58	0,23	0,38	29,39	44,15	x			
	14		0,40	19,84	248,00	14,22	0,28	0,44	42,01	39,44		x		
	20	DTPA	0,34	17,18	259,40	14,87	0,26	0,47	31,67	40,67				
	21		0,45	22,52	166,60	9,55	0,22	0,28	30,93	42,58	x			
	22		0,43	21,51	179,80	10,31	0,22	0,32	30,37	45,62				
	23		0,34	16,85	274,00	15,71	0,26	0,47	30,82	42,08				
	24		0,31	15,37	256,40	14,70	0,23	0,41	34,82	39,95	x			
	30	A.citr	0,43	21,50					49,99	33,34				
	31		0,31	15,29					42,51	36,19				
	32		0,44	22,18					34,92	37,85	x	x		
	33		0,34	17,14					28,52	46,23				
34	0,31		15,61					38,49	41,02	x				
AlbaFucens Quercia	10	EDTA	0,38	19,12	59,40	3,40	0,07	0,12	59,00	29,95	x			
	11		0,36	18,07	38,20	2,19	0,04	0,08	58,58	30,95				

	12		0,37	18,61	45,20	2,59	0,05	0,10	61,97	27,55				
	13		0,45	22,49	46,40	2,66	0,06	0,10	59,95	29,62	x			
	20	DTPA	0,39	19,73	87,60	5,02	0,10	0,20	54,67	35,13	x			
	21		0,38	18,79	29,20	1,67	0,03	0,06	60,80	28,54				
	22		0,26	12,85	57,00	3,27	0,04	0,12	58,90	30,70	x			
	23		0,36	18,04	30,20	1,73	0,03	0,06	60,64	28,52				
	30		0,38	19,24	57,20	3,28	0,06	0,12	59,47	30,13	x			
	31	A.citr	0,34	16,96	36,40	2,09	0,04	0,08	60,35	28,95				
	32		0,38	18,99	22,00	1,26	0,02	0,05	60,36	28,74	x			
	33		0,38	18,88	37,00	2,12	0,04	0,08	61,32	28,30				
	10		EDTA	0,40	19,88	40,00	2,29	0,05	0,05	34,39	58,31			
	11	0,42		21,18	14,20	0,81	0,02	0,02	33,46	59,42				
	12	0,36		18,11	18,60	1,07	0,02	0,02	33,67	59,11	x			
	13	0,45		22,50	15,60	0,89	0,02	0,02	36,19	56,35	x			
	20	0,34		16,89	11,40	0,65	0,01	0,01	34,65	57,88	x			
	21	DTPA	0,42	20,96	9,80	0,56	0,01	0,01	36,91	55,18	x			
	22		0,32	16,15	35,40	2,03	0,03	0,04	35,74	56,91				
	23		0,35	17,58	10,20	0,58	0,01	0,01	38,47	53,86				
	30	A.citr	0,42	20,98	21,80	1,25	0,03	0,03	40,70	51,49				
	31		0,42	20,92	7,60	0,44	0,01	0,01	46,68	45,08				
	32		0,38	18,87	60,60	3,47	0,07	0,07	35,74	56,93	x			
	33		0,42	20,77	17,20	0,99	0,02	0,02	34,57	58,12	x			
	10		EDTA	0,43	21,38	45,60	2,61	0,06	0,05	29,91	57,51			
	11	0,38		18,78	45,00	2,58	0,05	0,04	30,33	59,62	x			
	12	0,30		14,79	23,20	1,33	0,02	0,02	29,72	59,24				
	20	DTPA	0,36	18,15	25,80	1,48	0,03	0,03	28,84	58,34	x			
	21		0,29	14,42	36,60	2,10	0,03	0,04	28,34	57,64				
	22		0,36	17,92	46,40	2,66	0,05	0,05	29,80	61,22				
	30	A.citr	0,42	20,91	21,60	1,24	0,03	0,02	27,33	60,81				
	31		0,26	12,86	31,60	1,81	0,02	0,03	27,64	59,02	x			
	32		0,46	22,90	32,80	1,88	0,04	0,03	27,02	61,54				
	10		EDTA	0,19	9,65	338,20	19,39	0,19	0,23	57,50	28,24	x		
	11	0,26		12,88	65,00	3,73	0,24	0,20	40,95	48,52				
	12	0,26		13,18	360,60	20,67	0,27	0,23	32,80	57,34				
	13	0,24		11,80	352,40	20,20	0,24	0,21	36,04	54,00	x			
	20	DTPA	0,26	13,12	102,80	5,89	0,08	0,07	56,89	30,02	x	x	x	
	21		0,29	14,39	165,20	9,47	0,14	0,12	39,08	51,81				
	22		0,27	13,49	151,40	8,68	0,12	0,10	46,74	40,90				
	23		0,27	13,63	144,20	8,27	0,11	0,09	37,06	54,11	x			
	30		0,23	11,33	96,00	5,50	0,06	0,07	36,34	54,09	x			
	31	A.citr	0,20	10,11	117,20	6,72	0,07	0,07	51,27	37,07				
	32		0,30	14,83	39,40	2,26	0,03	0,02	37,52	52,17	x			

