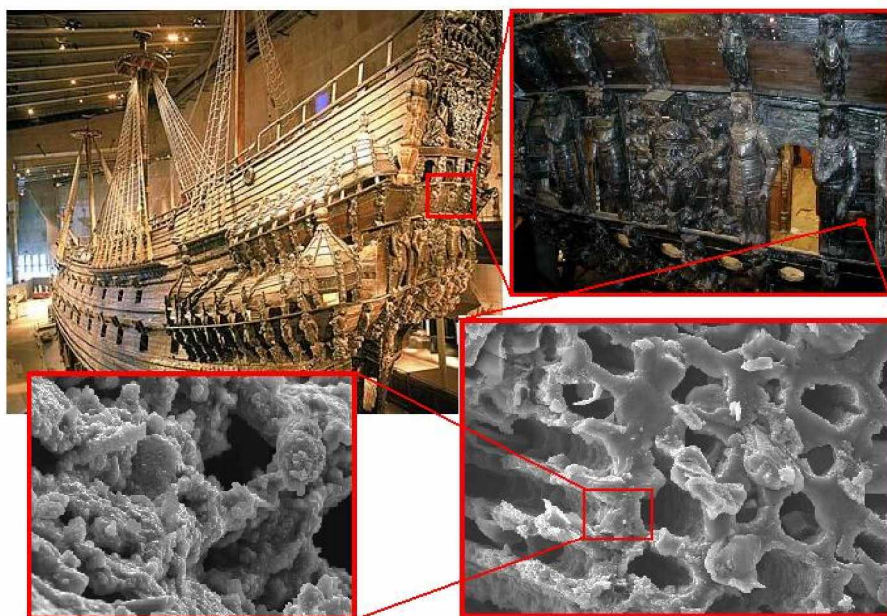


Diagnostica per l'Arte

Rivista on line Associazione Italiana Esperti in Diagnostica Applicata ai Beni Culturali

Numero 1 I semestre 2006

Degrado e Conservazione del Legno del Vascello Vasa



Le nuove frontiere della chimica per la conservazione
della nave da guerra più imponente della flotta svedese del XVII
secolo

A cura di Michele Baglioni e Giovanna Poggi



Università degli studi di Firenze

Corso di Laurea in Tecnologia per la Conservazione e il Restauro di Beni Culturali

Cenni storici

Durante la Guerra dei Trent'Anni (1618-1648), il controllo della flotta svedese sul Mar Baltico venne seriamente minacciato dalle navi degli Asburgo. Il re di Svezia Gustavo Adolfo II capì che aveva assoluto bisogno di rinforzare il proprio arsenale marittimo e si impegnò personalmente affinché si costruissero quattro nuovi possenti vascelli da guerra. Il mastro costruttore, l'olandese Henrik Hybertsson, avviò, così, i lavori per costruire un'imbarcazione che avrebbe dovuto divenire una delle più imponenti navi da guerra della storia: il Vasa (dal nome della famiglia reale).

Dopo tre anni di duro lavoro, il 10 agosto 1628, la nave era pronta per il varo. Era costituita al 90% da legno di rovere, e per il rimanente 10% principalmente da legno di pino.

Le sue dimensioni erano davvero imponenti: 64 cannoni in bronzo si affacciavano da altrettanti portelloni lungo le fiancate della nave. Il peso complessivo dei cannoni rasentava le 100 tonnellate, quello della zavorra, arrivava addirittura a 120 tonnellate. Il peso aggiuntivo di palle di cannone, polvere da sparo, cibo e, ovviamente, di una ciurma di più di 130 uomini, gravava ulteriormente sullo scafo della mastodontica nave.

Al momento del varo la nave si apprestava a lasciare il porto di Stoccolma, quando una raffica di vento più violenta del normale ne investì le vele. Il Vasa s'inclinò a babordo sotto il suo stesso enorme peso e imbarcò una grossa quantità d'acqua dai boccaporti sui cui si affacciavano i cannoni. Ci vollero soltanto pochi minuti perché colasse a picco con tutte le sue statue, i suoi ornamenti e la sua ciurma. Si era così concluso il primo ed ultimo viaggio del Vasa, dopo appena 1300 m di navigazione, una trentina di metri sotto la superficie della gelida acqua del porto di Stoccolma.

Le imponenti dimensioni della nave erano sicuramente una delle cause dell'incidente; inoltre, nessuna delle circa duecento imbarcazioni della flotta svedese aveva i 64 cannoni che portava il Vasa. Questi, infatti, appesantivano enormemente la parte alta dello scafo e, nonostante le 120 tonnellate di zavorra che erano state stipate nella parte bassa, il baricentro della nave risultava ancora troppo alto. Una volta che le violente raffiche di vento furono riuscite ad inclinare la nave questa si rovesciò sotto il suo stesso peso, andando incontro ad un destino segnato da un progetto di costruzione eccessivamente ambizioso.

Col passare del tempo, la vicenda del Vasa divenne una leggenda, una vecchia storia, una delle tante che si poteva sentir raccontare dai pescatori del porto di Stoccolma, e venne dimenticata la precisa ubicazione del relitto.

Il Ritrovamento

Nel 1956, dopo sei anni di ricerche, Anders Franzén, un appassionato di archeologia marina, localizzò il relitto del Vasa. Venne fondato un "Comitato per il Vasa", che diresse le operazioni di recupero del relitto. Questo era in condizioni davvero buone, considerando che era stato sommerso per 325 anni. Le operazioni di recupero furono molto complesse e si avvalsero di tutte le tecnologie più moderne disponibili all'epoca.

Inizialmente, furono scavati sei tunnel sotto lo scafo del relitto attraverso cui vennero stesi dei cavi d'acciaio collegati a due chiatte. Con l'ausilio di queste fu possibile scalzare il Vasa (ed il relativo spessore di fango e di detriti ancora attaccati allo scafo) dal fondale marino e trasportarlo in acque più riparate e meno profonde.

Qui iniziò una lunga operazione di pulitura seguita da una serie di riparazioni dello scafo del vascello. L'idea, infatti, era quella di riportare lo scafo (ancora sott'acqua) in condizioni tali da permettere alla nave di navigare da sola fino alla terraferma.

Quando tutto fu pronto, le chiatte spostarono nuovamente il vascello verso un'altra locazione, dove era stata approntata nel frattempo una pompa sottomarina per liberare l'interno dello scafo dall'acqua più velocemente di quanto questa non riuscisse a penetrarvi nuovamente. In tal modo, il veliero sarebbe risalito a galla quasi spontaneamente, pronto per compiere l'ultimo pezzo del suo breve tragitto in mare interrotto ormai 333 anni prima.

Finalmente, il 24 aprile del 1961 il Vasa tornò in superficie ed iniziarono le operazioni di restauro e conservazione, non meno problematiche e complicate delle precedenti riguardanti il recupero del relitto.

Le operazioni per la conservazione

Sono varie le ragioni per cui il legno del Vasa si è conservato così bene nonostante sia stato sommerso per 333 anni. Le principali sono le seguenti:

1. La nave era nuova al momento dell'affondamento. Il suo legno era abbastanza fresco per cui il degrado naturale della cellulosa causato dai microrganismi (in particolare dal fungo che causa la cosiddetta carie soffice) era appena cominciato.
2. La salinità del Mar Baltico è molto bassa, il 10-20% rispetto a quella degli oceani, e questo rende le acque di questo mare inospitali per il microrganismo xilofago sottomarino più pericoloso, la *Teredo Navalis*.
3. La temperatura dell'acqua, alla profondità a cui si trovava il Vasa, si mantiene quasi costante intorno ai 3-5 °C. Questo rallenta tutti i processi di degrado naturale della cellulosa e, al contempo, non danneggia il legno.
4. Le acque del porto di Stoccolma erano talmente inquinate che le condizioni al di sotto della superficie erano quasi completamente anossiche. La mancanza di ossigeno ha reso l'ambiente intorno al Vasa inospitale per una serie di microrganismi xilofagi, quali i funghi da carie ed altri batteri. Ma, d'altro canto, queste particolari condizioni hanno fatto sì che proliferassero i batteri solforiduttori che hanno utilizzato gli ioni SO_4^{2-} per i loro processi metabolici riducendo lo zolfo e producendo H_2S . Questa abbondanza di acido solfidrico è alla base dei problemi di cui soffre oggi il Vasa e di cui parleremo in seguito.

Nonostante tutto, il legno del Vasa presentava comunque una situazione critica al momento della sua esposizione all'aria e al sole. Alcuni batteri, attivi anche in condizioni anossiche, avevano attaccato il legno degradando la cellulosa fino ad assottigliare le pareti cellulari, conferendo al tessuto legnoso il tipico aspetto, detto a "castello di carte". Un legno che si trova in tali condizioni, se privato improvvisamente dell'acqua che riempie le cellule, rischia di collassare; questo cedimento nella sua struttura comporta un gravissimo rischio per la conservazione del relitto. Per prevenire tale collasso (e le fessurazioni e le rotture a cui questo conduce) bisogna riempire i lumi cellulari con un materiale idoneo.

Si decise, quindi, di trattare il legno impregnandolo di polietilenglicol (PEG), un polimero dalla consistenza cerosa. Il PEG veniva applicato in soluzione acquosa e sembrava rappresentare, a quei tempi, la nuova frontiera dei trattamenti per il legno archeologico sommerso.

Per i primi anni di trattamento (1962-1971) si utilizzarono PEG 4000 e PEG 1500, a cui veniva aggiunta, come fungicida, una miscela 7:3 di acido borico/borace 1- 4%. Dopo il 1971 si iniziò ad utilizzare anche il PEG 600 per aumentare il potere penetrante del trattamento. L'irroramento del relitto andò avanti fino al 1979, ed in questi anni la concentrazione delle soluzioni venne portata dal 10% iniziale fino ad un 45% finale.

Dopo questi numerosi interventi ci si è però accorti che la situazione non era così rosea come poteva apparire, e che la strada per la conservazione del Vasa è ancora lunga. Infatti, negli ultimi anni, sono insorti nuovi problemi che minacciano il legno della nave, alcuni dei quali sembrano essere addirittura intimamente collegati con la scelta del trattamento con il PEG.

Per questo, nel 2003 gli esperti del Vasa Museum si sono rivolti al Consorzio per lo Sviluppo dei sistemi a Grande Interfase (CSGI) dell'Università di Firenze per intraprendere un progetto di studio su nuove tecniche chimiche che siano in grado di risolvere il problema che affligge il vascello.

Il problema del Vasa

Nell'estate del 2000, le forti variazioni di umidità dovute alle piogge insolitamente abbondanti, si tradussero nell'apparizione di evidenti efflorescenze saline sulla superficie del legno della nave. Il problema della cristallizzazione di sali, sia in superficie, sia all'interno del legno, non costituiva certo una novità per il Vasa, ma l'abbondanza e la persistenza delle efflorescenze appena osservate spinse il gruppo di ricerca che si occupava della conservazione della nave, a studiarne approfonditamente la natura.

Vennero riconosciute almeno 7 diverse specie cristalline:

- Natrojarosite, $\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$
- Melanterite, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
- Rozenite, $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
- Gesso, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- Lecontite, $(\text{K},\text{NH}_4)\text{NaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- Pirite, FeS_2
- Zolfo elementare, S_8

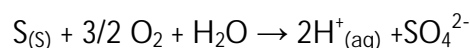
Nella maggior parte dei casi si trattava di solfati di ferro variamente idrati.

Si scoprì che questi solfati derivavano dal fatto che, nel legno, era presente una grossa quantità di acido solforico il quale, a sua volta, era dovuto all'ossidazione di composti dello zolfo ridotto (S_8 e H_2S).

Misure sul pH del legno della nave mostrarono che l'acidità era a livelli preoccupanti (sulle 2-4 unità di pH) e stava lentamente aumentando.

La presenza di acido solforico nel legno, ovviamente, era subordinata alla presenza di zolfo ridotto che, come già evidenziato in precedenza, derivava dall'ambiente quasi anossico in cui la nave era stata sommersa per tre secoli. Qui i batteri solforiduttori, come il *Thiobacillus*, avevano prodotto enormi quantità di acido solfidrico a partire dagli ioni SO_4^{2-} presenti nelle acque inquinate del porto di Stoccolma.

Lo zolfo ridotto presente nel legno si ossida ad acido solforico secondo la reazione



Tale reazione è solitamente piuttosto lenta, anche se nel Vasa la produzione di acido solforico sembra essere molto rapida (fino a 100 Kg l'anno). La causa di tale reazione sembra essere l'azione catalitica da parte del Fe^{III} prodotto dalla corrosione dei chiodi della nave.

L'acido solforico presente contribuisce alla formazione dei sali che abbiamo visto in precedenza, con conseguenti danni estetici e, soprattutto, meccanici. Alcuni di questi sali derivano dall'attacco dell'acido solforico ai chiodi di ferro della nave

Inoltre, e questo è il vero e più grande problema della nave svedese, l'acido solforico funziona da catalizzatore nelle reazioni di degrado ossidativo del PEG e in quelle di idrolisi acida della cellulosa con gravi conseguenze sulla resistenza meccanica del legno del Vasa.

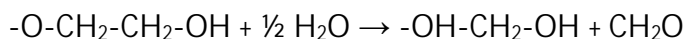
Il ferro presente all'interno del legno produce una serie di complicati effetti che a tutt'oggi sono in fase di studio da parte del team di conservatori svedesi. Quello che sembra risultare è che, probabilmente, il ferro non solo catalizza l'ossidazione dello zolfo e la conseguente produzione di acido solforico, ma catalizza anche i processi di degradazione ossidativa della cellulosa.

In tutto ciò, la presenza del PEG ha avuto, purtroppo, il ruolo di accelerare e favorire le varie reazioni. Infatti il PEG si comporta da elettrolita anche allo stato solido e riesce a portare in soluzione il Fe, favorendo, di fatto, la corrosione dei nuovi bulloni.

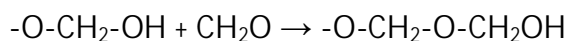
Inoltre il meccanismo più probabile di degrado del PEG propende per l'ossidazione dei gruppi idrossilici terminali che portano alla produzione di acido formico. Il meccanismo rappresenta una sorta di unzipping del polimero. Inoltre, l'acido formico prodotto contribuisce ad aumentare l'acidità del legno del Vasa.

Il processo di unzipping si può rappresentare schematicamente in 3 passaggi:

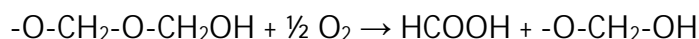
1. Ossidazione dell'OH terminale con formazione di formaldeide



2. Formazione dell'acetale instabile formato da formaldeide e PEG residuo



3. Produzione di PEG libero e acido formico



Il progetto Cure The Vasa

Gli studiosi del gruppo svedese, incaricato della conservazione del legno del Vasa, hanno calcolato che l'ossidazione catalitica che porta alla formazione di acido solforico è iniziata subito dopo il recupero del relitto. Nel legno umido impregnato di zolfo, dal 1962 al 1979, è stato prodotto acido solforico con un ritmo di circa 100 Kg all'anno.

L'aggiunta del borace ha neutralizzato e rimosso, probabilmente, circa 1.7 tonnellate di acido solforico. Nel 2003 si stimava che la quantità accumulata nel legno potesse essere pari a circa 2 tonnellate; inoltre, secondo recenti calcoli, sembra che all'interno del vascello sia attualmente presente una quantità tale di zolfo ridotto da poter potenzialmente produrre altre 5 tonnellate di acido solforico.

Tutt'oggi H_2SO_4 continua a formarsi e l'ambiente acido contribuisce ad accelerare i tempi del degrado idrolitico e ossidativo della cellulosa.

I conservatori svedesi hanno tentato di arginare l'acidità con impacchi di polpa di cellulosa imbevuta di una soluzione di soda/bicarbonato di sodio; il risultato ottenuto era un pH superficiale del legno che raggiungeva valori intorno a 8-9 unità (anche troppo alti per la cellulosa, che può andare incontro ad idrolisi anche in un ambiente fortemente basico) mentre, pochi cm al di sotto della superficie, l'effetto era quasi nullo. Inoltre, le misure sui campioni trattati hanno mostrato che il pH tendeva a tornare sui valori precedenti al trattamento (0-4 unità) dopo un paio di mesi.

Con la pubblicazione, nel 2003, di un lungo articolo intitolato "The Vasa's New Battle. Sulphur, Acid and Iron" si sono informate la comunità scientifica e culturale dei numerosi problemi che affliggono in questo momento il legno del vascello. Il gruppo di ricerca svedese si poneva le seguenti domande:

1. Quali sono i fattori e le sostanze che accelerano i processi di ossidazione e decomposizione e come possono essere rimossi o inibiti?
2. Quali metodi possono essere sviluppati per rimuovere l'acido formato e prevenirne o ritardarne l'ulteriore continua formazione?
3. Con quale velocità e in che modo l'acido e i composti del ferro causano la decomposizione del legno nelle condizioni attuali?
4. Come possono essere rimossi o inibiti i composti del ferro nel legno del Vasa? Questo include, se possibile, la rimozione e la sostituzione dei chiodi di ferro con altri di materiale più idoneo.
5. Come può essere caratterizzata la stabilità e la decomposizione del PEG e qual è la possibilità di rinforzarne l'efficacia come protettivo conservante?

La collaborazione con il gruppo di ricerca del CSGI dell'Università di Firenze, a cui ci siamo affiancati per le attività di tirocinio e di tesi, è iniziata alla fine del 2003 con lo scopo di cercare di dare una risposta ad almeno una di queste domande.

Il CSGI aveva già una buona esperienza nell'utilizzo di una tecnica innovativa per la deacidificazione di carta o fibre. Il metodo si basa sull'utilizzo di nanoparticelle di idrossido di Ca o di Mg (dimensioni comprese fra 50 e 300 nm) che aderendo alle fibre di cellulosa costituiscono una riserva alcalina duratura nel tempo e non troppo invasiva dal punto di vista chimico e fisico. Le premesse per un'applicazione della tecnica al legno del Vasa c'erano tutte e con questo si contava di poter dare una risposta efficace almeno alla seconda domanda posta dal team svedese.

Ci sono stati inviati diversi campioni di legno di rovere e di pino provenienti dallo scafo della nave e, su questi, è iniziata l'attività di ricerca.

Analisi preliminari

I campioni di pino e di rovere inviatici da Stoccolma provenivano dall'interno dello scafo della nave. Dal loro aspetto, sembravano in condizioni piuttosto critiche. Il PEG che impregnava completamente il legno conferiva una consistenza ceroso-plastica al materiale che mostrava ben poco delle sue caratteristiche originarie.

Ci siamo chiesti quale potesse essere un parametro facilmente misurabile che desse informazioni sulla situazione all'interno del complesso sistema formato dal legno del Vasa. Una prima serie di campioni sono stati studiati mediante analisi termiche, secondo le procedure riportate in letteratura; dopo queste osservazioni sul comportamento dei campioni, le analisi termiche sono sembrate essere la risposta migliore al nostro interrogativo.

Ciò che era stato osservato, conformemente alle informazioni sull'argomento presenti in letteratura, era che la temperatura di pirolisi della cellulosa diminuiva sensibilmente nel legno degradato rispetto a quello sano.

Questo aveva suggerito la possibilità di sfruttare la temperatura di pirolisi della cellulosa come parametro per valutare le condizioni del sistema legno. Esistono due diversi fattori che possono

La misura del pH ed il significato di "pH del legno"

Per questa misura abbiamo utilizzato delle piccole quantità di acqua in cui erano state sospese delle polveri di legno finemente macinate, prelevate dai campioni di cui si voleva conoscere il pH, in modo tale da estrarre dal legno le principali sostanze responsabili del suo livello di acidità (estrattivi, PEG, acido solforico, etc.). Dopo 24 h di estrazione si è misurato il pH della soluzione ottenuta.

Il legno è un sistema molto complesso, eterogeneo e, soprattutto, allo stato solido. La definizione convenzionale di pH non ha alcun senso nel caso del legno. Esistono però delle procedure e dei protocolli standardizzati (e a quelli ci siamo attenuti per le nostre misure) per la misura del pH di sistemi complessi come il legno o la carta. Si tratta sempre, in definitiva, di portare in soluzione le

influenzare il valore del parametro misurato:

1. Un ambiente più "ostile", ad esempio, come nel nostro caso, molto acido e intriso di PEG accelera le reazioni di degrado termico della cellulosa con conseguente abbassamento sensibile della sua temperatura di pirolisi. Viceversa, un ambiente meno aggressivo (neutralizzato) non favorisce, se non addirittura rallenta, i processi degradativi dovuti all'aumento di temperatura.
2. Una cellulosa degradata, cioè composta di catene più corte, a PM minore, necessita di una quantità minore di energia per decomporsi termicamente con un processo di pirolisi. Questo porta ad uno shift verso il basso della temperatura di pirolisi.

Sono state eseguite alcune analisi (DTG e misure di pH) su campioni di pino e di rovere sano che funzionassero da riferimento per le successive misure sul legno del Vasa. Gli stessi campioni sono stati poi sottoposti ad un trattamento di acidificazione (in acido solforico a pH=3 per un'ora) per ricreare delle condizioni simili a quelle che si riscontrano nel legno del Vasa. Questo è ciò che è risultato:

sostanze responsabili del pH di tali sistemi. Questo si può fare sia creando delle soluzioni di estrattivi (come descritto sopra) sospendendo delle polveri o immergendo in acqua gli interi campioni, o, con un sistema molto meno invasivo, si può procedere ad una misurazione superficiale del pH. Poggiando una goccia di acqua distillata sul campione, e operando con cartina tornasole o con un elettrodo a vetro dotato di apposita membrana piatta o micro-membrana, si può misurare il pH della micro-soluzione che si viene a creare sulla superficie dell'oggetto.

I valori di pH misurati in questo modo devono essere considerati con la dovuta cautela e, in alcuni casi, può avere poco senso il loro valore assoluto (per quanto ci si possa attenere il più scrupolosamente possibile alle procedure standard), ma sono più che rappresentativi per costituire una serie di dati da confrontare.

Comunque va anche ricordato che questo metodo di misurazione di pH, con goccia sulla superficie del materiale ed elettrodo a punta piatta, è quello utilizzato dalla maggioranza dei restauratori che lavorano sulla carta.

Campione	T _{max} di pirolisi della Cellulosa misurata in DTG (°C)	pH
Legno di pino sano	363	4.5-5.0
Legno di pino acidificato	334	3
Legno di rovere sano	343	4.5
Legno di rovere acidificato	312	3

Tabella 1- Analisi su pino e rovere sano e acidificato.

La temperatura di pirolisi della cellulosa di un legno di pino sano risulta intorno ai 363°C, mentre, già in un legno sottoposto per un'ora ad acidificazione la T di pirolisi si abbassa fino a 334°C; commento analogo lo si può fare per i campioni di rovere, in cui si parte da una temperatura di 343°C per arrivare a 312°C dopo la permanenza in acido.

Le prime analisi sul legno del Vasa sono consistite in misure di DTG con l'ausilio di indagini morfologiche al SEM e misure di pH.

La temperatura di pirolisi della cellulosa nel pino mostrava un massimo di circa 20°C inferiore rispetto al legno sano, ma del tutto analogo al dato misurato sul legno acidificato. Nel rovere si osservava invece uno shift nel parametro scelto di 17°C, in sintonia col dato ritrovato nel pino, ma decisamente superiore al valore riscontrato nel campione di rovere acidificato per un'ora.

Campione	T Max di pirolisi della cellulosa misurata in DTG (°C)	pH
Legno di pino del Vasa non trattato	335	2.5
Legno di rovere del Vasa non trattato	325	3

Tabella 2- Analisi sul pino e sul rovere del Vasa non trattato.

Le indagini morfologiche al SEM hanno fornito immagini significative e suggestive riguardo alla condizione del legno. Il PEG, sempre ben visibile, invade ed avvolge quasi completamente le cellule del tessuto legnoso. Questo, inoltre, appare molto degradato, mostrando pareti cellulari assottigliate e lumi schiacciati che mettono in evidenza le pessime condizioni di resistenza meccanica attuali. Non sono rare, infine, evidenti efflorescenze saline in forma di cristallini molto ben riconoscibili.

La situazione del legno del Vasa era davvero critica. Il trattamento di deacidificazione proposto dal team svedese non sembrava poter costituire una soluzione davvero valida al problema; la nuova frontiera rappresentata dall'impiego sul legno delle nanoparticelle si profilava come una speranza per la conservazione dell'imponente nave da guerra. Non restava che approfondire le analisi volte a testare la reale efficacia di questi trattamenti.

I trattamenti di deacidificazione

I trattamenti di deacidificazione di cui ci interessava testare l'efficacia sono tre. Il primo era quello proposto dai conservatori svedesi, mentre gli altri due consistevano nell'applicazione di nanoparticelle di idrossido di calcio e di idrossido di magnesio.

Nel primo caso i campioni sono stati sottoposti alla stessa procedura eseguita sul legno del Vasa da parte del team svedese, quando si era tentato di arginare il problema dell'acidità, appena insorto.

