

APLICACIONES DELS POLIETILENGLICOLS A LA CONSERVACIÓ DE LA FUSTA ARQUEOLÒGICA AMARADA D'AIGUA

J. Mascort, J. Saurina i J. Arnau

Departament d'Enginyeria Industrial. Escola Politècnica Superior. Av. Lluís Santaló, s/n, Universitat de Girona, 17071 Girona. Catalunya (Espanya)

RESUM

En aquest article s'exposa un estudi fet sobre els tractaments a què s'ha de sotmetre la fusta arqueològica amarada d'aigua i que van dirigits a substituir aquesta aigua, que si es deixés sortir sense prendre precaucions portaria a la deformació i, fins i tot, la destrucció de la fusta, per alguna substància que faci de suport i ho eviti. Per les seves característiques físico-químiques i tècniques han acabat imposant-se per a aquests tractaments, ara com ara, els polímers PEG 400 i PEG 4000. També, s'han dut a terme unes proves pilot amb una mostra fresca de pi rajolet (*Pinus Sylvestris*) amb PEG 4000 i s'han analitzat els resultats amb les tècniques d'Anàlisi Calorimètrica Diferencial (DSC) i Microscòpia Electrònica de Rastreig (SEM).

RESUMEN

En este trabajo se ha llevado a cabo un estudio sobre los tratamientos a que ha de ser sometida la madera arqueológica que ha sufrido un proceso de degradación durante el cual, esencialmente, la celulosa ha sido sustituida por agua. Dichos tratamientos que consisten en sustituir el agua por alguna substancia que haga de soporte, ya que si se dejara salir aquella sin tomar precauciones al excavar la madera, ésta sufriría grandes deterioros e, incluso, su destrucción. Por sus características físico-químicas y técnicas han terminado imponiéndose para estos tratamientos, hoy por hoy, los polímeros PEG 400 y PEG 4000. Se han llevado a cabo pruebas piloto con una muestra de madera fresca de *Pinus Sylvestris* con PEG 4000 y se han analizado los resultados con las técnicas de Análisis Calorimétrico Diferencial y Microscopía Electrónica de Barrido.

ABSTRACT

This essay expounds a study about the treatments that waterlogged wood need in order to preserve it against the warping, crashing and even its total destruction if the before mentioned waterlogged wood is allowed to dry up without any precaution, when is removed from its initial bed, saturate of moisture. Due to their physico-chemicals and technicals properties the most used materials today are the polymers PEG 400 and PEG 4000. In the other hand there are carried out at treatment on a little portion of *Pinus Sylvestris* with PEG 4000 and had been checked the results by means of Differential Scanning Calorimetry (DSC) and Scanning Electronic Microscopy (SEM).

Keywords: waterlogged wood, alum, polietilenglicol, liofilitzador, DSC, SEM.

INTRODUCCIÓ

L'home s'ha preocupat sempre pels seus avantpassats. Les seves maneres de viure, en tots els seus vessants —alimentació, habitatge, instruments i materials emprats, mitjans de desplaçament, ornaments, etc.—, han estat objecte d'alguna forma d'estudi durant tota la història, siguin estudis més o menys científics o simples transmissions orals amb les consegüents deformacions i creacions de mites i llegendes.

Malgrat aquest interès ancestral, no ha estat fins a èpoques relativament recents, amb una determinada situació socioeconòmica, cultural i política, que l'home ha canalitzat aquest interès de manera més o menys racional i científica, ja que calien uns determinats coneixements, una determinada tecnologia i uns mitjans materials per poder fer-ho. Ben segur que si el rei Frederic II de Dinamarca, en comptes de viure a mitjan segle passat hagués viscut sis-cents anys abans, no hauria dedicat els seus esforços a l'arqueologia, sinó més aviat a activitats de tipus bèl·lic.

En el camp concret de l'arqueologia submarina calia tant la tecnologia necessària per a recuperar vaixells enfonsats i tot tipus d'estris utilitzats pels avantpassats del fons marí, torberes i llocs pantanosos, com els coneixements químics i la tecnologia corresponent per poder aplicar a aquells objectes, un cop recuperats, els tractaments de conservació necessaris. El treball que es presenta aquí és precisament sobre els tractaments a què s'ha de sotmetre un tipus concret de material arqueològic per conservar-lo: la fusta arqueològica amarada d'aigua (*Waterlogged Wood*).

METODOLOGIA

En la realització d'aquest treball es poden considerar tres fases:

- I. Extensa recerca bibliogràfica de tot el que fa referència a la fusta arqueològica amarada d'aigua i els seus tractaments.
- II. Proves pilot.
- III. Comprovació de resultats amb les tècniques DSC i SEM.

I. RECERCA BIBLIOGRÀFICA

Aquesta ha considerat els aspectes següents :

I.1.- Coneixement del significat exacte de l'expressió "fusta arqueològica amarada d'aigua" — segons els textos en anglès *Waterlogged Wood* — i del mot "conservació".

Segons la definició de B. Brorson Christensen, l'expressió *Waterlogged Wood* es refereix a fusta que ha sofert una descomposició química per microorganismes i que ha quedat considerablement afeblida i les seves cèl·lules plenes d'aigua.

Així mateix, el mot conservació és utilitzat en arqueologia per significar estabilització, tant de mida com de forma i durada dels objectes tractats (Brorson, 1970).

I.2.- Coneixement de l'evolució històrica en els tractaments de conservació de la fusta arqueològica als diferents països i els mètodes emprats.

Aquí cal posar èmfasi especial en el mètode de l'alum emprat durant un cente-

nar d'anys al Museu Nacional de Dinamarca, especialment per Georg Rosenberg (Rosenberg (1934)). Amb aquest mètode es tractaren unes 100.000 peces de fusta i va ésser el mètode més emprat, fins que va ser substituït pels polietilenglicols (PEG) de diferent massa molecular.

I.3.- Coneixement del PEG.

La substitució del mètode de l'alum pel PEG va ésser deguda a una sèrie de problemes que creava el mètode anterior, que es varen manifestar en els objectes tractats amb el temps i que, malgrat molts intents, no es varen poder resoldre. Quins avantatges presentaven llavors els PEG? La substància utilitzada en el tractament de la fusta arqueològica amarada d'aigua, que ha de substituir a nivell cel·lular, cal que sigui molt soluble en aigua, tingui un cert caràcter higroscòpic –però moderat–, una viscositat no exagerada, una tensió superficial la més baixa possible, un coeficient volumètric de dilatació petit, tèrmicament estable, químicament molt inerta, amb una certa consistència, no tòxica, i amb un color que no canviï sensiblement el de la fusta arqueològica, generalment de color fosc.

Totes aquestes propietats i algunes altres, també importants amb relació a aquesta aplicació, les compleixen en bon grau els PEG, si bé sol passar que les que té millor un d'ells té pitjor l'altre i viceversa, la qual cosa obliga, en certs casos, a fer dos tractaments successius amb PEG de diferents masses moleculars.

I.4.- Coneixement de les tècniques de tractament amb PEG dels objectes de fusta arqueològica amarada d'aigua.

Es varen estudiar diversos exemples diferents amb la qual cosa es va prendre consciència del diferent grau de dificultat tècnica que representa el tractament d'objectes de mida petita i mitjana enfront dels objectes de mida gran. No és el mateix manejar i mantenir a l'entorn de 60 °C un volum de dissolució de PEG en aigua que comença amb un 5 % i arriba al 45 % per mantenir submergit un objecte de 4,17 x 0,70 x 0,45 durant un període d'un any, que mantenir-hi una dissolució que arribi a una concentració del 85 % per cobrir un objecte d'uns 15 metres de llargada durant 18 o 24 mesos.

