

1962. Comienza la aventura química del Vasa

“Aunque la recuperación de otros pecios exhibidos por todo el mundo no resta mérito a sus restauradores, en el caso del Vasa se añade el valor de que se trata de la construcción original casi en su totalidad.”

Ana Elduque y Juanjo Ortega



Ruta del Vasa desde el reflotamiento hasta su ubicación final.

Tras más de tres siglos en el fondo de la bahía de Estocolmo, de haber sido objeto de pequeñas demoliciones para recuperar materiales durante los siglos XVII y XVIII, de haber sufrido el deterioro debido a los golpes de anclas y cabrestantes de los navíos que navegaban por la bahía, de varios intentos de ser utilizado como fuente de aprovisionamiento, especialmente madera de roble, en 1957 comienzan los trabajos de reflotamiento del Vasa. Fue desencallado del fondo en 1961, remolcado al astillero del muelle de la isla de Beckholmen en 1962 para su primera restauración y, después, al pontón construido en Wasavartet, hasta que finalmente, en 1988, el Vasa fue llevado a su actual ubicación en el Museo Vasa en la isla de Djurgården.

Junto con el barco fueron también rescatados muchos componentes del navío, especialmente los elementos decorativos, llegándose hasta la cifra de más de 13.500 componentes originarios del barco. El pecio solo había sufrido algunos desperfectos, en la popa y los ocasionados por la demolición parcial de la cubierta superior para acceder a una de las cubiertas de armas, con el fin de recuperar los cañones, así como otras pequeñas destrucciones provocadas por el tráfico marítimo. Pero, a pesar de lo anterior, se puede afirmar que el barco que es posible admirar hoy es el original en un 95% de lo expuesto. Aunque la recuperación de otros pecios exhibidos por todo el mundo no resta mérito a sus restauradores, en el caso del Vasa se añade el valor de que se trata de la construcción original casi en su totalidad.

EL ESTADO DEL VASA EN EL MOMENTO DE SU REFLTAMIENTO

La resistencia mecánica de la madera depende de la cantidad y calidad de las fibras de celulosa. Las bacterias existentes en los fondos marinos pueden degradar durante siglos la madera hundida, incluso bajo condiciones casi anóxicas, avanzando hacia el interior del material. El resultado es la formación de una especie de castillo de naipes de paredes celulares de lignina, rellenas con lodos generados por las bacterias. La madera hundida puede parecer poco afectada cuando está húmeda, pero se torna blanda y frágil y puede romperse y colapsar cuando se seca. En el caso del Vasa esto no ocurría, excepto en las capas superficiales y en algunos largueros expuestos. La madera del Vasa se mantenía sorprendentemente en buenas condiciones después de haber estado sumergida durante 333 años. Esto es el resultado de una serie de circunstancias especiales.

La primera razón son las condiciones del Mar Báltico. La baja salinidad del agua, del 10 al 20%, no es la más adecuada para el crecimiento de gusanos taladradores de la madera, como el Teredo Navalis. La baja, y bastante constante, temperatura, apenas por encima de 5°C en la ubicación del Vasa, ralentiza las reacciones químicas. Junto a estas condiciones ambientales propias de la bahía de Estocolmo, se dio la circunstancia de que la

“Finalmente, en 1988, el Vasa fue llevado a su actual ubicación en el Museo Vasa en la isla de Djurgården.”



Elementos decorativos recuperados del Vasa. Museo Vasa, Estocolmo.

Fotografía de los autores.

madera del Vasa estaba muy fresca cuando se produjo el hundimiento. Estos factores fueron cruciales para reducir la degradación microbiana normal de la celulosa.

Es frecuente que en aguas abiertas las capas más profundas presenten condiciones anóxicas, que frenan el desarrollo de reacciones oxidantes de origen biológico. Este fenómeno se aprecia mejor cuando se comparan restos arqueológicos marinos semienterrados, ya que las partes sumergidas en el lodo suelen presentar mejor estado que las más expuestas. Entonces, ¿cómo era posible que el Vasa, sumergido a solo treinta y dos metros

de profundidad, estuviera en tan buen estado? Aunque parezca paradójico, fueron las aguas contaminadas de la bahía de Estocolmo las responsables de la preservación durante 333 años.

LAS AGUAS DE LA BAHÍA DE ESTOCOLMO

Desde que la ciudad comenzó su crecimiento y expansión, a mediados de los siglos XVI y XVII, la bahía fue el colector de todas las aguas residuales, tanto urbanas como comerciales e industriales. Sus malas condiciones eran conocidas ya que, desde principios del siglo XIX, no podían capturarse salmones por su escasez y el resto de los pescados no poseían cualidades organolépticas aceptables. En la epidemia de cólera de 1834-35, las malas condiciones sanitarias provocaron la muerte del 8% de los 80.000 holmienses.

