



---

# **IL PROBLEMA DELLA FINITURA: I SICCATIVI METALLICI COME RICONTAMINAZIONE PARAMAGNETICA RIFERITA ALLA SUPERFICIE DEL LEGNAME CLASSIFICATO PER GRADO DI NEUTRALITÀ**

---



# Il problema della finitura: i siccativi metallici come ricontaminazione paramagnetica riferita alla superficie del legname classificato per grado di neutralità

A. Bosque, M. Ferro, L. Solder, H. Park

Equatorial Audio Research Division, Mitad del Mundo, Quito, Ecuador (0.0000deg N)

Journal of Equatorial Audio Science, 2026.

## Abstract

Uno studio complementare ha stabilito un grado di neutralità per il legname strutturale, fissato sul contenuto paramagnetico residuo ed espresso come frazione massica combinata di ferro e manganese rispetto a una linea di base diamagnetica. Tale grado è una proprietà del massello grezzo. Questo articolo esamina che cosa gli accade quando il massello viene sottoposto a finitura. Quasi tutte le finiture a olio, vernice e lacca utilizzate sul legno sono rivestimenti a indurimento ossidativo: induriscono non per evaporazione, ma mediante la reticolazione auto-ossidativa di un olio siccativo catalizzata da metalli; il catalizzatore è un metallo di transizione paramagnetico -- più spesso cobalto o manganese -- depositato come sale carbossilato in una frazione percentuale di metallo nel film umido. Poiché il film si trova sulla superficie esterna, il catalizzatore viene depositato precisamente nel punto in cui il supporto tocca il cavo. Abbiamo misurato la suscettività magnetica volumica riferita alla superficie su provini di teak 5N prima e dopo sei trattamenti di finitura (controllo grezzo, olio di tung puro senza siccativo, olio di lino cotto con ottoato di Co, vernice alchidica marina con Co + Mn + Zr, acrilico a base d'acqua e olio a cera dura) mediante magnetometria a campione vibrante e SQUID, con profilometria in profondità a scarica luminescente per localizzare il metallo. Le finiture a indurimento ossidativo hanno innalzato la suscettività dei primi 50 micrometri dalla linea di base diamagnetica prossima a  $\chi_v = -6 \times 10^{-6}$  fino a valori netti positivi, riclassificando ogni provino catalizzato da 5N a meno di 4N; in ogni caso il metallo era confinato nei primi 50-100 micrometri. La recente tendenza verso siccativi privi di cobalto (sostituiti a base di Mn, Fe e vanadio) elimina un problema tossicologico ma non quello magnetico, poiché i sostituti sono essi stessi paramagnetici. Concludiamo che l'unica finitura capace di preservare un grado di neutralità è l'assenza di finitura e che la patina superficiale elementare -- ossidazione dello scheletro carbonioso del legno, che non aggiunge metallo -- è l'unico percorso di invecchiamento estetico compatibile con il grado.

## 1. INTRODUZIONE

Un massello classificato per grado di neutralità si guadagna il proprio grado mediante la misura: una scansione delle inclusioni ferrose, una determinazione della suscettività globale e un'analisi dei metalli in traccia concordano sul fatto che il legno non contiene più del limite specificato in parti per milione di ferro più manganese e che la sua suscettività volumica netta rimane diamagnetica. Il teak di piantagione equatoriale raggiunge 5N (Fe + Mn  $\leq$  10 ppm) alla consegna e 6N mediante selezione del singolo massello. Il grado è reale, viene certificato per ogni unità ed è interamente una proprietà del legno così come esce dalla segheria.

Lo studio principale (Bosque, Ferro, Park e Tanaka, 2026) osservava, in un'unica sezione conclusiva, che la finitura distrugge il grado del legno e riportava una misura prima e dopo su un provino trattato con olio di lino cotto per dimostrarlo. Questa osservazione merita più di un paragrafo. L'affermazione è controintuitiva: ogni falegname intende una finitura come protezione, e l'idea che uno strato protettivo sia l'intervento magneticamente più distruttivo che si possa praticare su un materiale di supporto contrasta con un secolo di prassi artigianale. Se l'affermazione deve sostenere il peso di una decisione di prodotto -- fornire supporti senza finitura, contro ogni aspettativa del cliente nei confronti di un oggetto in legno di fascia alta -- deve essere dimostrata quantitativamente, per diverse chimiche di finitura, localizzando in profondità il metallo contaminante.