	33		0,23	11,53	106,20	6,09	0,07	0,06	34,30	56,25				
AlbaFucens Pioppo	10	EDTA	0,19	9,30	82,00	4,70	0,04	0,25	62,51	26,91	x	x		
	11		0,23	11,26	75,40	4,32	0,05	0,23	32,37	60,54	x			
	20	DTPA	0,20	9,91	95,80	5,49	0,05	0,29	55,71	34,01	x	x		
	21		0,21	10,26	74,80	4,29	0,04	0,20	60,08	29,73	x			
	30	A.citr	0,19	9,54	257,80	14,78	0,14	0,56	60,19	29,84	x	x	x	x
	31		0,29	14,66	91,60	5,25	0,08	0,27	60,97	29,07	x			
Pisa Frassino	10	EDTA	0,35	17,59	72,60	4,16	0,07	0,20	56,36	31,63				
	11		0,29	14,29	99,80	5,72	0,08	0,26	61,46	26,76				
	12		0,32	15,91	133,60	7,66	0,12	0,34	63,09	24,96		x		
	13		0,24	12,10	102,00	5,85	0,07	0,27	60,79	28,39				
	20	DTPA	0,29	14,67	79,20	4,54	0,07	0,18	62,37	25,81		x		
	21		0,37	18,33	58,00	3,32	0,06	0,15	62,52	25,51	x			
	22		0,35	17,43	42,80	2,45	0,04	0,11	59,84	28,12				
	23		0,30	14,86	64,60	3,70	0,06	0,18	64,54	24,60				
	30	A.citr	0,24	11,96	133,60	7,66	0,09	0,34	59,21	29,69				
	31		0,31	15,46	32,60	1,87	0,03	0,10	63,18	24,86				
	32		0,28	13,92	50,20	2,88	0,04	0,14	60,04	28,29				
	33		0,22	11,22	55,40	3,18	0,04	0,14	61,77	27,62		x		
Pisa Olmo	10	EDTA	0,26	13,13	62,60	3,59	0,05	0,17	60,11	28,74				
	11		0,30	14,97	71,40	4,09	0,06	0,24	59,77	29,25				
	12		0,28	14,06	69,00	3,96	0,06	0,21	59,67	29,38		x		
	20	DTPA	0,30	14,81	88,40	5,07	0,08	0,31	60,66	28,33				
	21		0,25	12,63	74,60	4,28	0,05	0,22	60,85	27,77		x		
	22		0,23	11,55	57,00	3,27	0,04	0,17	60,91	27,78				
	30	A.citr	0,25	12,67	74,40	4,26	0,05	0,23	56,21	32,59	x	x		
	31		0,24	11,82	53,00	3,04	0,04	0,16	58,31	30,31				
	32		0,17	8,53	45,80	2,63	0,02	0,14	61,94	26,39				

Parte Seconda: Valutazione sulle metodiche di consolidamento con Peg e metodo di essiccazione tramite liofilizzazione per la sperimentazione futura sulle proprietà elastiche del legno archeologico imbibito consolidato

Altra tematica affrontata presso i laboratori di restauro di Arc'antique, sotto la supervisione della conservatrice Gwanael Lemoire, ha riguardato lo studio, valutazione e compatibilità di due differenti metodi d'impregnazione a base di polietilenglicole ed essiccazione tramite liofilizzazione. La liofilizzazione (essenziale per l'essiccazione post-impregnazione con Peg) non è di facile reperimento in Italia in ambito dei beni culturali e per questo ci si è avvalso del supporto tecnico dei restauratori di Arc'antique che si occupano da anni della liofilizzazione nel campo del restauro del legno imbibito.

I campioni impregnati a Peg con due differenti metodi e successivamente liofilizzati saranno poi utilizzati per valutare come differenti percentuali di prodotto, peso molecolare e tecnica di liofilizzazione possono influenzare le proprietà meccaniche del legno dopo il consolidamento, in termini soprattutto di modulo elastico.

Esistono differenti metodi di impregnazione con Polietilenglicoli (Peg) a vario peso molecolare. Il trattamento prevede, in generale, aumenti graduali della concentrazione della soluzione acquosa consolidante e valori di T che sono funzione della solubilità del polimero scelto (solitamente fino a circa 50-60°C all'aumentare del peso molecolare).