Seguint amb detall la tècnica seguida en el tractament de dos objectes de mida mitjana - una canoa descoberta al fons del llac Paladru, prop de Grenoble (Isères, França) el 1962 i submergida un altre cop durant setze anys abans de transportar-la al taller el 1978, no havent començat el tractament pròpiament dit fins al 1987, i el sarcòfag de l'abadia de Landévennec, descobert el 1978 en unes excavacions a les ruïnes d'aquesta abadia (Finistère, França) - per l'Atelier Regional de Conservation - Nucleart - instal·lat al Centre d'Études Nucleaires de Grenoble (Proceedings of the 4th ICOM Group on Wet Organic Archeological Materials Conference (1990)) - queden paleses les principals dificultats d'aquest tipus de tractament.

Atès l'estat dels objectes, es varen fer dos tractaments successius amb PEG 400 i PEG 4000, seguits de liofilització i restauració. Els principals aspectes que cal tenir en compte per prevenir problemes són: el tanc d'impregnació cal que sigui d'acer inoxidable o, almenys, tenir-ne un revestiment; per sota de 50 °C hi ha perill de proliferació de microorganismes –si per raons tècniques o econòmiques s'ha de treballar a temperatures més baixes, cal emprar biocides d'ampli espectre i filtres per mantenir el bany clar–; les solucions de PEG 4000 són força viscoses –una solució al 40% a 40 °C té una viscositat de més de 80 cSt (centistokes)– i, per tant, difícils de fer circular durant el tractament; els mètodes de control de la difusió del

PEG a través de la fusta —en el cas esmentat utilitzaren la Cromatografia Líquida d'Alta Pressió com a mètode quantitatiu i la Microscòpia Electrònica de Rastreig com a mètode qualitatiu— són mètodes destructius; s'han d'evitar sobreescalfaments locals en el sistema calefactor per evitar degradacions en el PEG, liofilització, anàlisi i possible recuperació del PEG utilitzat i restauració, que és més o menys complicada segons l'estat dels objectes tractats, i es pot limitar a una simple eliminació de l'excés superficial de PEG o, fins i tot, haver d'enganxar els trossos o afegir-hi un suport adient.

Cal fer un comentari especial de la liofilització. Aquesta operació va destinada a eliminar les restes d'aigua que queden a la fusta després de la impregnació amb PEG. Els treballs de De Jong (De Jong (1978)) i el seu equip neerlandès havien demostrat que només les fustes poc degradades podien ser assecades per evaporació directa, sense produir-se grans contraccions que portaven a la deformació irreversible de l'objecte. Després de les primeres publicacions d'Ambrose (Ambrose, P. (1976)), s'ha generalitzat el mètode de la liofilització. Aquesta consisteix en una primera fase de congelació de l'objecte fins a temperatures de -30°C a -40°C , —fase que pot durar entre una i dues setmanes—, seguida d'una segona fase de sublimació de l'aigua restant a pressió reduïda —fase que pot durar d'un mes i mig a dos—. Amb aquest tractament, tant l'estabilitat dimensional com l'aspecte de la fusta tractada són satisfactoris però, per portar-lo a terme, cal un liofilitzador, la qual cosa, d'una banda augmenta el cost del tractament i, de l'altra, implica limitacions pel que fa a la mida dels objectes tractats. Per això, entre d'altres raons, a vegades és necessari desmuntar i, fins i tot, asserrar en trossos d'unes determinades dimensions màximes els objectes que s'han de tractar, com és el cas dels vaixells gal·loromans descoberts a Pommeroul (Hainaut, Bèlgica) el 1975 (E. De Witte et al., 1984).

No voldríem acabar aquest apartat sense esmentar resumidament el que s'ha fet i s'està fent a casa nostra en aquest camp: el tractament del Culip IV, embarcació enfonsada a Cala Culip, Cadaqués, del segle I després de Crist, recuperat per l'equip d'excavació del Centre d'Investigacions Arqueològiques de Girona, tractat amb PEG 4000 amb un equip de tractament dissenyat seguint el model descrit per Murdock (Murdock (1978)); els petits objectes del jaciment anomenat Abric Romani a Capellades (Barcelona) d'una edat d'uns 45.000 anys abans de Crist, tractats també amb PEG 4000 i, finalment, el jaciment de la Draga (Banyoles) amb importantíssimes troballes d'objectes d'un poblat del neolític antic, especialment en la darrera campanya aquest estiu passat del 1995, en una col·laboració entre el Museu d'Arqueologia de Banyoles i el Centre d'Arqueologia Subaquàtica de Catalunya (CASC) amb seu a Girona.