Los análisis que comenzaron a hacerse de las aguas de la bahía en 1943 mostraron que la materia orgánica consumía el oxígeno disuelto. En tales condiciones anóxicas, las bacterias utilizan el ion SO_4^{2-} (del orden de 0,3 g/l) como fuente de oxígeno. El producto final es sulfuro de hidrógeno que queda disuelto. Los análisis encontraron concentraciones de H_2S entre 4 y

8 mg/l, desde la superficie hasta el fondo. La dosis letal para humanos es de 6 mg por kg de peso. Estas condiciones anóxicas y las altas concentraciones de sulfuro de hidrógeno afectaron a la pesca, pero también a hongos, gusanos taladradores y otros microorganismos degradadores de la madera.

A lo largo del siglo XIX Suecia sufrió una gran transformación social que le llevó a cambiar su rumbo histórico. De pretender ser la gran potencia del norte, más preocupada por su expansión externa que por el bienestar de sus ciudadanos, pasó a centrarse en el cuidado de su país y de los suecos. Con la visión actual, parece increíble que el Vasa fuera un arma bélica de carácter ofensivo y que fuera preservada por las aguas contaminadas en uno de los países que gozan de un mayor prestigio mundial en políticas antibelicistas y de protección del medioambiente.

EL PROBLEMA DE LA DESHIDRATACIÓN: PEG

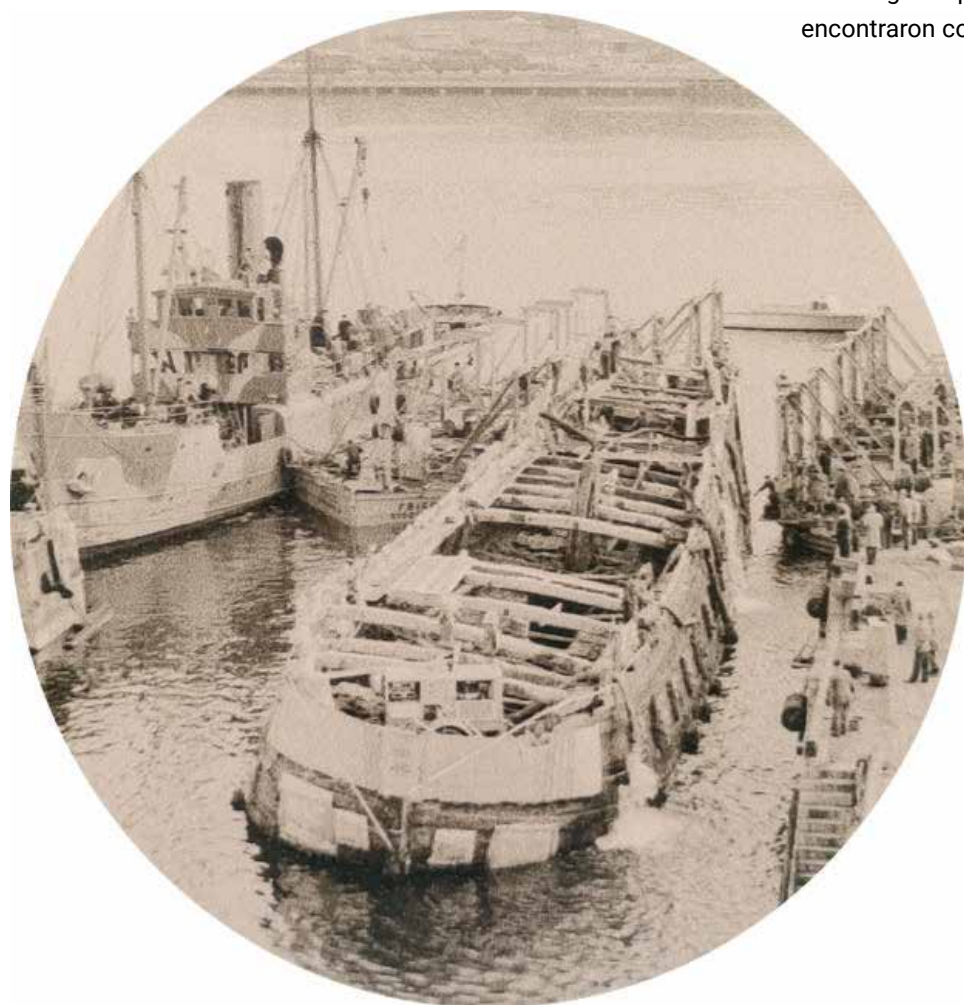
Es conocido que la madera hundida tiende a contraerse severamente cuando se seca. La erosión bacteriana deja agua y lodos relleno las paredes celulares, por lo que hay que prevenir la contracción y la fractura de la madera. Ello exige reemplazar el agua por una sustancia de relleno que no se evapore.

El tratamiento más frecuente usado en esas fechas era la impregnación con alumbre (sulfato doble de aluminio y alcalinos dodecahidrato, $\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$,

siendo M: Na, K), pero era poco fiable. En este método, la estructura es rellena durante el tratamiento con la sal cristalina de aluminio, pero al variar la humedad, la sal recristaliza fácilmente y fractura la madera desde su interior. Debido a este riesgo, en 1960 se desarrolló un método para prevenir la formación de grietas en la madera fresca por impregnación con polietilenglicol (PEG) en disolución. Las moléculas de PEG penetran en la estructura de la madera degradada más eficientemente, pero el método no se había probado a gran escala, y el Vasa fue el primer objeto de gran tamaño en el que se utilizó. Se realizaban frecuentes ensayos para determinar las mejores concentraciones de PEG, su mejor peso molecular y el grado de penetración. Los tratamientos con PEG son ahora muy frecuentes para estabilizar dimensionalmente maderas sumergidas.