Le concentrazioni variano in funzione del degrado del legno, della specie legnosa e il processo di essiccazione può avvenire all'aria, in maniera controllata, oppure mediante liofilizzazione.

Questo metodo di consolidamento ha degli aspetti positivi quali la bassa tossicità del prodotto sempre disciolto in acqua e la buona stabilità dimensionale post-impregnazione.

Tra gli svantaggi/criticità sicuramente si annoverano i lunghi tempi di applicazione, dettati dalle dimensioni dei reperti, l'igroscopicità per i pesi molecolari più bassi (con migrazione superficiale dell'impregnante), l'incurimento e l'appesantimento del legno e, collegato con la tematica centrale oggetto di questa collaborazione con Arc'Antique, la produzione di acidità libera per degradamento dei PEG, specialmente in presenza di composti ferrosi, con idrolisi della componente polisaccaridica residua del legno che si ricollega alla tematica centrale di questo soggiorno.

Materiali e metodi

I metodi e procedure di consolidamento utilizzati sono stati selezionati in base alle metodiche principalmente utilizzate in Italia e in Europa. In tabella II sono riassunte le metodiche utilizzate, una delle quali, di prassi nei laboratori di Arc'Antique, distinta anche in relazione alle classi di degrado. Entrambi i trattamenti sono stati effettuati a temperatura ambiente agitando le soluzioni acquose attraverso una tavola basculante.

Per il metodo "Peg400-1500" sono stati trattati 10 provini di dimensioni 20 x 10 x 1-2 mm³ appartenenti alla serie Quercia-Pisa, Pino-Pisa e Abete bianco-Fiavè. Per il metodo "Arc'Antique" è stata inserita anche la serie di provini di quercia appartenenti al sito di Santa Maria in Padovetere (tab 1).

Inoltre, presso i laboratori del CNR-IVALSA, sono state effettuate prove di impregnazione con Peg secondo la metodologia messa a punto da Hoffman per il restauro del legno di conifera o latifoglia degradato ed imbibito. Tale metodologia prevede l'essiccazione controllata a temperatura ambiente e nessun processo di liofilizzazione. Per questi campioni e per altri campioni appartenenti alle serie menzionate precedentemente (metodica "Peg400-1500") l'essiccazione è avvenuta in cella climatica a 30°C e Rh 35% fino a stabilizzazione del peso. Anche questi provini verranno caratterizzati meccanicamente e confrontati con quelli trattati presso i laboratori Arc'Antique.

Terminata l'impregnazione, presso i laboratori di Arc'antique, i provini sono stati estratti dalla soluzione e puliti delicatamente in superficie con piccoli tamponi di cotone idrofilo leggermente inumidito per togliere l'eccesso del polimero.

Essiccazione mediante liofilizzazione

I provini dopo il periodo d'impregnazione sono stati puliti e successivamente congelati rapidamente ad una temperatura di circa 45°C, e poi essiccati in un liofilizzatore alle condizioni operative di 10⁻¹ torr, a temperatura ambiente (22°C circa), per un tempo di 2 ore. Questa metodica di liofilizzazione è stata accuratamente scelta in relazione alla fragilità del materiale e all'esiguo spessore. Infatti, previo utilizzo di tali caratteristiche e parametri dello strumento, sono stati effettuati dei test preliminari variando la pressione e i tempi di liofilizzazione ed alla fine selezionato il metodo che dava maggiori garanzie in termini di stabilità dimensionale.

Durante il processo di liofilizzazione, sono stati monitorati i valori di temperatura e pressione della camera e la temperatura superficiale ed interna dei provini misurata tramite appositi sensori.

	Metodo "Arc'antique" Pisa Quercia Pisa Pino (materiale degradato)	Metodo "Arc'antique" Santa Maria Padovetere Quercia Fiavè Abete Bianco (materiale in buono stato di conservazione)	Metodo "Peg 400-1500"
1°Step	Peg 400 max 10%	Peg 400 max 10%	Peg 400 max 30%
2°Step	Peg 4000 max 15%	Peg4000 max 30%	Peg1500 max 30%

Tabella II Metodi utilizzati per l'impregnazione dei prodotti distinti per tipologia di peso molecolare del polietilenglicole e per tipologia dei campioni.

Per valutare il grado di stabilizzazione del legno archeologico con i trattamenti di restauro adottati e l'efficacia della liofilizzazione, sono state valutate le variazioni di peso e di volume e, visivamente, le distorsioni dei provini.