II. PROVES PILOT

En els tractaments amb PEG de la fusta arqueològica amarada d'aigua hi ha sempre dues grans protagonistes. La primera, i òbviament la més important, és la fusta tractada, però també és important la solució de PEG utilitzada en el tractament. S'ha degradat? Què fer-ne? Es pot reutilitzar? En les proves pilot es varen treballar els dos aspectes.

II.1. La fusta.

Ja s'ha dit anteriorment que el tractament d'objectes de *Waterlogged Wood* tenia una durada d'entre un i dos anys, deixant a part casos més exagerats. Amb els mitjans de què es disposava no s'estava en condicions de fer un tractament d'un d'aquests objectes a temps real. A més, es pensava que aquest temps d'impregnació era excessivament llarg i, possiblement, es podia reduir. També, la major part de les fustes arqueològiques amarades d'aigua que es tracten, ja siguin procedents de vaixells enfonsats o d'altres usos —els pals de les cabanes de Banyoles, el mateix sarcòfag esmentat abans— són de roure (*Quercus Robur*) o de pi i, molt sovint, de pi rajolet (*Pinus Sylvestris*); per aquest motiu es va decidir fer un tractament amb PEG 4000 d'una mostra de pi rajolet fresc, seguint un protocol semblant al descrit en els mètodes de tractament estudiats, per veure com responia i si els resultats podrien extrapolar-se a tractaments reals i millorar-ne algun dels aspectes.

Es varen agafar dues mostres de pi rajolet d'una mateixa proveta, l'una per observar-la al SEM, sense tractar, per poder contrastar la seva estructura amb la mostra tractada, i l'altra va ésser sotmesa a tractament. La mostra que s'havia de tractar es va submergir en una solució al 15% de PEG 4000 en aigua i es va mantenir a 60 °C des del primer moment. Cada quatre dies s'anava augmentant la concentració del 15% en 15% fins a arribar al 75% en PEG. La dissolució al començament es feia circular amb una bomba, però després, a causa de la viscositat, es mantenia agitada amb una paleta moguda per un motoret.

II.2. El PEG.

Un dels problemes que hi ha plantejat en els tractaments amb PEG de *Waterlogged Wood* és el de la possible reutilització d'aquest compost, tant per raons econòmiques com per raons ecològiques —encara que els PEG estiguin classificats com a no perillosos pel Departament Federal de Medi Ambient d'Alemanya (Set. 1979), què se'n fa de tones de solució concentrada de PEG procedents del tractament d'un objecte gros?—. Per reutilitzar-lo, però, cal primer saber si durant el tractament el PEG ha sofert alguna degradació que l'inutilitzi per a ser reutilitzat. Per aquestes raons, es va fer un estudi amb la tècnica DSC de PEG pur, PEG utilitzat una vegada i PEG reutilitzat en tractaments reals de fusta arqueològica i, així mateix, d'una mostra de PEG pur que es va mantenir el mateix temps a 60 °C que la solució emprada en la prova pilot, per tal de poder comparar les seves corbes DSC amb la del PEG emprat amb la impregnació.

III. RESULTATS I CONCLUSIONS

III.1. RESULTATS

a) Del pi tractat amb PEG

Es va fer només el control qualitatiu del grau d'impregnació amb la tècnica SEM que es va dur a terme amb el Microscopi Electrònic de Rastreig Zeiss DSM 960A de l'Escola Politècnica Superior de la Universitat de Girona. Es va fer l'observació i enregistrament microgràfic de les dues mostres de pi rajolet, la tractada i la sense tractar amb PEG, per tal d'esbrinar les diferències en els vasos, radis, etc. i poder deduir d'aquí com havia respost la mostra al tractament.