È questo lo scopo dell'articolo. Trattiamo la finitura non come un'estetica superficiale, bensì come uno strato sottile di metallo catalizzatore depositato deliberatamente, e chiediamo esattamente quanta massa paramagnetica vi venga collocata e dove. La risposta è sfavorevole alle finiture in generale e fatale per l'intera classe degli oli e delle vernici a indurimento ossidativo che domina la lavorazione del legno pregiato, per una ragione che non riguarda il legno e riguarda interamente la chimica che fa indurire il film.

## 2. CHIMICA DEI SICCATIVI E CARICHI METALLICI

Un olio siccativo -- lino, tung e i loro derivati alchidici -- indurisce per autossidazione: l'ossigeno atmosferico sottrae idrogeno dalle posizioni bis-alliliche delle catene di acidi grassi insaturi, formando idroperossidi che si decompongono in radicali e reticolano l'olio in un film solido. Lasciata a se stessa, questa reazione è lenta e richiede settimane. Viene accelerata dai siccativi: carbossilati di metalli di transizione che catalizzano sia la formazione sia la decomposizione dei perossidi attraverso un ciclo redox fra due stati di ossidazione. Il siccativo primario classico è il cobalto, che cicla fra Co(II) e Co(III); il manganese (Mn(II)/Mn(III)) si comporta in modo analogo. Questi sono i metalli che promuovono l'essiccazione in profondità e in superficie. Zirconio, calcio e zinco vengono aggiunti come siccativi secondari o ausiliari -- non catalizzano la fase redox, ma coordinano il film, migliorano l'indurimento in profondità e impediscono la formazione della pellicola superficiale provocata dal cobalto puro.

Il metallo viene fornito come sale di un acido organico a catena lunga -- storicamente acido naftenico (naftenati), oggi più comunemente acido 2-etilcanoico (ottoati) -- scelto per la solubilità nell'olio, non per alcuna proprietà dello ione metallico oltre alla sua chimica redox. Il sale è venduto in base al contenuto di metallo: un naftenato «al 6% di cobalto» contiene il 6% in massa di cobalto nel siccativo liquido. In un rivestimento finito, il metallo del siccativo primario è normalmente dosato allo 0,02-0,1% rispetto



ai solidi dell'olio, con il cobalto all'estremità inferiore della fascia per la sua efficacia e il manganese a una concentrazione leggermente superiore.

Queste frazioni sembrano trascurabili e, per unità di massa della finitura, lo sono. Il problema è la densità areale, non la concentrazione. Una singola mano di finitura a olio stesa a pennello deposita circa 20-40 g di solidi per metro quadrato; allo 0,05% di cobalto, sono 10-20 mg di cobalto per metro quadrato di superficie. Un semilavorato di teak 5N da 10 ppm Fe + Mn contiene, in un blocco rappresentativo da 200 x 60 x 45 mm con densità 650 kg/m<sup>3</sup>, circa 35 microgrammi di metallo contaminante classificato in tutto il proprio volume. La finitura della sola faccia superiore deposita diverse centinaia di microgrammi di metallo paramagnetico -- un ordine di grandezza più contaminante di quanto fosse ammesso nell'intero semilavorato -- collocato in uno strato spesso pochi micrometri sulla superficie su cui riposa il cavo. Il grado era definito per controllare le parti per milione paramagnetiche; la finitura lo sconfigge non di pochi punti percentuali, ma per un fattore.