A tal scopo tutti i campioni di legno appositamente preparati sono stati pesati allo stato d'imbibizione dopo aver rimosso l'eccesso in superficie. Al fine di verificare i ritiri volumetrici, anche se i campioni sono di dimensioni ridotte, ne sono state raccolte le misure dimensionali lungo i tre spigoli. Analoghe misure sono state registrate dopo il trattamento d'impregnazione e post liofilizzazione per valutare le variazioni di stato del legno.

In particolare le variazioni percentuali di peso e di volume sono state calcolate in base alle formule:

$$\Delta P = (P_t - P_a) / P_a * 100$$

dove P_t e P_a, indicano il peso del provino trattato e liofilizzato (P_t) e quello non trattato (P_a), rispettivamente. Quest'ultimo valore è stato valutato allo stato anidro utilizzando i valori di MWC riportati in tabella 1.

$$\Delta V = (V_t - V_i) / V_i * 100$$

dove con V_t e V_i vengono rispettivamente indicati il volume del provino trattato e liofilizzato (V_t) e non trattato (V_i).

Inoltre per ogni misura di spigolo è stato misurato il rigonfiamento o il ritiro dimensionale tramite

la formula:

$$\Delta L^* = (L_t^* - L_i^*) / L_i^* * 100$$

dove con L_t^* e L_i^* vengono rispettivamente indicati la dimensione dello spigolo del provino trattato e liofilizzato, e non trattato. Sono indicate con W, L e T le tre dimensioni dei provini.

Per distinguere i problemi preesistenti da quelli eventualmente dovuti proprio al trattamento, i campioni sono stati inoltre fotografati.

Risultati

Per ogni trattamento, sono riportati i valori medi delle variazioni percentuali di peso, di volume e di dimensioni, calcolate come illustrato in precedenza (Tab VI).

L'efficacia di un trattamento di restauro del legno archeologico è stata valutata, in questa fase in base alla sua capacità di fornire la migliore stabilizzazione dimensionale al reperto con la minore quantità di sostanza introdotta al suo interno.

	$\Delta P, \%$	$\Delta W, \%$	$\Delta L, \%$	$\Delta T, \%$	$\Delta V, \%$
Fiavè Abete Bianco Metodo Arc'Antique	110,44	-1,61	-1,63	-0,65	-3,92
Fiavè Abete Bianco Metodo "Peg400-1500"	206,63	-1,00	-5,45	-4,09	-10,78
Pisa Pino Metodo Arc'Antique	205,75	-2,70	-1,36	-4,92	-9,24
Pisa Pino Metodo "Peg400-1500"	194,25	-0,78	-3,63	-11,20	-16,15
Santa Maria Padovetere Quercia Metodo Arc antique	23,58	-0,42	-6,69	-7,42	-15,07
Pisa Quercia Metodo Arc'Antique	241,34	-2,50	-10,99	-17,75	-34,57
Pisa Quercia Metodo "Peg400-1500"	226,36	-1,84	-16,52	-59,70	-86,39

Tabella III Variazioni di peso, dimensionali e di volume per le tre serie di campioni trattati con 2 differenti metodi di impregnazione a Peg

L'essiccazione mediante liofilizzazione, dopo tutti i trattamenti a Peg, evidenzia come le variazioni volumetriche misurate variano principalmente in base al degrado del materiale. All'aumentare del degrado del materiale si riscontrano i ritiri maggiori come nel caso di Pisa-Quercia con un ritiro longitudinale del 10-16% e un ritiro tangenziale del 17-59% (in media). I campioni trattati con il metodo Arc'Antique presentano valori inferiori di ritiro dimensionale e questo si nota anche dalle variazioni volumetriche notevolmente ridotte (circa la metà) rispetto a quelli trattati con il metodo "Peg400-1500". Inoltre, per i campioni di Pisa Quercia dopo il trattamento si è notato un ritiro molto elevato (circa 50%) dello spessore dei campioni, probabilmente da imputare al collasso dei campioni. Tale diminuzione del volume è accompagnata, soprattutto per i campioni trattati con Peg col Metodo "Peg400-1500" da imbarcamenti e deformazioni molto elevate, soprattutto rispetto al piano.

Nelle impregnazioni, entrambi i trattamenti comportano la massima ritenzione di sostanza consolidante, in quanto i valori di variazione percentuale in peso dei provini sono elevati e simili (intorno al 200%), tranne per i campioni in miglior stato di conservazione quali quelli di Santa Maria in Padovetere (circa 20%) e Fiavè/metodo Arc'Antique (impregnazione max Peg4000 al 15%). In generale il trattamento con metodo Peg "Arc'Antique" ha fornito maggiori garanzie sia dimensionali, laddove il degrado era più pronunciato, sia per quanto riguarda la stabilità volumetrica a parità di prodotto utilizzato.