Cuando las cadenas de PEG son cortas, su capacidad para penetrar en la madera aumenta, pero son más higroscópicas. PEG 4000 (nombre comercial de PEG con una distribución de aproximadamente el 90% de las cadenas con 90 unidades, peso molecular 3.920) y PEG 1500 (análogo al anterior, pero con 34 unidades, peso molecular 1.450) fueron rociados en disolución acuosa durante los primeros años de la conservación, 1962-1971, sobre las superficies expuestas del casco del Vasa, continuando después de 1971 con la aplicación de PEG 600 para aumentar la penetración. Una mezcla en relación 7:3 de ácido bórico, en concentraciones del 1% y del 4%, fue añadida a las disoluciones de PEG como fungicida. Este tratamiento fue realizado durante

“La madera hundida tiende a contraerse severamente cuando se seca. La erosión bacteriana deja agua y lodos relleno las paredes celulares.”



◀ Estado del Vasa en el momento de su refloating. Museo Vasa, Estocolmo.

Fotografía de los autores.



<https://www.licenciahistorica.com>



Fotografía de los autores.

**Tratamiento de impregnación con PEG.
Museo Vasa, Estocolmo.**

nueve años (1962-1971), y se aplicaron 240 toneladas de PEG sobre el barco, de tal forma que la superficie exterior está todavía compuesta por un 45% de PEG impregnando la madera, a pesar de que fueron retiradas grandes cantidades que formaban manchas blancuecinas superficiales. A pesar de este tratamiento, la preservación de la madera exige que las condiciones ambientales de conservación sean muy estrictas para evitar episodios de secado o rehidratación. Las actuales condiciones del museo son de un 60% de humedad relativa, 20°C de temperatura y una iluminación inferior a 50 lux. Cuando el tratamiento con PEG finalizó, en 1979, la madera presentaba una humedad media del 150% en peso, habiendo disminuido en 1992 al 12%, pero la contracción de la madera se contuvo entre el 6% y el 8%, dependiendo del grosor de la misma. La estabilización con PEG funcionó satisfactoriamente en este aspecto.

“Cuando las cadenas de PEG son cortas, su capacidad para penetrar en la madera aumenta, pero son más higroscópicas.”

EL PROBLEMA DEL AZUFRE

El verano del año 2000 fue muy lluvioso y las instalaciones del museo no pudieron impedir que la humedad relativa del interior aumentara hasta el 65%. Los conservadores se alarmaron por la cantidad de eflorescencias salinas que estaban apareciendo tanto en el barco como en los objetos guardados. Los estudios realizados por químicos especialistas por medio de difracción de rayos X y difracción de polvos mostraban que eran mayoritariamente sulfatos de hierro cristalizados (rocenita, $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, y melanterita, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$). Estas eflorescencias no eran anormales en la historia del Vasa, pero hasta entonces no se consideraron peligrosas ya que se podían eliminar fácilmente de las superficies. También se encontraron sales dobles de hierro(III) y alcalinos, como la natrojarosita, $\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ y otros tipos de sulfatos (yeso, leconita...) e, incluso, azufre elemental. Pero la difracción de rayos X no permite identificar especies no cristalinas, por lo que se precisaban nuevas técnicas analíticas para la determinación y poder abordar el problema de las eflorescencias, ya que se tenía el convencimiento de que era el azufre una de las causas de los problemas de la conservación.

En la reunión de expertos que se hizo en 2001, para estudiar el problema, se enviaron muestras para su estudio por análisis XANES (X-ray Absorption Near-Edge Spectroscopy) al Stanford Synchrotron Radiation Lightsource,

“Las actuales condiciones del museo son de un 60% de humedad relativa, 20°C de temperatura y una iluminación inferior a 50 lux.”

SSRL, de California y por análisis ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) a la Universidad de Upsala.

Estas técnicas analíticas, que se practicaron sobre muestras de diferentes partes del barco, de diferentes maderas (roble y pino principalmente) y a distintas profundidades de la superficie, mostraron que existía azufre en diferentes estados de oxidación, desde -2 (procedente del H_2S , y de los grupos tiol -SH, de cisteína), -1 (pirita FeS_2), 0 (azufre elemental en forma de anillos S_8), +4 (SO_2) hasta +6, (SO_4^{2-}). La cisteína es un aminoácido frecuente en el metabolismo bacteriano y previene de la intoxicación a los microorganismos en ambientes con altas concentraciones de metales pesados, por fijación del átomo metálico al azufre. La presencia de cisteína



Museo Vasa, Estocolmo.