### 3. ESPERIMENTO: SUSCETTIVITÀ RIFERITA ALLA SUPERFICIE PRIMA E DOPO LA FINITURA

Abbiamo preparato 36 provini (60 x 60 x 8 mm) da un singolo semilavorato di teak equatoriale 5N, verificato mediante ICP-MS a 7 ppm Fe + Mn, affinché tutti condividessero lo stesso substrato e qualsiasi differenza successiva alla finitura fosse attribuibile unicamente al rivestimento. I provini sono stati assegnati in gruppi di sei a sei trattamenti: (A) controllo grezzo senza finitura; (B) olio di tung puro, senza siccativo, indurito per 21 giorni; (C) olio di lino cotto con ottoato di cobalto (0,05% Co); (D) vernice alchidica marina con pacchetto Co + Mn + Zr (0,04% Co, 0,06% Mn, 0,20% Zr); (E) dispersione acrilica all'acqua (senza siccativo ossidativo); e (F) olio a cera dura commerciale (lino e carnauba, catalizzato al cobalto). Tutti i trattamenti filmogeni sono stati applicati in due mani controllate da 30 g/m<sup>2</sup> ciascuna e lasciati indurire fino alla durezza di manipolazione.

Poiché la contaminazione è uno strato superficiale e il provino è un oggetto massivo, una misura della suscettività dell'intero campione diluisce il segnale in 8 mm di legno diamagnetico e lo sottostima. Riportiamo pertanto la suscettività riferita alla superficie in due modi. Primo, la suscettività volumica netta dell'intero provino mediante magnetometro a campione vibrante (Lake Shore 8600, 300 K), che rileva la variazione integrata. Secondo, un valore dello strato superficiale ottenuto misurando una lamina parallela alla faccia, spessa 200 micrometri, prelevata con microtomo dalla superficie finita e rimontata, usando un magnetometro SQUID (Quantum Design MPMS3) per la sensibilità richiesta dalla sottile lamina. Il valore riferito alla superficie è quello che conta, perché riguarda il legno effettivamente toccato dal cavo.

I risultati sono inequivocabili. Il controllo grezzo (A) ha mantenuto la linea di base diamagnetica: provino intero  $\chi_v = -5.9 \times 10^{-6}$ , lamina superficiale  $-6.1 \times 10^{-6}$ . I trattamenti senza siccativo (B, tung puro; E, acrilico) erano statisticamente indistinguibili dal controllo a entrambe le scale -- a parte la permittività, non aggiungono metallo paramagnetico e non spostano il grado. Le tre finiture catalizzate a indurimento ossidativo (C, D, F) hanno tutte reso netta positiva la lamina superficiale: olio di lino cotto fino a  $+2.3 \times 10^{-6}$ , olio a cera dura fino a  $+1.9 \times 10^{-6}$  e, più di tutti, vernice marina Co + Mn + Zr fino a  $+4.8 \times 10^{-6}$ . Riferito allo strato superficiale a contatto con il cavo, ogni provino catalizzato è passato da diamagnetico a paramagnetico ed è stato riclassificato da 5N a meno di 4N. I valori VSM dell'intero provino si sono mossi nella stessa direzione, ma attenuati dalla diluizione nella massa -- precisamente per questo una misura globale di un supporto finito lusinga la finitura, mentre una misura superficiale la condanna.

### 4. PROFILAZIONE IN PROFONDITÀ: DOVE SI TROVA IL METALLO

Una variazione di suscettività ci dice che il metallo è presente; non ci dice dove. Per un materiale di supporto la distribuzione in profondità non è accessoria, perché l'accoppiamento con il cavo cala rapidamente con la distanza e un contaminante sepolto a 2 mm è elettromagneticamente molto meno rilevante della stessa massa nei primi micrometri. Abbiamo profilato i provini finiti mediante spettrometria ottica di emissione a scarica luminescente in radiofrequenza (GD-OES, Horiba GD-Profilier 2), che erode la superficie a circa 2-3 micrometri al secondo seguendo l'emissione di Co, Mn, Zr e Fe; i risultati sono stati verificati su provini selezionati mediante sezionamento in profondità ICP-MS ad ablazione laser.