Sono state perciò preparate delle soluzioni di bicarbonato di sodio (NaHCO_3) e soda ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$) in rapporto 7:3 (v/v) al 5% in acqua distillata, con le quali è stata imbevuta della polpa di cellulosa. Questa è stata poi applicata sulla superficie del legno e avvolta con pellicole di parafilm in modo da formare degli impacchi, i quali sono stati lasciati tre giorni a contatto con il legno in modo tale che venisse rimosso il PEG dalla superficie e si attuasse il processo di neutralizzazione dell'acido solforico, producendo CO_2 e solfato di calcio.

Dopo il trattamento il legno sembra aver recuperato il suo aspetto originale, sia in superficie che fino ad una profondità di circa 0.5 cm.

Sui campioni trattati con questo procedimento sono state eseguite analisi termiche e misure di pH per caratterizzarli.

La seguente tabella riporta i valori di pH, misurati con cartina tornasole (sensibilità = 0.5 unità di pH) sulla superficie del legno, e di DTG per i campioni di pino e di rovere trattati con tale procedura:

Campione	T max di pirolisi della cellulosa misurata in DTG (°C)	pH
Legno di pino del Vasa trattato con soluzione di soda/bicarbonato di sodio	295	9.0
Legno di rovere del Vasa trattato con una soluzione di soda/bicarbonato di sodio	326	9.2

Tabella. 3 – Analisi sul pino e sul rovere trattato secondo la procedura attuata dai conservatori svedesi.

Si nota come nel pino la temperatura di pirolisi sia quasi 70 °C più bassa di quella del legno sano. Questo è sicuramente indice del fatto che, già prima del trattamento, il campione presentava una situazione di degrado molto avanzato. Inoltre il pH, che in superficie raggiunge valori alti, fino a 9.0, già pochi millimetri all'interno del campione diminuisce verso valori bassi (pH = 2–4).

Per quanto riguarda il campione di rovere il comportamento termico della cellulosa è molto simile a quello osservato nel campione del Vasa non trattato; il pH superficiale, come già osservato per il legno di pino, è decisamente basico, intorno alle 9 unità, con una forte diminuzione subito sotto la zona esterna del campione.

Da qui in avanti, parlando del pH, si indicherà il pH superficiale, misurato con cartina tornasole, con un asterisco accanto al dato numerico, per distinguerlo dai dati ottenuti con misure su acque di estrazione. Per le procedure utilizzate si rimanda all'appendice in fondo all'articolo.

Questo metodo di deacidificazione, rispetto al trattamento con le nanoparticelle, presenta due svantaggi principali:

- I. Non costituisce una riserva alcalina e l'acidità torna ai livelli di partenza dopo pochi mesi.
- II. Porta il legno ad un pH troppo alto che può danneggiare la cellulosa secondo processi di idrolisi catalizzata da basi.

Il primo trattamento a base di nanoparticelle alcaline testato sul legno del Vasa è stato quello che utilizzava le nanoparticelle di idrossido di calcio.

I campioni sono stati preventivamente lavati in modo da rimuovere completamente il PEG dall'interno del legno e permettere così una migliore penetrazione alla nanoparticelle.

Successivamente i campioni lavati sono stati lasciati in isopropanolo per qualche ora, in modo da eliminare l'acqua di lavaggio. Dopodichè sono stati immersi in sospensioni 0.05 M di nanoparticelle di $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in isopropanolo per 13 ore complessivamente.

La penetrazione delle nanoparticelle all'interno del tessuto legnoso è stata monitorata con indagini al SEM. Osservando i campioni di legno sezionati lungo la direzione radiale circa 1.5 cm al di sotto della superficie del campione, è stata rilevata la presenza di nanoparticelle adese alle pareti cellulari.

Le analisi termiche e le misure di pH hanno mostrato che, sia i valori di temperatura di pirolisi della cellulosa, sia i valori di acidità del legno tornavano ad essere simili a quelli del legno sano. E questo aumento nella T di pirolisi della cellulosa non può che essere dovuto ad un miglioramento delle condizioni del legno. In questo caso, l'ambiente neutralizzato ha un effetto ritardante sui processi di degrado termico a cui va incontro la cellulosa durante le analisi termiche, con un conseguente shift verso l'alto della T di pirolisi della cellulosa.

La tabella 4 mostra la differenza dei campioni trattati con nanoparticelle di Ca rispetto al legno del Vasa tal quale e a quello sano:

Campione	Temperatura Max di pirolisi della cellulosa misurata in DTG (°C)	pH
Legno di pino del Vasa trattato con nanoparticelle di Ca(OH) ₂	355 - 360	6.7
Legno di pino del Vasa non trattato	335	2.5
Legno di pino sano	363	4.5 - 5.0
Legno di rovere del Vasa trattato con nanoparticelle di Ca(OH) ₂	344	4.5
Legno di rovere del Vasa non trattato	325	3
Legno di rovere sano	342	4.5

Tabella 4 – I dati relativi al trattamento con le nanoparticelle di idrossido di calcio.

Le nanoparticelle di Mg(OH)₂ erano già state impiegate largamente per la deacidificazione della cellulosa componente i manufatti cartacei affetti da problemi di acidità. I risultati di questi trattamenti erano stati ottimi ed avevano mostrato quanto il metodo fosse efficace.

Inoltre, alcuni autori hanno dimostrato recentemente che il carbonato di Mg (che si forma per carbonatazione dopo che le nanoparticelle hanno aderito alle fibre) riduce la velocità dei processi ossidativi della cellulosa, causati dalla radiazione luminosa.

Ma la nostra ricerca si è focalizzata sulla sintesi di nanoparticelle di idrossido di Mg soprattutto per un altro fondamentale motivo: le particelle di Mg(OH)₂ che si ottengono attraverso una procedura di sintesi simile a quella utilizzata per le nanofasi di Ca(OH)₂ hanno dimensioni notevolmente più piccole rispetto a queste ultime. Il vantaggio che ne deriva è evidente: la penetrazione delle particelle sarà maggiore e più omogenea all'interno della struttura porosa del legno, realizzando così una riserva alcalina distribuita più in profondità nei campioni trattati.

I campioni sono stati lavati per una settimana, analogamente a quanto fatto per il trattamento con le nanoparticelle di idrossido di calcio, con lo scopo di rimuovere completamente il PEG che impregnava il legno. Lo scopo di tale operazione è quello di permettere una penetrazione ottimale delle particelle all'interno della sua struttura porosa.

Fatto questo, i campioni lavati sono stati immersi in una sospensione 0.07 M di nanoparticelle di Mg(OH)₂ in isopropanolo per tre giorni. I campioni così trattati sono stati poi caratterizzati, al solito, mediante analisi termiche e misure di pH. La tabella seguente illustra la situazione del legno del Vasa dopo il trattamento con le nanoparticelle di Mg(OH)₂.

Campione	Temperatura Max di pirolisi della cellulosa misurata in DTG (°C)	pH
Legno di pino del Vasa trattato con nanoparticelle di Mg(OH) ₂	352	6.5
Legno di rovere del Vasa trattato con nanoparticelle di Mg(OH) ₂	342	5.5

Tabella 5 – Dati relativi alle analisi dopo il trattamento con nanoparticelle di idrossido di magnesio.

Si può notare come nel campione di pino la temperatura di pirolisi della cellulosa torni piuttosto alta, anche se non proprio ai valori del legno sano, mentre il pH torna a salire, ma, cosa molto importante per la conservazione del legno (per evitare processi di idrolisi basica), non sale sopra la neutralità. Il valore di pH riscontrato nel campione di rovere è di una sola unità superiore a quello tipico di un rovere sano, ma la cosa più interessante è legata al comportamento della cellulosa: anche in questo caso il trattamento con le nanoparticelle ristabilisce la temperatura di pirolisi riscontrata nel campione sano, determinando uno shift di circa 20°C rispetto ad un campione di Vasa non trattato o ad un campione trattato con il metodo “svedese”.

Come ulteriori riferimenti per le analisi ed i successivi invecchiamenti sui campioni trattati secondo le diverse procedure, sono stati considerati i campioni di legno del Vasa tal quale (senza che abbia subito alcun trattamento) e lavato in acqua fino a completa rimozione del PEG, ma non sottoposto a nessun successivo processo di deacidificazione.

I valori del legno del Vasa non trattato sono noti, mentre i dati ottenuti dalle analisi termiche e le misure di pH sul legno lavato in acqua sono riportate nella seguente tabella:

Campione	Temperatura Max di pirolisi della cellulosa misurata in DTG (°C)	pH
Legno di pino del Vasa lavato in acqua	345-350	3.8
Legno di rovere del Vasa lavato in acqua	323	3.3

Tabella 6 – Dati relativi alle analisi sul pino del Vasa lavato in acqua.

Quello che si può notare, è che, già rimuovendo il PEG, nel legno di pino si osserva un miglioramento delle condizioni. La temperatura di pirolisi della cellulosa raggiunge valori piuttosto alti, che sono comunque ancora 10-15 °C al di sotto dei valori tipici del legno sano. Di contro, nel rovere, la situazione che si presenta è molto simile a quella riscontrata nei campioni non trattato e trattato con soda, cosa che fa pensare che la sola rimozione del PEG non determini alcuna variazione nel comportamento termico della cellulosa presente. Il pH è, invece, in entrambi i casi, ancora piuttosto basso, il che è normale, non avendo il legno ricevuto alcun trattamento deacidificante.

A questo punto è possibile fare un primo confronto fra i campioni appena trattati per comparare la diversa efficacia delle metodologie di deacidificazione.

Il metodo utilizzato dal team svedese, in realtà, non contiene in sé neanche i presupposti per costituire una reale risposta al problema dell'acidità del legno del Vasa.

Infatti, per i già citati problemi che presenta (rispetto ai trattamenti con nanofasi alcaline), uniti alla dubbia efficacia (tutto, probabilmente, dovuto al fatto che il trattamento nasceva come procedura d'emergenza, non studiata appositamente per durare nel tempo), tale metodo non può essere proposto come soluzione risolutiva al complesso problema della nave svedese.

Interessante è, invece, il confronto fra i due metodi che utilizzano le nanoparticelle. La tabella seguente mostra la situazione riassuntiva dei dati ottenuti mediante analisi termiche e misure di pH.

Si nota come, nel legno di pino, il semplice lavaggio comporti un miglioramento piuttosto consistente, minore comunque rispetto a quello apportato dai due trattamenti a base di nanoparticelle, che riportano i parametri di degrado entro valori paragonabili a quelli che si riscontrano nel pino sano. Il metodo migliore, una volta effettuato il lavaggio del campione, sembra essere quello dell'idrossido di calcio.

Il campione trattato con la soluzione di soda, evidentemente, rappresentava un caso di degrado del legno particolarmente avanzato già prima del trattamento.

Campione	Pino sano	Pino del Vasa non trattato	Pino del Vasa lavato	Pino del Vasa trattato con soda	Pino del Vasa trattato con Ca(OH) ₂	Pino del Vasa trattato con Mg(OH) ₂
pH	5	2.5	2.8	9*	6.7	6.5
T max DTG (°C)	363	335	345	295	355 - 360	352

Tabella 7 – Confronto fra i dati relativi ai vari trattamenti di deacidificazione per il legno di pino.

Osservando il pH, invece, si nota come tutti i trattamenti deacidificanti facciano salire il valore al di sopra del valore che si riscontra nel pino sano, ma, mentre nel campione trattato con la soluzione di soda si arriva addirittura ad un pH basico fortemente innaturale e potenzialmente dannoso per il legno, in entrambi i campioni trattati con nanoparticelle ci si avvicina ad un pH neutro.

Questo può essere molto importante per la reale applicazione del trattamento che, oltre ad eseguire una buona deacidificazione, deve anche limitare ulteriori processi di degrado dati dall'aver introdotto nel legno dei materiali che gli sono estranei o poco compatibili (un po' quello che succede con il PEG, nonostante a tutt'oggi sia forse l'unico metodo veramente efficace per prevenire il collasso meccanico del legno archeologico sommerso).

Per quanto riguarda il legno di rovere la situazione si differenzia da quella riscontrata nel legno di pino solo per quanto riguarda i campioni lavato e trattato con soda; i comportamenti termici di questi due campioni sono molto simili tra loro e simili al campione non trattato. Possiamo quindi dividere i dati in due gruppi: del primo, a cui corrispondono temperature di pirolisi intorno ai 325°C, fanno parte i tre campioni sopra citati; nel secondo gruppo troviamo i campioni trattati con le nanoparticelle, il cui comportamento termico è assimilabile a quello del rovere sano.

Per quanto riguarda il pH la situazione che si delinea è molto simile a quella descritta appena sopra in funzione del comportamento termico: le nanofasi alcaline ristabiliscono un pH simile a quello riportato in letteratura per il rovere sano, mentre nei campioni lavato, non trattato e trattato con soda, i valori sono fortemente acidi. Ricordiamo che il dato indicato in tabella per il campione deacidificato con il metodo svedese è quello superficiale.

Campione	Rovere sano	Rovere del Vasa non trattato	Rovere del Vasa lavato	Rovere del Vasa trattato con soda	Rovere del Vasa trattato con Ca(OH) ₂	Rovere del Vasa trattato con Mg(OH) ₂
pH	4.5	3	3.3	9.2	4.5	5.5
T max DTG (°C)	342	325	323	326	344	342

Tabella 8 – Confronto fra i dati relativi ai vari trattamenti di deacidificazione per il legno di rovere.

L'ultima considerazione interessante da fare sul confronto fra i due trattamenti a base di nanoparticelle riguarda la capacità di penetrazione delle particelle all'interno del legno. Questa è un parametro molto importante per stabilire la reale applicabilità del trattamento sul legno della nave svedese.

Prelevando delle piccole quantità di legno 1-2 cm al di sotto della superficie dei due campioni sottoposti ai diversi trattamenti, è stata riscontrata un'importante differenza: il campione trattato con idrossido di Mg mostrava una temperatura di pirolisi della cellulosa di 345 °C, mentre quello trattato con idrossido di Ca soltanto di 340 °C.

Per quanto la differenza fra i due valori non sia così grande, è indice di una differente condizione all'interno del legno, dovuta, con ottima probabilità, alla differente capacità di penetrazione delle nanoparticelle all'interno della struttura porosa del legno, e quindi alla differente capacità di deacidificare anche in profondità.

Se si pensa, poi, che il legno trattato con idrossido di Ca partiva già da valori di T_{pirolisi} più alti, si nota come, spostandosi di uno stesso tratto dalla superficie all'interno del campione, nel caso del legno trattato con $\text{Mg}(\text{OH})_2$ lo shift di temperatura è sensibilmente minore di quello che si ha per il legno trattato con $\text{Ca}(\text{OH})_2$. La tabella riassume il concetto:

Pino del Vasa trattato con	T_{pirolisi} cellulosa misurata in superficie (°C)	T_{pirolisi} cellulosa misurata 1-2 cm in profondità (°C)	Shift di temperatura (°C)
Nanoparticelle di $\text{Mg}(\text{OH})_2$	352	345	-7
Nanoparticelle di $\text{Ca}(\text{OH})_2$	355-360	340	-15, -20

Tabella 9 – Confronto fra i trattamenti con nanofasi alcaline in superficie e in profondità all'interno del legno di pino.

Oltre ai dati appena presentati relativi al pino, una prova della maggior penetrazione dell'idrossido di magnesio si è avuta anche attraverso i valori di pH dei campioni esaminati nel campione di rovere. Con l'ausilio della cartina tornasole è stato misurato il pH del campione trattato con magnesio, a diverse distanze dalla superficie: il pH rimaneva stabile intorno al valore 7 fino a 0.5 cm e scendeva a 5-6 unità a 1 cm dalla superficie. Nel campione trattato con nanofasi di idrossido di calcio il pH superficiale era alto, ma già a 0.5 cm dalla superficie i valori erano simili a quelli di un campione non trattato.

In definitiva, il trattamento con idrossido di Mg sembrava essere il più indicato pensando ad una reale applicazione, unendo buona capacità di penetrazione e deacidificazione ad una bassa invasività e dannosità nei confronti del legno del Vasa.

A questo punto è parso opportuno trovare un sistema che ci permettesse di verificare la stabilità del metodo da noi utilizzato per deacidificare il legno; si è deciso di invecchiare i campioni a nostra disposizione sottoponendoli a condizioni atmosferiche drastiche, poiché questo è un metodo ampiamente documentato in letteratura per testare l'efficacia della deacidificazione su sistemi a base di cellulosa. Si è scelto di simulare l'invecchiamento dei campioni mettendoli in stufa a 80 °C e con un'umidità relativa del 78%, utilizzando una soluzione satura di KCl. Queste condizioni estreme sono sembrate molto buone per produrre un degrado idrotermico sui componenti del legno, in particolare sulla cellulosa. L'effetto, probabilmente, sarebbe stato quello di accelerare i normali processi degradativi della molecola, sia quelli ossidativi, che quelli idrolitici.

Sono stati quindi effettuati 5 cicli in stufa, che hanno portato i campioni complessivamente a 120 ore di invecchiamento. Dopo ogni ciclo di invecchiamento, di ogni campione è stato sistematicamente ottenuto un termogramma in DTG.

I risultati dell'invecchiamento

Nel caso del pino, il campione lavato può fornire informazioni molto utili perché, dai dati misurati, si può cercare di capire come, la semplice rimozione del PEG, che subito dopo il lavaggio sembrava già aver prodotto dei miglioramenti, abbia influito sulla resistenza del legno all'invecchiamento.

I dati ricavati sono piuttosto interessanti. Il campione sembra aver resistito bene all'invecchiamento, come se già la semplice rimozione del PEG ne avesse migliorato decisamente le condizioni. Lo shift di temperatura dopo 120 h di invecchiamento è di soli $-7\text{ }^{\circ}\text{C}$, anche se, il valore misurato è comunque $15\text{-}17\text{ }^{\circ}\text{C}$ più basso di quello del legno sano.

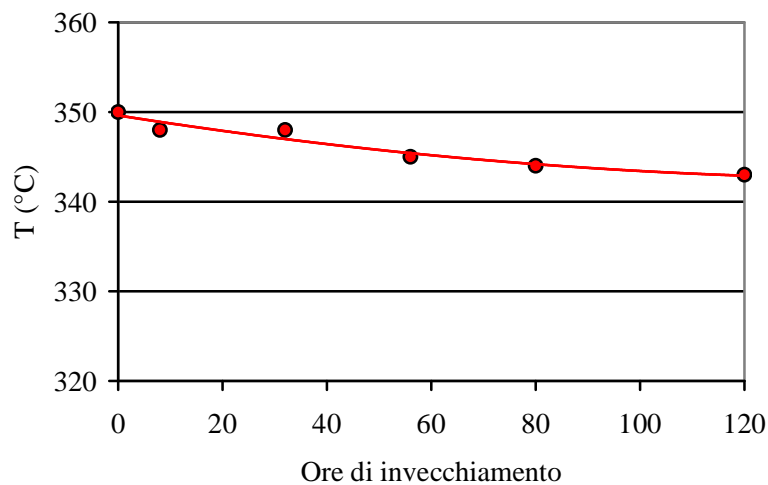


Fig. 1 – Il grafico mostra l'andamento della T di pirolisi del campione di pino del Vasa lavato con acqua durante il tempo di invecchiamento artificiale.

Il grafico seguente mostra l'andamento della temperatura di pirolisi della cellulosa per il campione di pino trattato con nanoparticelle di idrossido di Ca.

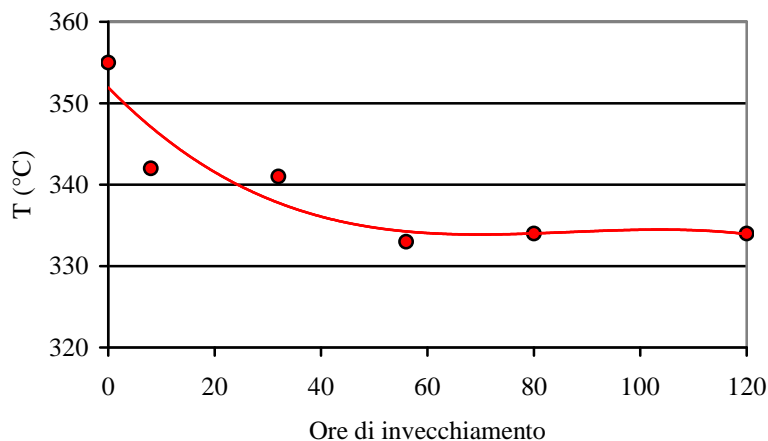


Fig. 2 – Il grafico mostra l'andamento della T di pirolisi della cellulosa per il campione di pino trattato con le nanoparticelle di idrossido di Ca durante l'invecchiamento artificiale, da 0 a 120 h.

Dal grafico si nota chiaramente come, dopo 120 ore di invecchiamento, il campione, che partiva da valori paragonabili a quelli del legno sano, subisca uno shift di temperatura piuttosto marcato, pari a circa $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Forse, in seguito al trattamento la riserva alcalina si è consumata e la T di pirolisi della cellulosa è tornata, conseguentemente, a valori più vicini a quelli che si riscontrano in campioni degradati; forse il campione aveva una cellulosa già in partenza più degradata del normale.

L'ultimo campione di pino del quale è interessante osservare la risposta all'invecchiamento è quello trattato con le nanoparticelle di idrossido di magnesio.

La sua T di pirolisi misurata al tempo zero era di $352\text{ }^{\circ}\text{C}$, piuttosto alta e vicina a quella del legno di pino sano. Ciò è indice del fatto che le condizioni all'interno del legno erano decisamente migliorate subito dopo il trattamento. Il grafico seguente mostra come queste si sono modificate durante l'invecchiamento.

È evidente come il campione abbia retto in modo eccellente all'invecchiamento. Lo shift di T è soltanto di $-2\text{ }^{\circ}\text{C}$, il più piccolo misurato sui campioni osservati, e, se si pensa che la temperatura di pirolisi dopo 120 h passate in stufa è ancora sui $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ (solo una decina di gradi sotto quella del legno di pino sano), si può asserire che il trattamento è risultato decisamente efficace.

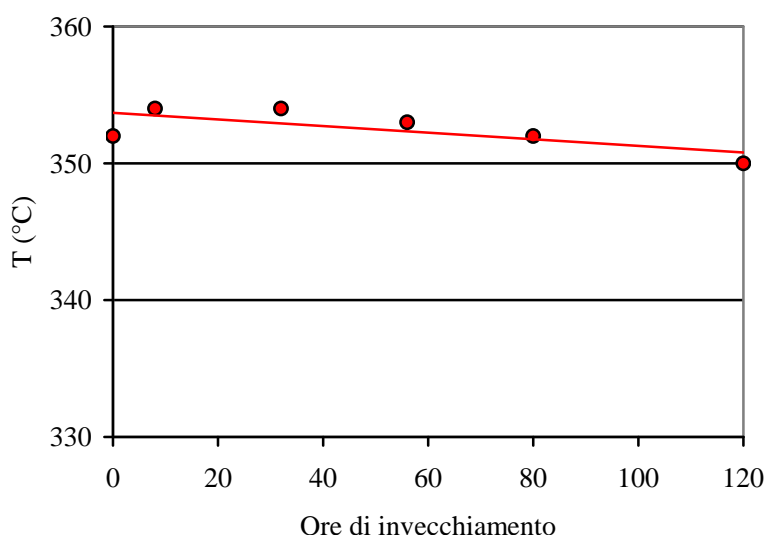


Fig. 3 – Il grafico mostra l'andamento della T di pirolisi della cellulosa durante l'invecchiamento per il campione di pino trattato con le nanoparticelle di idrossido di Mg.

A questo punto poteva essere interessante fare un confronto fra i comportamenti dei due campioni trattati con nanoparticelle per capire come abbiano resistito all'invecchiamento l'uno relativamente all'altro.

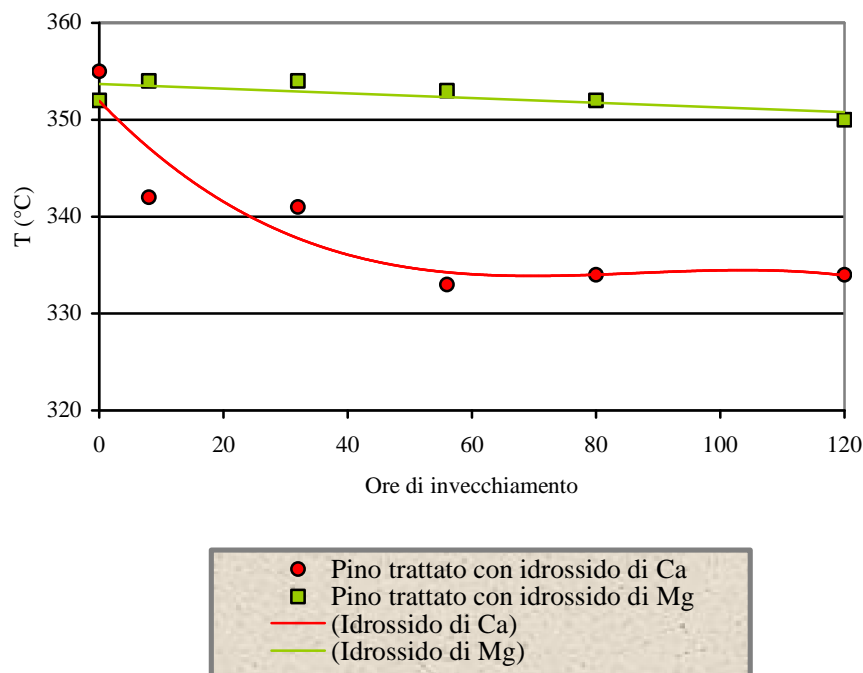


Fig. 4 – Il grafico mostra un confronto fra la risposta all'invecchiamento di due campioni: pino trattato con nanoparticelle di idrossido di Ca e pino trattato con nanoparticelle di idrossido di Mg.

Si può notare che la T di pirolisi misurata al tempo zero è molto simile per i due campioni; i punti sono raggruppati all'interno di 3 °C. Già dopo 8 ore la situazione si delinea per quella che sarà, seppur lievemente accentuata, dopo 120 ore di invecchiamento. Il campione trattato con idrossido di Mg resiste ottimamente all'invecchiamento, decisamente meglio di quello trattato con idrossido di Ca che, forse per una condizione particolarmente degradata della cellulosa (dovuta al caso e agli errori derivanti dai problemi relativi al campionamento del legno), subisce un'accentuata diminuzione nella T di pirolisi durante le 120 ore.

Nel caso del rovere è stato utilizzato come riferimento il campione di legno del Vasa non trattato, poiché, come già detto in precedenza, esso riassume bene anche i comportamenti del campione lavato e di quello trattato con la soluzione di soda/bicarbonato di sodio.

Indice di una situazione della cellulosa abbastanza grave è senza dubbio la temperatura a cui corrisponde il massimo della velocità di perdita in peso del campione sottoposto all'analisi; tale valore è inferiore di circa 20°C rispetto a quello di un campione sano. Ciò che però è abbastanza particolare è che, dal monitoraggio dell'invecchiamento in stufa, non sembra che la cellulosa, benché già fortemente degradata, subisca danni significativi.

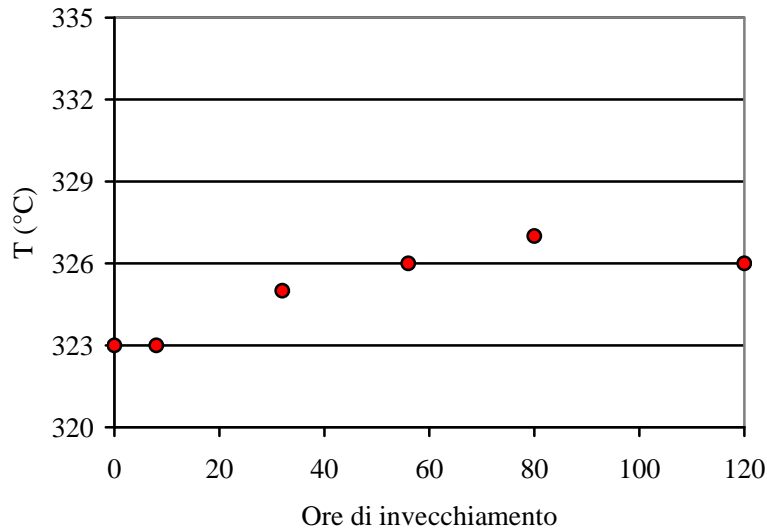


Fig. 5 - Il grafico mostra l'andamento della T di pirolisi del campione di rovere del Vasa non trattato durante il tempo di invecchiamento artificiale.

I valori oscillano di qualche grado, e, tenendo conto del fatto che l'errore sperimentale è di $\pm 1^\circ\text{C}$, possiamo affermare che è evidente che in queste condizioni, seppur estreme, il legno non risenta particolarmente dell'effetto della temperatura e dell'umidità.

Decisamente diverso è il comportamento dei campioni trattati con nanofasi; presentiamo prima il legno di rovere trattato con nanoparticelle di idrossido di calcio.

Il termogramma di un campione trattato con idrossido di calcio presenta un andamento molto simile a quello di un campione sano; la temperatura di pirolisi della cellulosa è superiore di quasi 20°C rispetto a quella di tutti gli altri campioni invecchiati. Il comportamento del legno trattato in questo modo si mantiene stabile per le prime ore di permanenza in stufa; in seguito, tra 8 e 32 ore qualcosa varia, probabilmente la riserva alcalina che permetteva l'aumento della temperatura di pirolisi della cellulosa viene, in parte, consumata durante invecchiamento, ma non tanto da determinare le temperature di pirolisi tipiche del legno lavato o trattato con la soda. Infatti, tra 32 e 120 ore le temperature si mantengono stabilmente almeno 10°C sopra quelle riscontrate nelle analisi degli altri campioni.

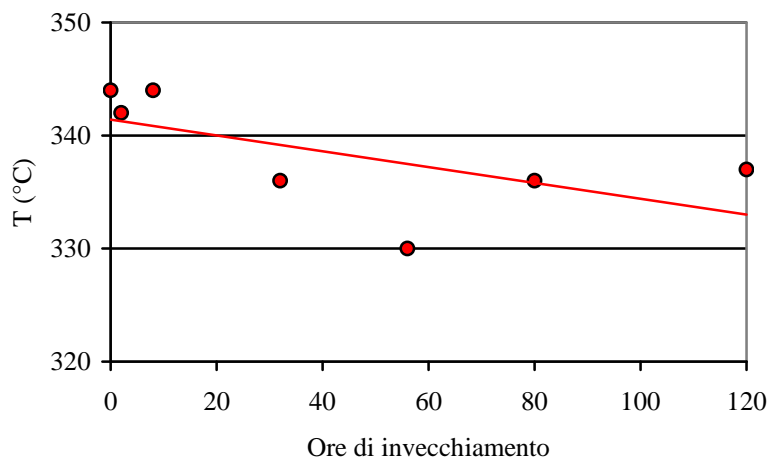


Fig. 6 - Il grafico mostra l'andamento della T di pirolisi della cellulosa per il campione trattato con le nanoparticelle di idrossido di Ca durante l'invecchiamento artificiale, da 0 a 120 h.

Il campione di rovere trattato con idrossido di magnesio parte, ancora una volta, da una situazione molto simile a quella di un legno sano e, osservando il grafico poco sotto è possibile osservare come la variazione dei dati nell'arco dell'invecchiamento in stufa, sia molto piccola, attestandosi su 7°C dopo 120 ore.

Ciò significa che, neanche dopo la fine dell'invecchiamento, il campione raggiunge la temperatura di pirolisi della cellulosa che si legge nei termogrammi al "tempo zero" del campione trattato con la soda e di quello lavato. Il che ci consente di dire, ancora una volta, che il metodo sperimentato sembra resistere all'invecchiamento idrotermico, in particolare nell'arco delle prime 32 ore, in cui i dati raccolti si discostano di poco dal dato misurato prima dell'invecchiamento; inoltre, anche in questo caso, il trattamento pare creare un ambiente in cui la rottura dei ponti ad ossigeno nella molecola di cellulosa richiede più energia.

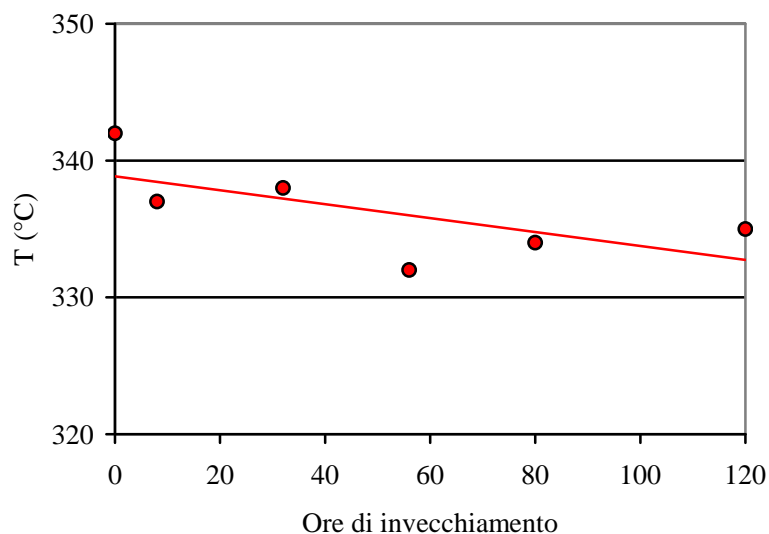


Fig. 7 – Il grafico mostra l'andamento della T di pirolisi della cellulosa durante l'invecchiamento per il campione di rovere trattato con le nanoparticelle di idrossido di Mg.

Dopo 56 ore di permanenza in stufa si osserva un abbassamento medio della temperatura, attestato intorno ai 7°C, che, nel complesso, pare mantenersi stabile fino al termine dell'invecchiamento, da noi stabilito entro 120 ore.

Sarà adesso opportuno andare a confrontare i dati ottenuti dal campione trattato con nanoparticelle di calcio con quelli del campione appena descritto, trattato con nanofasi di idrossido di magnesio.

L'invecchiamento idrotermico, condotto sui campioni trattati, ha poi messo in luce una buona resistenza complessiva delle nanofasi alcaline, che si mantengono stabilmente, in analisi termica, almeno 10°C sopra la temperatura di pirolisi della cellulosa riscontrata in un campione non trattato.

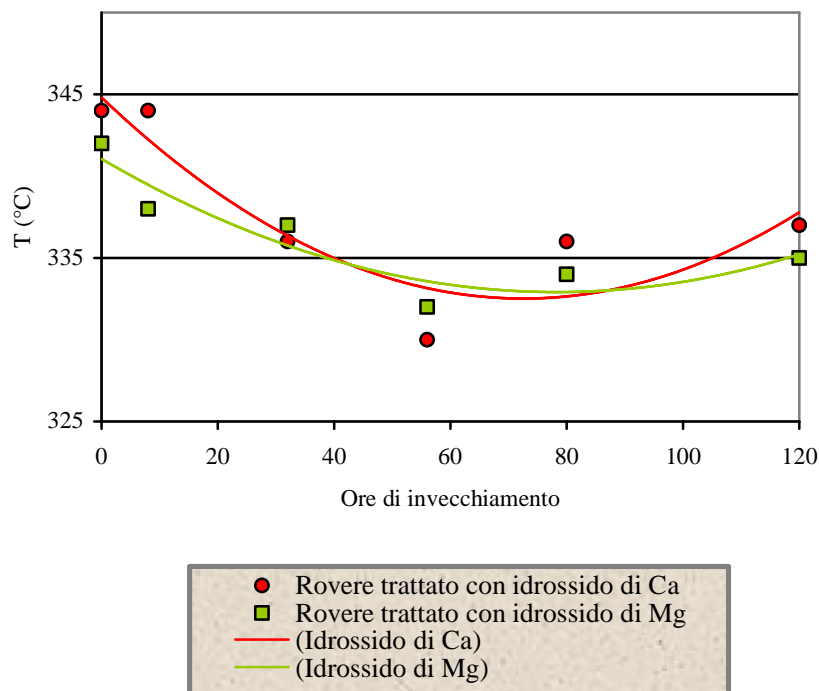


Fig. 8 – Il grafico mostra un confronto fra la risposta all'invecchiamento di due campioni: rovere trattato con nanoparticelle di idrossido di Ca e rovere trattato con nanoparticelle di idrossido di Mg.

In definitiva, il trattamento che risulta essere più efficace, in quanto a miglioramento delle condizioni del legno e a resistenza ad un possibile degrado causato dal passare del tempo, è quello che utilizza le nanoparticelle di idrossido di magnesio.

Questo non stupisce per le ragioni già citate che, riassunte in due punti principali, sono:

- I. Con $Mg(OH)_2$ si riescono ad ottenere particelle di diametro più piccolo di quelle di $Ca(OH)_2$. Questo si traduce in una migliore penetrazione all'interno del legno, quindi in una migliore deacidificazione e nella creazione di una riserva alcalina, non solo più abbondante, ma anche molto più omogeneamente distribuita nelle porosità del tessuto legnoso.
- II. Il magnesio rallenta i processi di degrado ossidativi (otticamente indotti) della cellulosa. Questa, in un legno come quello del Vasa in cui il degrado deve essere ridotto al minimo per garantirne la conservazione, è un'altra proprietà importante di cui tenere conto quando si pensa ad un materiale per un trattamento così intensivo come dovrebbe essere quello sulla nave svedese.

Conclusioni

I risultati delle analisi eseguite prima e durante l'invecchiamento sembrano essere abbastanza chiari: il trattamento di deacidificazione con nanoparticelle di idrossido di Mg può essere davvero una prima risposta ai problemi che minacciano la conservazione del vascello svedese.

Nonostante questo, ancora, una reale applicazione del metodo di deacidificazione con nanofasi alcaline sul legno del Vasa presenta delle difficoltà.

Nuove prove dovranno essere effettuate per avere una maggiore sicurezza sull'efficacia del metodo. Esistono inoltre delle problematiche pratiche che fanno sì che ancora si sia lontani dall'applicazione su grande scala necessaria per il trattamento di un'intera nave.

Considerando le dimensioni del vascello e, conseguentemente, delle assi, del fasciame, degli alberi e delle decorazioni in legno, è difficile pensare che le nanofasi siano in grado di penetrare per decine di centimetri in profondità all'interno del legno, soprattutto in presenza di PEG, che lo impregna completamente.

E questo è il secondo grosso problema che si deve affrontare in vista di un'applicazione delle nanoparticelle sul Vasa. Il PEG va rimosso poiché, altrimenti, il trattamento risulterebbe irrealizzabile. Ma rimuovere il PEG non è facile. In primo luogo, a livello pratico, lavare completamente un vascello di 70 m che è stato irrorato di PEG per 17 anni può risultare un'impresa non semplice. In secondo luogo, non bisogna dimenticare che, al di là del suo ruolo attivo o meno nei meccanismi di degrado, il PEG è stato utilizzato per prevenire un collasso strutturale altrimenti inevitabile in un legno archeologico rimasto sommerso per più di tre secoli. Nel momento in cui si pensi ad un trattamento che preveda la rimozione del PEG, bisogna necessariamente porsi il problema di trovare un consolidante alternativo, il più possibile affine al legno, a livello chimico e fisico. Inoltre, una volta rimosso il PEG, trattato il legno con le nanoparticelle ed evaporato il mezzo disperdente, bisognerà evitare, con i dovuti accorgimenti, che il legno non subisca un cedimento strutturale prima che si sia provveduto ad applicare il nuovo consolidante. Le ricerche future dovranno focalizzarsi attentamente su quale materiale scegliere per realizzare tale scopo.

Probabilmente questa è la strada giusta e merita di essere percorsa fino in fondo, ma è una strada ancora lunga, per cui passerà del tempo prima che la situazione del Vasa non sia più considerata a rischio.

Bibliografia:

1. M. Sandstrom, Y. Fors, I. Persson (2003) "The Vasa's new battle – Sulphur, Acid and Iron" *Vasa Studies* 19.
2. D. E. Mayol (1996) "The swedish ship Vasa's revival" University of Miami (consultabile on line).
3. R. Saunders (1962) "The raising of the Vasa; the rebirth of a swedish galleon" Oldbourne, London.
4. P. Baglioni, M. Ceccato, L. Dei, R. Giorgi, C.V. Schettino (2002) "Nanotechnologies for Conservation of Cultural Heritage: Paper and Canvas Deacidification" *Langmuir* 18, pp. 8198-8203.
5. R. Giorgi, L. Dei, C.V. Schettino, P. Baglioni (2002) "A new method for paper deacidification based on calcium hydroxide dispersed in non-aqueous media, 2002 Preprint of the IIC Baltimore Congress 2002" *Works of Art on Paper, Books, Documents and Photographs: Techniques and Conservation* 69.
6. M. Ambrosi, P. Baglioni, L. Dei, R. Giorgi, C. Neto (2001) "Nanosized crystals of $\text{Ca}(\text{OH})_2$: properties and application" *Langmuir* 17, pagg. 4252-4255.
7. Muller, Bockhorn (2003) "A comparative kinetic study on the pyrolysis of three different wood species" *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 68-69, pp. 231-249.
8. Wielage, Lampke (1999) "Thermogravimetric and differential scanning calorimetric analysis of natural fibres and polypropylene" *Thermochimica Acta* 337, 169-177.

9. Schniewind, Arno (1989) "Thermal degradation" Concise Encyclopedia of Wood, pp. 271-273.
10. Sandu, Brebu (2003) "Thermogravimetric studies on the ageing of lime wood supports of old paintings" Polymer Degradation and Stability 80, pp. 83-91.
11. Tommasetti, Campanella (1990) "Thermogravimetric analysis of ancient and fresh woods" Thermochimica Acta 170, pp. 51-65.
12. Tommasetti, Campanella (1987) "Thermogravimetric analysis of fresh and archeological waterlogged woods" Thermochimica Acta 117, pp. 297-315.
13. Porck (2000) "Rate of Paper Degradation-The Predictive Value of Artificial Ageing Tests", Amsterdam.