Fotografía de los autores.

en restos arqueológicos es indicativa de que el origen de compuestos de azufre reducido en el interior de la madera es de origen microbiológico. Los primeros resultados parecían explicar el origen bacteriano del azufre y, tras el reflotamiento y vuelta a un ambiente rico en oxígeno, la oxidación biológica de estos compuestos reducidos en el interior hasta sulfatos, su movilización por transporte en la humedad contenida y la formación de las sales superficiales. La concentración de azufre en formas reducidas es mayor en las partes profundas de la madera que en las superficiales, ocurriendo lo contrario en el caso de los sulfatos. Pero la respuesta no era del todo satisfactoria, ya que no conseguía explicar cómo era posible que, con un bajo nivel de humedad y un alto contenido en un fungicida, como es el ácido bórico añadido durante el tratamiento con PEG, siguiera existiendo una actividad bacteriana tan intensa dentro de la madera del Vasa. La conclusión a la que llegaron los investigadores es que la oxidación estaba siendo promovida por los iones hierro que actuaban como catalizadores de la oxidación del azufre.

Los métodos analíticos avanzados también permitieron detectar átomos de silicio, especialmente en las zonas superficiales y en muestras agrietadas, pero su procedencia era debida a los lodos que semienterraron el barco durante más de tres siglos.

El origen del azufre parecía estar claro. Las contaminadas aguas de la bahía durante los siglos XVII, XVIII y XIX, ricas en $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$, impregnaron la madera del Vasa lo que, junto a la ausencia de oxígeno en las mismas, provocó que proliferaran en su interior bacterias que acumularon compuestos de azufre reducido, pero evitando la degradación clásica de las células que hubieran destruido el barco por pérdida de resistencia de la madera. Tras el reflotamiento, la recuperación de las condiciones oxidantes, el azufre reducido comenzó un nuevo proceso de oxidación, formando cantidades inesperadas de sulfatos complejos y, lo que era más preocupante, la formación de ácido sulfúrico que podría causar una degradación por hidrólisis de la celulosa. La canti-

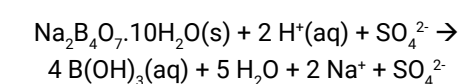
“La concentración de azufre en formas reducidas es mayor en las partes profundas de la madera que en las superficiales, ocurriendo lo contrario en el caso de los sulfatos.”

dad de azufre que se ha calculado que existe en el Vasa alcanza la cifra de 2,5 toneladas, de las cuales una parte significativa ya está oxidada a ácido sulfúrico y sulfatos.

La propia aparición de sulfatos es prueba indirecta de que se está formando ácido sulfúrico en el interior de la madera ya que, a pH superiores a 2, el ácido está completamente disociado. Aunque la oxidación de azufre elemental o reducido transcurre de forma lenta, esto no es lo que sucedía en el Vasa, por lo que se intuyó que la reacción debía estar catalizada. Una posibilidad son las enzimas bacterianas, las cuales pueden ser unos catalizadores muy eficientes, pero las investigaciones realizadas ofrecieron resultados negativos. Es bien conocido que los iones hierro catalizan reacciones oxidantes en ambientes húmedos. Un ejemplo de esto es la oxidación de sulfuro de hidrógeno a azufre elemental catalizada por iones hierro(III), el cual es reducido a hierro(II) y oxidado nuevamente a hierro(III) en presencia de oxígeno. En la madera del Vasa se encuentran compuestos de hierro en grandes cantidades, lo que llevó a pensar que este es el principal agente catalítico en la formación de ácido sulfúrico del interior.

Durante los tratamientos de impregnación de PEG, se añadió al líquido de conservación una mezcla de relación 3:7 de bórax, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, y de ácido bórico, $\text{B}(\text{OH})_3$, para que actuara como fungicida. La concentración, calculada como ácido bórico, varió entre el 1 y el 4%. De 1965 a 1979, el líquido de conservación era recirculado, controlándose su acidez, lo que permitió detectar que el pH del líquido disminuía. Alguna sustancia ácida era liberada por el casco del Vasa. Dos posibles causas fueron consideradas: o bien una oxidación y posible descomposición de las moléculas de PEG, o bien que los compuestos ácidos proceden de la madera del Vasa. Es decir, la descomposición bacteriana del PEG o la descomposición química de la madera fueron propuestas como posibles causas. Se decidió añadir más bórax para neutralizar el ácido y mantener el pH en un valor alrededor de 7.

A pH inferior a 7,5 los iones borato del bórax disuelto se transforman en ácido bórico, $\text{B}(\text{OH})_3$. Por tanto, se llegó a la conclusión de que el bórax alcalino añadido al líquido de conservación neutralizó el ácido sulfúrico transformándolo en sulfato sódico, Na_2SO_4 , el cual fue lixiviado, siguiendo la siguiente reacción:



Museo Vasa, Estocolmo.

<https://www.musement.com>



Estado actual de la madera del casco del Vasa.

Fotografía de los autores.