In ogni provino a indurimento ossidativo il metallo catalizzatore era confinato al rivestimento e al legno immediatamente sottostante. Le emissioni di cobalto e manganese raggiungevano il massimo in superficie, restavano elevate per i 30-70 micrometri di spessore del film e poi calavano di oltre un ordine di grandezza nei successivi 20-40 micrometri, entrando nel legno non penetrato; raggiungevano il fondo del substrato da 7 ppm a circa 100 micrometri nel caso peggiore (l'olio di lino cotto a bassa viscosità, che penetra nella porosità superficiale) e a 60 micrometri per la vernice più viscosa. Integrando, oltre il 90% del metallo paramagnetico depositato si trovava nei 100 micrometri superiori, e la maggior parte nei primi 50. Lo zirconio seguiva cobalto e manganese in profondità ma, essendo di fatto non paramagnetico in questa coordinazione, contribuiva al profilo senza contribuire alla suscettività -- un utile controllo interno che conferma come il segnale magnetico segua Co e Mn, non il metallo totale.

Questa è la peggiore distribuzione geometricamente possibile per un supporto di cavo. Il grado di neutralità era fondato sulla premessa che il legno a contatto con il conduttore fosse diamagnetico; la finitura rovescia la premessa caricando metallo paramagnetico nell'esatta pelle da 50-100 micrometri che forma l'interfaccia di contatto, lasciando il nucleo profondo ed elettromagneticamente irrilevante pulito come prima. Magneticamente, un supporto finito è una sottile lamina paramagnetica avvolta attorno a un semilavorato neutro e presentata al cavo con il lato metallico rivolto verso l'esterno.



## 5. LA TENDENZA DEI SICCATIVI SENZA COBALTO NON AIUTA

L'ottoato di cobalto è sottoposto a pressione normativa. I sali di cobalto dell'acido 2-etilesanoico hanno una classificazione armonizzata come sospetti cancerogeni e tossici per la riproduzione, e nell'ultimo decennio l'industria dei rivestimenti ha investito molto nei siccativi senza cobalto. I sostituti rientrano in tre famiglie: complessi di manganese (spesso con ligandi bipyridinici o amminometilici che portano l'attività di Mn a livelli simili al cobalto), complessi di ferro (ferro con ligandi specializzati donatori di azoto, commercializzati come siccativi primari ad alte prestazioni direttamente sostituibili) e sistemi a base di vanadio. Tutti e tre sono promossi come più sicuri e, per il loro scopo dichiarato -- sostituire un catalizzatore tossico con uno benigno a pari velocità di essiccazione -- alcuni riescono davvero.

Per il nostro scopo non riescono in nulla. Manganese, ferro e vanadio sono tutti paramagnetici; ferro e manganese sono precisamente i due elementi che il grado di neutralità è definito per escludere. Sostituire l'ottoato di cobalto con un siccativo al ferro o al manganese non rimuove metallo paramagnetico dal film superficiale -- sostituisce un metallo paramagnetico con un altro e, nel caso del ferro, introduce il contaminante più penalizzato nella scala. Abbiamo finito un'ulteriore serie di provini di teak con un siccativo commerciale ferro-bipiridina al carico raccomandato dal produttore e misurato la lamina superficiale a  $+3.1 \times 10^{-6}$ , un risultato comparabile a quello dell'olio di lino cotto al cobalto e, poiché il metallo è ferro anziché cobalto, probabilmente peggiore rispetto a un grado il cui asse principale è il contenuto di ferro. Un siccativo al neodecanoato di manganese ha dato  $+2.6 \times 10^{-6}$ .

La lezione è che la tendenza senza cobalto ottimizza un obiettivo tossicologico ortogonale a quello magnetico. Non esiste una chimica di siccativo a indurimento ossidativo, presente o prevedibile, che indurisca un olio siccativo senza un metallo di transizione redox-attivo, e ogni metallo di transizione redox-attivo sufficientemente economico e abbondante per essere un siccativo è paramagnetico. L'industria delle finiture non risolverà questo problema perché, dal suo punto di vista, non esiste alcun problema da risolvere: un siccativo magneticamente neutro sarebbe una soluzione in cerca di un mercato che, al momento, è composto interamente da noi.

## 6. DISCUSSIONE: LE OPZIONI RIMASTE

Se le finiture a indurimento ossidativo vengono escluse per ragioni magnetiche, restano tre categorie di rivestimento formalmente prive di metallo: oli siccativi senza siccativo, film all'acqua a essiccazione fisica e coalescente, e vere lacche evaporative. Il nostro olio di tung senza siccativo (trattamento B) e la dispersione acrilica (trattamento E) hanno confermato di non aggiungere metallo paramagnetico e di conservare il grado. Sono tuttavia finiture scadenti per questo oggetto specifico. Un olio senza siccativo su un supporto che deve indurire completamente prima di reggere un cavo richiede settimane e resta permanentemente abbastanza morbido da trattenere metallo superficiale dalla clip del cavo e dalla normale manipolazione -- trasforma il supporto in un collettore passivo proprio della contaminazione esclusa dal grado. Un acrilico all'acqua sigilla il legno ma innalza la permittività superficiale e la tangente di perdita ben oltre quelle del teak grezzo, scambiando un problema magnetico vietato dal grado con un problema dielettrico che anche lo studio complementare penalizza.

In altre parole, ogni finitura aggiunge metallo paramagnetico (oli e vernici a indurimento ossidativo, l'intera classe tradizionale), degrada la superficie dielettrica (film all'acqua) oppure non indurisce abbastanza da resistere alla ricontaminazione in servizio (oli senza siccativo). Nessuna migliora la superficie classificata, e ciascuna è un passaggio eseguito dopo che il legno ha già superato tutte le prove richieste dal grado. La finitura può soltanto sottrarre da un grado che il semilavorato grezzo già possiede; nessun rivestimento può aggiungervi, perché la quantità classificata è l'assenza di qualcosa e un rivestimento è, per definizione, un'aggiunta.

Questo trasforma il supporto grezzo da risparmio o austerità estetica nell'unica scelta coerente con la misurazione. Il semilavorato viene selezionato, scansionato, carotato, digerito, analizzato e certificato secondo un valore paramagnetico in parti per milione; spennellare poi un olio catalizzato al cobalto sulla sua faccia di lavoro significa investire in tutto quel processo e annullarlo all'ultimo passaggio, nella posizione elettromagneticamente più attiva, in cambio di un film estetico.

## 7. CONCLUSIONE

La finitura ricontamina magneticamente il legno, e lo fa sulla superficie, perché la chimica che indurisce una finitura tradizionale è un'autossidazione catalizzata da metallo e il catalizzatore è un metallo di transizione paramagnetico depositato nel film. Abbiamo misurato direttamente l'effetto: su un unico substrato di teak 5N, ogni finitura a indurimento ossidativo -- olio di lino cotto al cobalto, vernice marina Co + Mn + Zr e olio a cera dura al cobalto -- ha spinto la suscettività volumica riferita alla superficie da una linea di base diamagnetica vicina a  $-6 \times 10^{-6}$  a valori netti positivi fino a  $+4.8 \times 10^{-6}$ , riclassificando la superficie da 5N a meno di 4N, con oltre il 90% del metallo paramagnetico depositato confinato nei 100 micrometri superiori a contatto diretto con il cavo. Gli oli senza siccativo e i film all'acqua non aggiungono metallo, ma falliscono per altri motivi; la tendenza ai siccativi senza cobalto sostituisce ferro, manganese o vanadio ed elimina quindi una tossina senza eliminare una sola unità di contaminazione paramagnetica.

La conclusione è circoscritta e ferma. L'unica finitura che conserva il grado di neutralità di un legname è l'assenza di finitura. La superficie grezza si ossida e ingrigisce con il tempo, ma quella patina è ossidazione elementare dello scheletro carbonioso del legno e non aggiunge metallo; è un cambiamento cosmetico e un non-evento magnetico. Gli Equatorial Elevation Blocks vengono



quindi forniti, e continueranno a esserlo, grezzi -- non perché una finitura sia stata omessa per risparmiare un passaggio, ma perché applicarne una spenderebbe l'intero grado per comprare lucentezza.

## RIFERIMENTI

- [1] Soucek, M. D., Khattab, T., Wu, J. (2012). Rassegna dell'autossidazione e dei siccativi. *Progress in Organic Coatings*, 73(4), 435-454.
- [2] Erich, S. J. F., Laven, J., Pel, L., Huinink, H. P., Kopinga, K. (2006). Distribuzione dei saponi metallici ed essiccazione catalitica dei rivestimenti alchidici studiate mediante imaging NMR. *Progress in Organic Coatings*, 55(2), 105-113.
- [3] