

ESTUDIO DE LA EXTRACCIÓN QUÍMICA DEL Fe EN MADERA ARQUEOLÓGICA SUBACUÁTICA TRATADA PREVIAMENTE CON PEG 4000

STUDY OF THE Fe CHEMICAL EXTRACTION IN WATERLOGGED ARCHAEOLOGICAL WOOD PREVIOUSLY TREATED WITH PEG 4000

M^a LL. Escoda¹ & J.J. Suñol¹

1. Dept. de Física. Escola Politècnica Superior. Universitat de Girona.

RESUMEN

Debido a la gran cantidad de muestras arqueológicas impregnadas con PEG que se encuentran contaminadas por compuestos insolubles de hierro, se plantea la posible extracción y formación de complejos Fe-L (L=PBTC) y sus efectos en (i) la estructura de la matriz orgánica, (ii) la estructura y propiedades físicas del PEG y (iii) el comportamiento de la muestra en la etapa posterior de almacenamiento. El proyecto analiza la formación de compuestos químicos y posibles modificaciones estructurales en el proceso de extracción del hierro. Consiste en un estudio sistemático de un sistema químico y su influencia en los procesos de precipitación de Fe³⁺ en medio acuoso. El proyecto se fundamenta en: (1) desarrollar un proceso experimental de optimización para la extracción de las sales contaminantes y (2) encontrar las técnicas analíticas óptimas que permitan apreciar modificaciones estructurales de los diferentes sistemas.

Se determina la cantidad de hierro extraído mediante A.A. Las interacciones entre PBTC y PEG se analizan por IR. Las modificaciones de determinadas propiedades físicas se determinan por DSC y las estructurales mediante SEM.

En las condiciones termodinámicas óptimas se obtiene una extracción superficial del hierro (30-35%). La disolución del PEG origina modificaciones de la masa y el volumen de la muestra.

PALABRAS CLAVE: Madera arqueológica subacuática, PEG4000, Extracción del Fe.

ABSTRACT

A great amount of archaeological waterlogged wood impregnated with PEG presents contamination due to non-soluble iron compounds. It was analyzed the extraction and formation of Fe-L (L=PBTC) complex and their effects in (i) the structure of the organic matrix, (ii) the structure and physical properties of PEG and (iii) the properties evolution during the ulterior storage. This work analyzes the formation of chemical compounds and the structural modifications produced during the process of iron extraction. Consist in a systematic study of a chemical system and their influence in the processes of Fe³⁺ precipitation in aqueous media. The project is based in: (1) the development of an experimental process to optimize the extraction of salts contamination and (2) to determine the accurate experimental techniques needed to detect the structural modifications of the different systems.

The extracted iron content was calculated by AA. The interactions between PBTC and PEG were performed by IR. The modification of the thermal behaviour was followed by DSC calorimetry, and the changes in structure by SEM with coupled microanalysis. In the best thermodynamic conditions it was obtained the extraction of surface iron (30-35%). The PEG dissolution provokes modifications in the mass and volume of the wood sample.

KEYWORDS: waterlogged archaeological wood, PEG 4000, Fe extraction.

INTRODUCCIÓN

Las muestras de madera arqueológica subacuática provienen del Centro Arqueológico Subacuático de Catalunya (CASC). Son muestras

impregnadas con Polietilenglicol 4000 (PEG 4000) y con evidentes signos de deterioro.

La contaminación de la madera por sales de hierro degrada el PEG 4000 y origina graves dete-

rioros en la estructura de las piezas. Esta contaminación puede dar lugar a pérdidas importantes en el Patrimonio Cultural debido a la gran cantidad de piezas de madera arqueológica que se conservan en los museos (Jespersen, 1987).

OBJETIVOS

Los objetivos del presente proyecto se pueden esquematizar en dos:

Disolución y extracción de las incrustaciones debidas a la presencia de Fe^{3+} - Fe^{2+} en madera subacuática mediante un agente químico.

Conservación de las características físicas, químicas y estructurales de la madera y del PEG 4000 durante el periodo de postratamiento.

INFORMACIÓN PREVIA

Referente al primer objetivo se requiere un estudio detallado de la interacción química (MacLeod, 1990) entre:

- ▶ los componentes químicos naturales de la madera y el Fe como agente contaminante.
- ▶ los diferentes grupos funcionales del PEG 4000 de la madera y el agente contaminante.
- ▶ el agente químico quelante y las sales de Fe presentes en la madera subacuática.
- ▶ el agente quelante y los componentes naturales de la madera y del polímero.

Este estudio previo nos conduce a utilizar como agente quelante el Ácido 2-fosfonobutano-1,2,4-tricarboxílico (PBTC) por sus propiedades

y aplicaciones en diferentes ámbitos (Salvador, 1998):

Industrial:

1. Estabilizador de la dureza (Efecto Threshold).
2. Modificador de la estructura cristalina (Efecto dispersante)
3. Desfloculador e inhibidor de la corrosión.

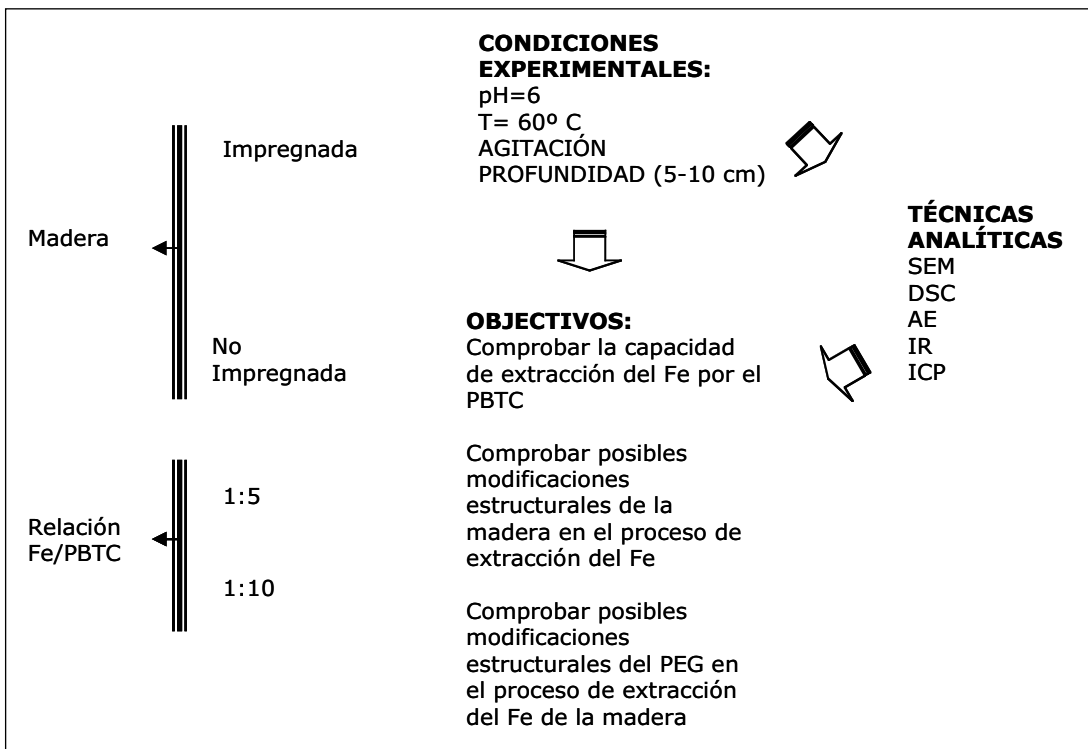
Ámbito químico:

1. Una elevada capacidad de adsorción en superficies polares
2. Una gran afinidad por los cationes polivalentes. (Diagrama de predominio H-Fe-PBTC en función del pH)

En este proyecto se ensaya el PBTC como posible agente que disuelve y extrae las incrustaciones de sales de hierro del interior de la madera impregnada con PEG 4000 y, también como, agente inhibidor de nuevas incrustaciones.

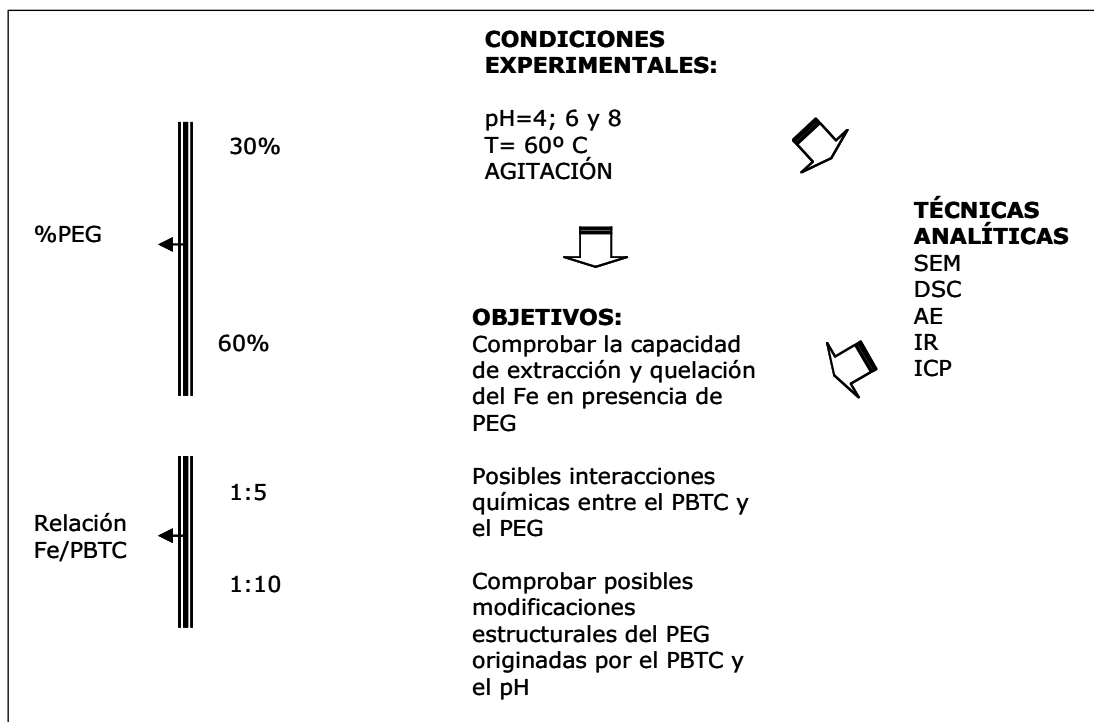
ESQUEMA EXPERIMENTAL DEL PROCESO

El proceso experimental se puede dividir en dos grandes líneas. En la primera interesa diseñar un conjunto de experimentos que permitan obtener óptimos resultados en el proceso de extracción del hierro sin originar modificaciones estructurales importantes en la madera arqueológica subacuática. Las condiciones termodinámicas ideales se obtienen después de numerosos ensayos previos. Se esquematizan en el siguiente recuadro (Escoda, 2001):



En la segunda línea interesa diseñar un conjunto de experimentos que permitan obtener las condiciones termodinámicas del proceso de extracción

del hierro sin modificar las características físico-químicas del polímero de impregnación. Se esquematiza el proceso en el recuadro siguiente:



TÉCNICAS ANALÍTICAS

Se utilizan diferentes técnicas analíticas con objetivos muy diferentes:

Absorción atómica (AA):

- ▶ muestras de madera:
- ▶ muestras de PEG:
 1. Determinación de la capacidad de penetración, disolución y extracción del PBTC.
 2. Determinación de la relación Fe/PBTC más idónea.
 3. Comprobación de las condiciones termodinámicas más idóneas.

Microscopia electrónica (SEM):

- ▶ muestras de madera:
- ▶ muestras de PEG:
 1. Determinación de incrustaciones residuales.
 2. Modificaciones estructurales del PEG 4000 impregnado en la madera.
 3. Modificaciones de las características físico-químicas y estructurales de la madera.

Calorimetría diferencial de barrido (DSC):

- ▶ muestras de madera:
- ▶ muestras de PEG:
 1. Comprobación de la estabilidad térmica de las mezclas PEG-PBTC.

2. Comprobación de las condiciones termodinámicas más idóneas.

Análisis de infrarrojo (IR) y resonancia magnética nuclear (RMN):

- ▶ muestras de madera:
- ▶ muestras de PEG:
 1. Determinación de las interacciones químicas de los diversos grupos funcionales orgánicos del PEG y PBTC

La técnica de **análisis elemental** (AE) se utiliza como técnica de determinación cuantitativa complementaria.

RESULTADOS

SEM:

- ▶ De las microfotografías se observa una degradación importante de la pared celular de las muestras (**Fig. 1**). Existe una impregnación incorrecta del polímero PEG 4000 (**Fig. 2**).
- ▶ El detector de rayos X (EDX) nos indica cantidades de Fe residual en la muestra de madera arqueológica subacuática tratada junto con azufre (**Fig. 3**). Este resultado indica la posibilidad de formación de sulfuros de hierro (**Figs. 4 y 5**). No se puede determinar la relación estequiométrica de los elementos químicos.

- ▶ El proceso de extracción es, fundamentalmente, superficial.

ICP-AA:

- ▶ Los análisis cuantitativo de hierro extraído de la madera oscila entre 15000 a 17000 ppm.

RMN:

- ▶ Se determina la formación de ésteres insolubles como resultado de la hidrólisis química del polímetro (PEG 4000) y del agente quelante (PBTC) (**Fig. 6**).

DSC:

- ▶ Modificaciones en los puntos de fusión del polietilenglicol. La disminución de esta temperatura depende de la relación PBTC/PEG 4000. Debido a este factor el proceso de extracción se realiza a 25° C con agitación (**Fig. 7**).

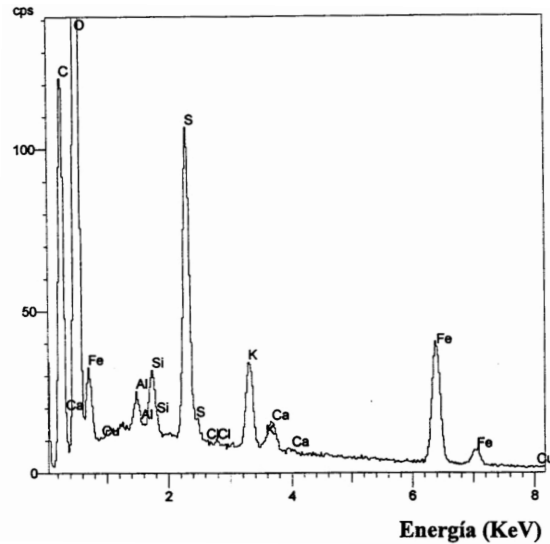


Fig. 3. Los resultados de EDX muestran la presencia de Fe y S en la madera impregnada con PEG

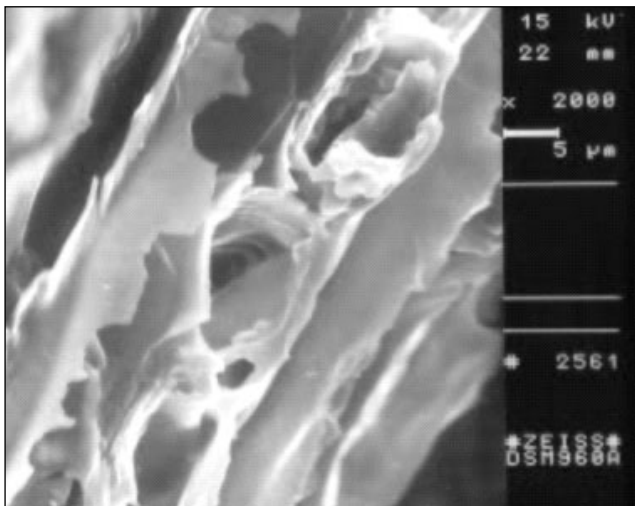


Fig. 1. Imagen SEM. Deterioro de las fibras de la madera arqueológica

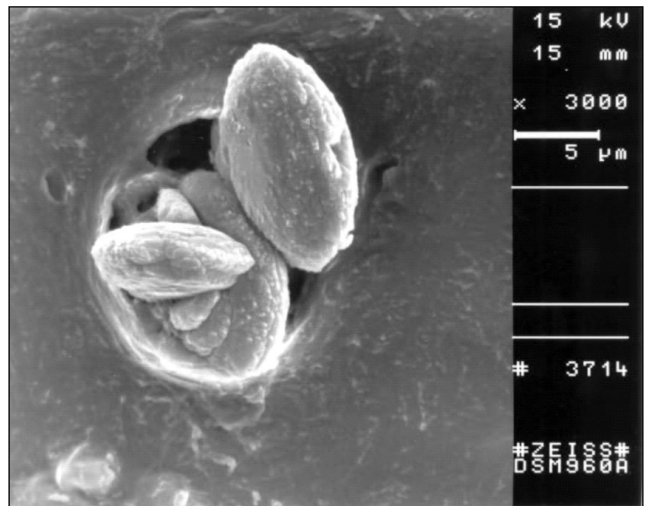


Fig. 4. En la imagen puede apreciarse la formación de depósitos inorgánicos de S y Fe

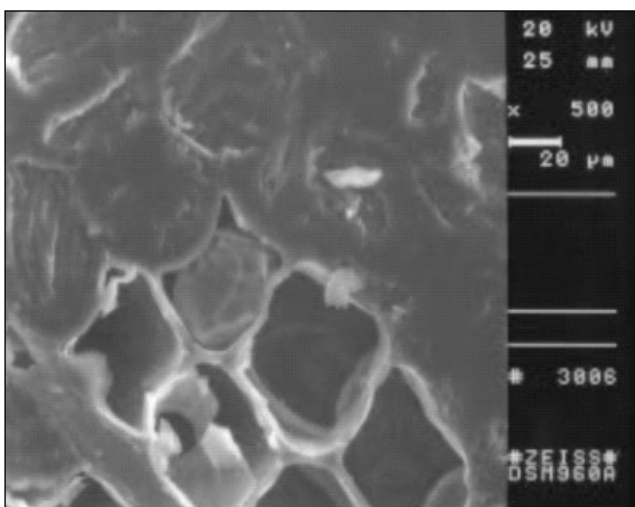


Fig. 2. Imagen SEM. Se detecta una impregnación parcial del PEG

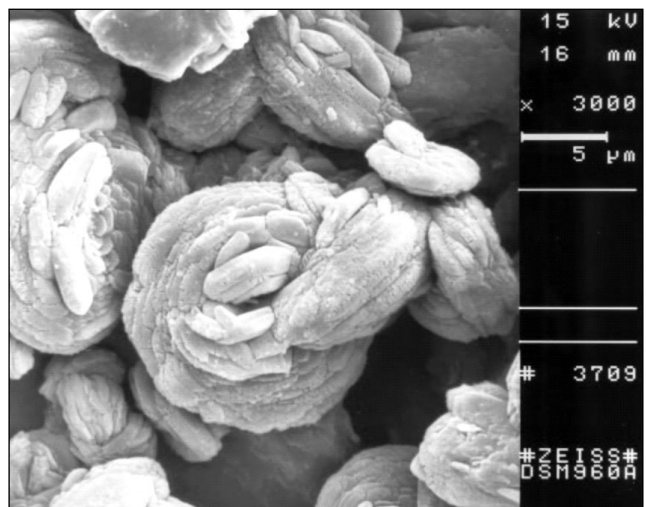


Fig. 5. En la imagen se representa la evolución y crecimiento de los depósitos inorgánicos de S y Fe