Les micrografies 1 i 2 corresponen a la mostra sense tractar. A la 1 es veuen uns vasos circulars. Uns són buits i els altres tapats de manera natural. Els perfils cel·lulars es veuen perfectament nítids. A la 2 es veuen uns vasos més allargats, buits i els perfils cel·lulars ben diferenciats.

Les micrografies 3 i 4 corresponen a la mostra tractada, amb conjunts de vasos de forma comparable, respectivament, als que s'observen a la 1 i 2. A la 3 es veuen clarament uns vasos circulars tapats però, a diferència dels tapats de manera natural, s'hi veuen uns cercles que no tenen els vasos tapats de manera natural. És clar, doncs, que han estat tapats pel PEG 4000. També, els perfils han quedat difuminats i es veuen com unes aigües que semblen indicar el camí pel qual ha avançat el PEG. A la 4 es veu igualment que la majoria dels vasos que en la mostra sense tractar són oberts han quedat tapats i les separacions intercel·lulars han quedat difuminades o han desaparegut.

b) Del PEG estudiat amb la tècnica DSC.

L'estudi s'ha fet amb l'aparell de què disposa l'Escola Politècnica Superior de la Universitat de Girona, amb un processador TC11 TA i una cel·la de mesura connectada DSC 30. A la figura 5 es mostren les corbes de fusió obtingudes en l'estudi de tres tipus de PEG: pur, utilitzat un cop en la impregnació de fusta arqueològica i utilitzat dos cops. Es veu que hi ha una disminució clara de tots els paràmetres –inici de la temperatura de fusió i entalpies de fusió H en (mJ) i H en (mJ / g), especialment en aquests dos darrers– entre el PEG pur i el reutilitzat. Això ens informaria, de ben segur –si bé caldrien altres tipus d'estudi per confirmar-ho–, de canvis estructurals importants en el PEG reutilitzat, sigui per la modificació d'enllaços intermoleculars o per reducció de la longitud de la cadena.

La figura 6 mostra les gràfiques de fusió del PEG utilitzat a les nostres proves. Una mostra correspon a PEG no utilitzat en la impregnació, però que va estar al mateix recinte que l'utilitzat pel tractament, el mateix temps i a la mateixa temperatura de 60 °C, a una concentració del 80 % des del començament. En finalitzar el tractament, es varen deixar les dues mostres en un recipient obert un temps, de manera que es pot considerar que les dues tenien la mateixa composició pel que fa al contingut d'aigua. El tret més interessant que caldria remarcar d'aquestes gràfiques seria la panxa que apareix a la cresta i que indica encobriment de processos, de manera que sembla que hi ha un altre canvi calorimètric, a més de la fusió, i que caldria estudiar a velocitats de refredament més petites, per poder-ne esbrinar el procés.

III.2. CONCLUSIONS

Podríem destriar tres aspectes:

Pel que fa al procés de tractament, si bé no es pot definir un procediment estàndard per a cada fase del procés, ja que els problemes estan relacionats amb les dimensions, l'estructura i l'estat dels objectes que s'han de tractar, sí que es poden definir uns punts comuns: cal fer un estudi de l'estructura mecànica dels objectes abans del tractament; cal controlar la proliferació de microorganismes en el bany, ja que la difusió del PEG a la fusta depèn, entre d'altres coses, de la qualitat del bany i de la netedat de la superfície de la fusta; fer un seguiment sistemàtic del contingut de PEG a la fusta durant la fase d'impregnació.

Pel que fa a l'evolució històrica dels tractaments, es podrien remarcar els aspectes següents: els PEG deuen ser la millor substància trobada fins ara per als tractaments, però és una substància tova que dóna poca consistència als objectes tractats i és encara massa higroscòpica; la durada dels tractaments sembla exagerada; els problemes d'envelliment del PEG poden crear problemes a llarg termini, si més no d'estètica.

Finalment, quant a les tècniques de control: cal millorar els sistemes de diagnosi, per tal d'escollir el millor mètode de tractament possible i, en aquest aspecte, sembla que el sistema TAC, que ja s'ha emprat per a aquest fi, hi pot tenir molt a aportar per la seva condició de mètode no destructiu; la tècnica DSC és d'una gran ajuda en els estudis d'envelliment tant en la previsió d'ulteriors degradacions de la fusta tractada, com en la possible reutilització del PEG; la tècnica SEM, com indiquen les micrografies, dóna molt bona informació del grau d'impregnació de la fusta i la distribució del PEG dins aquesta, a nivell cel·lular.

AGRAÏMENTS

Amb el suport del projecte de recerca Universitat de Girona, número 9196012.
Agraïm a Jordi Blavia, Anna Jové i Rosa Berlanga la seva inestimable col·laboració.

Bibliografia

- AMBROSE, P. 1976 .Sublimation Drying of degraded wet wood. Pacific Northwest Wet Site Wood Conservation Conference, 7-16.
- BRORSON CHRISTENSEN, B. 1970. The Conservation of Waterlogged Wood in the National Museum of Denmark.
- DE JONG , J. 1978 . The Conservation of Shipwrecks. ICOM Committee for Conservation, 5th Triennial Meeting, Zagreb.
- DE WITE, E. *et al.* 1984. The Conservation of de Waterlogged Wood from de Gallo-Roman boats of Pommeroeul. *Studies in Conservation* 29 , 77-83.
- MAUGIRON, HENRI- BERNARD, *et al.* 1990. Le Traitement des Bois Humides. Bateaux et Sarcophages. Proceedings of the 4 th ICOM group on Wet Organic Archaeological Materials Conference. Bremenhaven.
- MURDOCK, L.D. 1978. A Stainless Steel PEG Treatment Tang Conservation of Waterlogged Wood. *Studies in Conservation*, 69-75.
- ROSENBERG, G. 1934. The Preservation of Antiquities of Organic Material. *The Museums Journal*, Vol. XXXIII. Londres.

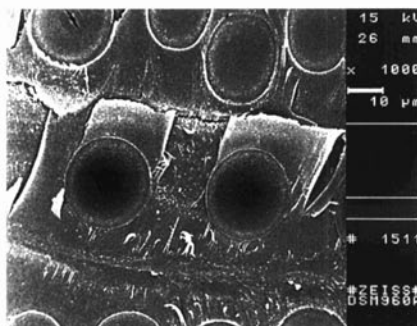


Figura 1 : Micrografia d'una mostra de pi rajolet (*Pinus Sylvestris*) sense tractar.

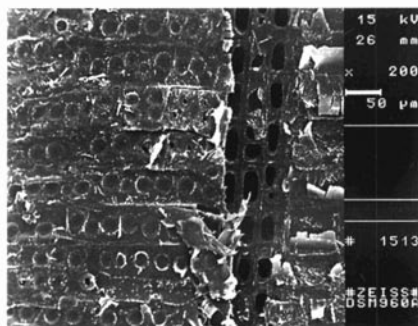


Figura 2 : Micrografia d'una mostra de pi rajolet (*Pinus Sylvestris*) sense tractar.

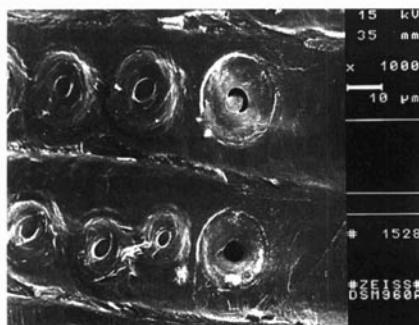


Figura 3 : Micrografia d'una mostra de pi rajolet (*Pinus Sylvestris*) tractada amb PEG 4000.

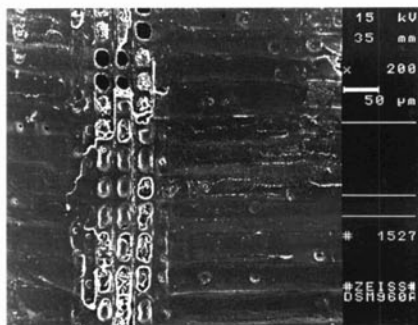


Figura 4 : Micrografia d'una mostra de pi rajolet (*Pinus Sylvestris*) tractada amb PEG 4000.

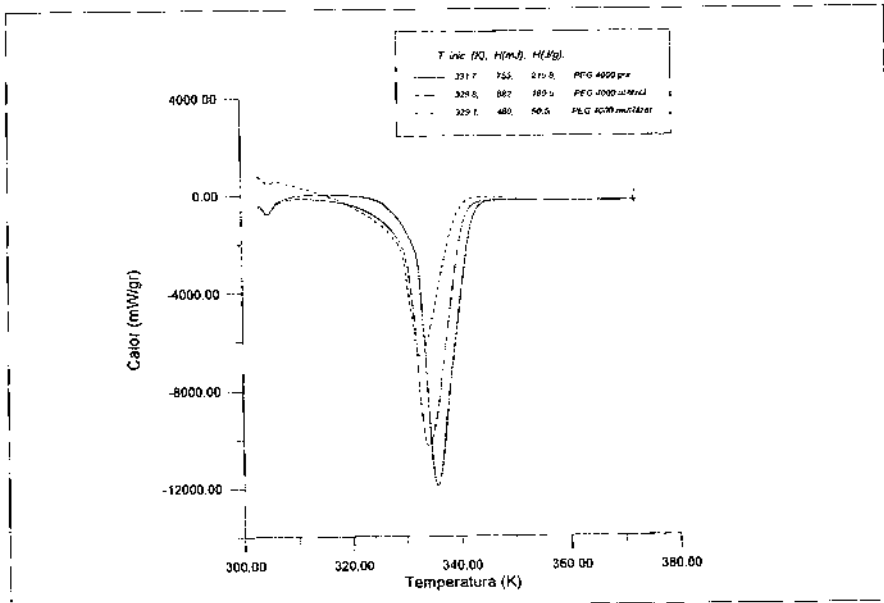


Figura 5 : Corbes de fusió del PEG 4000 a velocitat d'escalfament de 20 K/min.

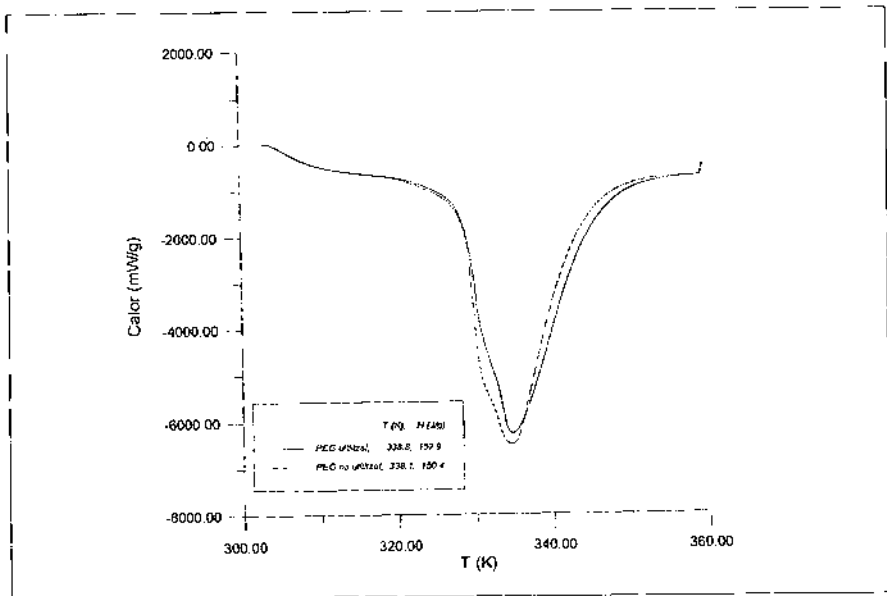


Figura 6 : Corbes de fusió del PEG 4000 a velocitat d'escalfament de 20 K/min.