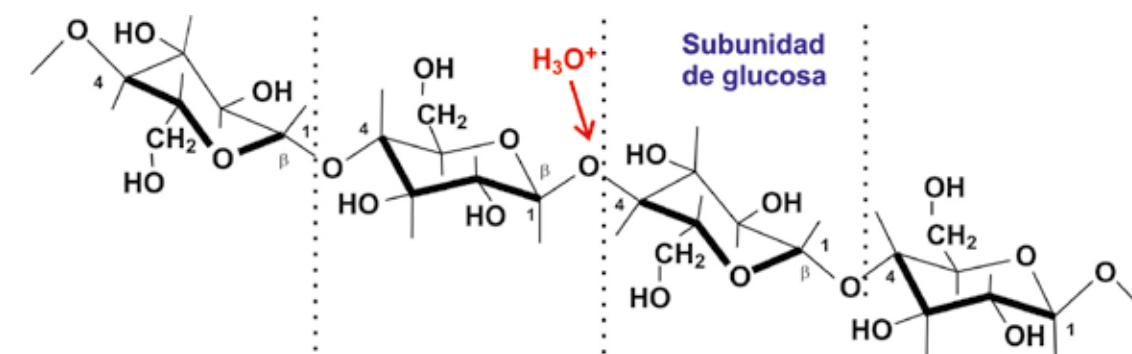


Por tanto, el efecto de añadir bórax fue una neutralización del ácido del Vasa durante la impregnación, entre 1965 y 1979. Las cinco toneladas de bórax fueron suficientes para neutralizar 1,3 Tm de ácido sulfúrico, lo que implica que se producían anualmente unos 100 kg de ácido. Durante las primeras etapas de impregnación, hasta 1965, se calculó que se podían haber neutralizado aproximadamente 0,4 toneladas de ácido adicionales. Echando la vista atrás, es evidente que el tratamiento con bórax fue eficaz no solo para prevenir el crecimiento de hongos, sino también para neutralizar el ácido sulfúrico formado después del rebotamiento hasta que el tratamiento de impregnación finalizó en 1979.

Aceptando que la velocidad de reacción de oxidación del azufre es similar a lo calculado, 100 kg anuales, es posible estimar que, desde que cesó la impregnación en 1979, cerca de 2 Tm de ácido sulfúrico se han formado en la madera del Vasa. Los espectros indican que el 25% de la cantidad total de azufre, estimado en 2,5 Tm según el análisis elemental, está presente en forma de sulfatos en las capas superficiales. Pero el riesgo mayor procede del azufre reducido remanente, ya que potencialmente puede transformarse en una cantidad equivalente a 5 ó 6 toneladas de ácido.

“La resistencia mecánica y la estabilidad de la madera dependen de su contenido en fibras de celulosa.”

El proceso de oxidación de azufre puede dañar la madera de diferentes formas. Una gran expansión en volumen, de 5 a 10 veces por átomo de azufre, se produce cuando el átomo se transforma desde el estado elemental a sales sulfato hidratadas, lo que puede ocasionar daños estructurales. Pero la expansión volumétrica no parece ser el mayor problema de las sales solubles. Este radica en la cristalización de estas cuando el agua se evapora. La mayoría de los sulfatos cristalinos encontrados en el Vasa, con las excepciones del yeso y de la natrojarosita, son solubles en agua. Las sales disueltas son transportadas hasta la superficie a través de la capa de PEG conforme la humedad disminuye. Cuando el calcio está presente en cantidad suficiente, es el yeso el que precipita en el interior de la madera produciendo daños mecánicos.



Hidrólisis ácida de la celulosa.

Pero también hay un grave riesgo químico. El aumento gradual de ácido sulfúrico en la madera es, sin duda, el problema más serio. La alta acidez, valores de pH 0, ha sido detectada en algunos puntos, provocando la degradación de la celulosa por hidrólisis ácida, y la consiguiente pérdida de resistencia mecánica. Debido a que el proceso es catalítico, el ácido no se consume. La velocidad de la hidrólisis de la celulosa aumentará conforme se vaya acumulando ácido con el paso del tiempo.

La resistencia mecánica y la estabilidad de la madera dependen de su contenido en fibras de celulosa. La celulosa es un polímero de anillos de glucosa enlazados, conteniendo entre 8.000 y 10.000 unidades. Los enlaces glicosídicos son fácilmente hidrolizados en ambientes ácidos, mientras que son muy estables si el entorno es

neutro o alcalino. La degradación catalítica se activa por parte del ion hidronio H_3O^+ , que se enlaza con los oxígenos puente. Esto permite la ruptura del enlace entre el carbono 1 y el oxígeno. Cuando una molécula de agua se enlaza con el carbono 1, se genera un nuevo ion hidronio que inicia una nueva reacción de hidrólisis. Finalmente, solo quedan fragmentos de celulosa cristalina de unas 200 unidades, perdiendo la madera su resistencia mecánica.

Las transformaciones de los compuestos de azufre en el Vasa se pueden ilustrar esquemáticamente de la siguiente forma. En una primera etapa, las bacterias reductoras de sulfatos metabolizan la materia orgánica en condiciones anaerobias, transformando los iones sulfato del agua en sulfuro de hidrógeno disuelto. Cuando esta agua penetra en la madera del Vasa, otras bacterias convierten el sulfuro de hidrógeno en compuestos sólidos de azufre, como el propio azufre elemental S_8 , pero también en otros como la cisteína, los cuales se acumulan en la madera. Finalmente, cuando el oxígeno del aire entra en contacto con la madera húmeda, después del rebotamiento del barco, los iones sulfato se regeneran cuando los compuestos reducidos de azufre, como el azufre elemental, son oxidados

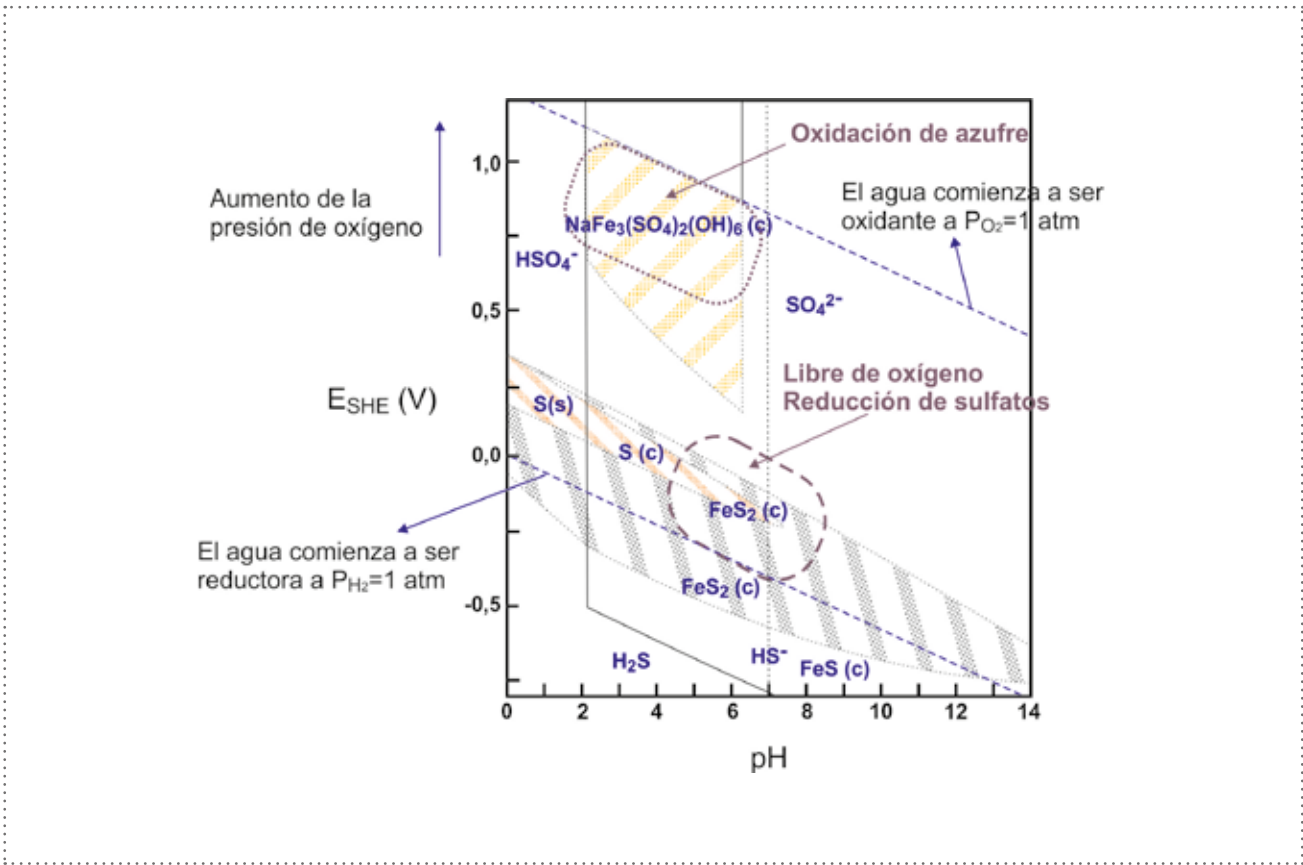
catalíticamente hasta ácido sulfúrico. El resultado final es la formación de sulfatos y una madera acidificada con menor resistencia.

En el diagrama de Pourbaix siguiente se pueden apreciar las formas estables del azufre en presencia de iones de hierro para diferentes pH y condiciones redox. La zona rodeada inferior, "Reducción de sulfatos", indica las condiciones reductoras en las que se encontraba el barco cuando estaba sumergido, mientras que la superior, "Oxidación del azufre", es la correspondiente tras el reflatamiento. Como se puede apreciar, el cambio de condiciones produce que las formas estables del azufre sean las correspondientes a los estados de oxidación más elevados.

Mientras estuvo sumergido, el Vasa estuvo cubierto de arcilla y lodo durante muchos años. Muestras de arcilla tomadas de la parte hundida del fondo y de la quilla presentan contenidos de azufre menores que las de las zonas expuestas a aguas con mayor circulación. Por tanto, la arcilla ha tenido un efecto protector, reduciendo tanto la degradación bacteriana como la penetración de sulfuro de hidrógeno procedente de las aguas contaminadas.

Como un tratamiento de emergencia, todas las zonas acidificadas del Vasa fueron tratadas con una disolución alcalina para neutralizar el ácido. Una disolución fuertemente básica sería dañina para el Vasa. Por tanto, se usó una disolución tampon al 5% de bicarbonato de sodio, NaHCO_3 , y carbonato de sodio, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (en relación 7:3), estabilizándose el pH por debajo de 10. En contacto con la madera acidificada solo se forma CO_2 y Na_2SO_4 , que no son dañinos para la madera. El tratamiento neutralizador se llevó a cabo en dos fases. En el primer tratamiento se usaron unos 200 litros de la mezcla al 5%, lo que neutralizó únicamente unos 10 kg de ácido sulfúrico. Durante el segundo tratamiento se neutralizaron otros 9 kg adicionales. Por tanto, estaba claro que se debían encontrar tratamientos más

Diagrama de Pourbaix que muestra los compuestos estables de azufre en disolución acuosa en presencia de iones hierro, a diferentes pH y potenciales redox. Museo Vasa, Estocolmo.



Preparación de PEG para el tratamiento de impregnación. Museo Vasa, Estocolmo.



eficientes, como se comprobó en las zonas tratadas que, aunque inicialmente experimentaban un aumento del pH hasta 6,5, al cesar el tratamiento el pH volvía a reducirse hasta 3,5 en escasamente tres meses.

LA CONTAMINACIÓN POR HIERRO

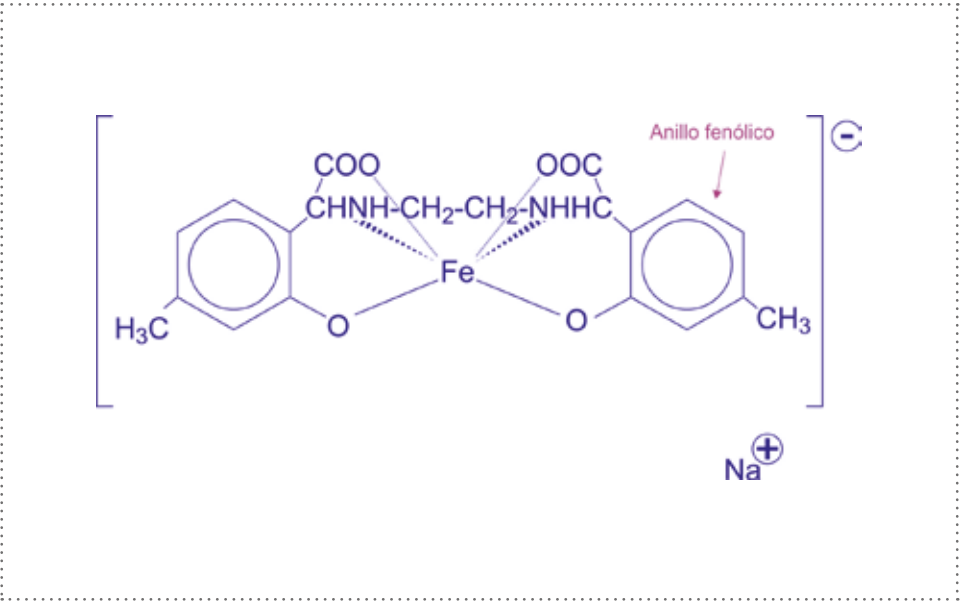
Los análisis del Vasa después del reflatamiento mostraron que el contenido de hierro en la madera de roble alcanzaba hasta un 2% en peso. Los análisis ESCA confirman esta elevada concentración, hasta un 1,5% en las superficies negras de roble. Los iones disueltos de hierro(II) proceden de la corrosión del metal. Durante los primeros tiempos en el lecho marino, antes de que el agua del mar se tornara anóxica, el suministro de oxígeno fue suficiente para corroer los componentes de hierro forjado que contenía el casco del Vasa. Durante el proceso, los iones hierro(II) se oxidaron hasta formar partículas de herrumbre. El característico color oscuro del Vasa es el resultado de pequeñas partículas de oxohidratos de hierro(III) en la madera y en el PEG, formado por el contacto con oxígeno. La causa principal de que los iones de hierro se mezclaran íntimamente con el PEG de impregnación fue la forma en que esta se llevó a cabo. Con el objeto de evitar un gran consumo de PEG, la disolución de impregnación era recirculada lo que provocó que el hierro se movilizara de las zonas donde se había formado, alrededor de los elementos metálicos, y se extendiera por toda la superficie del barco. Los efectos de este

proceso se percibieron años después. Este error ha servido como aprendizaje para mejorar las técnicas de conservación de pecios en otras partes del mundo.

Al inicio de la restauración, los pernos y anclajes en mal estado fueron sustituidos por otros revestidos de resina o cincados. Posteriormente se propuso que se usaran únicamente elementos fabricados en acero inoxidable, pero esta recomendación no se siguió. Después de décadas de formación de ácido en el interior de la madera, todos los pernos férricos muestran severos daños por corrosión.

La oxidación del azufre a ácido sulfúrico es, con total seguridad, catalizada por la presencia de iones hierro. Conforme se oxidan más pernos, más cantidad de catalizador hay disponible para que la corrosión continúe. Otro efecto negativo es que los compuestos de hierro también catalizan la degradación de la celulosa. Los análisis han demostrado que la madera en contacto con hierro oxidado reduce de forma considerable su resistencia mecánica con el paso del tiempo. Incluso se cree que los iones hierro(III) interactúan con la molécula de PEG, provocando su oxidación catalizada. Queda claro que es muy importante no solo neutralizar el ácido del Vasa, sino también eliminar los compuestos de hierro de la madera.

Disolver y eliminar compuestos de hierro y, a la vez, aumentar el pH es una contradicción química, dado que



◀ **Complejo
Na⁺-[Fe-EDMA].**

el oxohidróxido de hierro(III) precipita a pH muy bajos. Para disolver herrumbre en una disolución alcalina se deben emplear agentes que formen compuestos con enlaces muy fuertes y que sean solubles con los iones hierro(III), como son los quelatos. Quelatos con especial fuerza para enlazarse al hierro(III) se pueden sintetizar ajustando el tamaño del espacio donde se ubicará el ion metálico. En el caso del Vasa se utilizó el ácido etilén-diamino di-orto-hidroxi-para-metil-fenil-acético, EDMA o EDDHMA y el ácido dietilentriaminopentaacético, DTPA.

Se aplicó EDMA exento de iones hierro y DTPA para los ensayos de extracción de hierro. El proceso de extracción, que duraría meses, se aprecia perfectamente al verse el color rojo oscuro indicativo de la formación del complejo [Fe-EDMA].

Los experimentos preliminares indicaron que el tratamiento de hierro(III) con agentes quelantes en disolución alcalina podría ser un método eficiente para eliminar hierro y ácido. Para elementos pequeños, este tratamiento pudo realizarse en una serie de baños sucesivos en los que primero se neutralizaba el ácido, luego se disolvían compuestos de hierro del PEG, por lo menos de las partes exteriores de la estructura de madera, extrayéndose los complejos formados por lavado. Como última etapa se procedería a una regeneración de la capa de PEG. En cambio, para el enorme casco del Vasa, el nuevo tratamiento de impregnación, aplicándolo en forma de aerosol, parecía imposible. Un tratamiento con

“El Vasa actual es producto de dos grandes catástrofes y de mucho trabajo de investigación.”

DTPA podría ser suficiente para encerrar los iones hierro dentro del espacio formado por los quelatos y convertirlos en catalíticamente inactivos, pero la estabilidad a largo plazo de los complejos debe ser evaluada todavía antes de su utilización a gran escala.

Antes de comenzar ningún tratamiento en el casco del Vasa, todos los pernos eliminables deberían ser sustituidos por otros de material inerte. Se ha propuesto fabricarlos con fibra de carbono recubiertos de epoxi pero parece que solo menos de la mitad de los 5.500 pernos pueden ser retirados sin dañar gravemente la madera.

Quedan problemas sin resolver. Sin embargo, los descubrimientos iniciales y los tratamientos aplicados permiten contar con tiempo suficiente para desarrollar técnicas y adoptar medidas más apropiadas. La robusta construcción del Vasa, con maderas macizas de gran resistencia en las partes que soportaban más carga,

asegura que los daños no serán inmediatos. De cualquier forma, está claro que, cuanto antes comiencen los nuevos tratamientos, el resultado será mejor para la conservación. El Vasa bien merece todos los esfuerzos.

Solo queda finalizar diciendo que el Vasa actual es producto de dos grandes catástrofes y de mucho trabajo de investigación. La primera catástrofe es ingenieril y corresponde a su diseño, muy avanzado para su época pero que no supo medir los riesgos a los que se sometía a un barco de esas características. La segunda catástrofe es de carácter medioambiental. La elevadísima contaminación que soportaron las aguas de la bahía de Estocolmo durante casi tres siglos produjo unas condiciones en el entorno del Vasa que permitieron que no sucumbiera a la degradación química y biológica que hubiera sido esperable. Y, finalmente, un enorme trabajo de investigación y conservación, llevado a cabo de forma continuada durante decenios, ha permitido que se pueda contemplar un barco del siglo XVII en un estado de conservación magnífico en el museo que lleva su nombre y que acoge a más de un millón de visitantes cada año.

Ana Isabel Elduque
Facultad de Ciencias
Universidad de Zaragoza

Juan José Ortega
Colegio Oficial de Químicos de Aragón y Navarra

BIBLIOGRAFÍA:

- Lars Barkman. The preservation of the Vasa. 1965.
- Sven Bengtsson. The sails of the Vasa – unfolding, identification and preservation. 1975.
- Lars Barkman. On resurrection a wreck – some technical observations about the preservation exhibition 1967, Vasa Dockyard, Stockholm. 1967.
- Lars Barkman. Repliker av relikier – repliktillverkingen vid Wasaarvets konserveringsavdelning /Replikas of relics – replica production at the conservation department of the Vasa Museum. 1969.
- Sven Bengtsson. The sails of the Vasa – unfolding, identification and preservation. 1975.
- Birgitta Håfors. Conservation of the Swedish warship Vasa from 1628. 2001.
- Magnus Sandström, Yvonne Fors and Ingmar Persson. The Vasa's New Battle- Sulphur, Acid and Iron. 2003.



► **Formación del complejo
[Fe-EDMA] al introducir una
muestra de madera del Vasa
en una disolución de EDMA.**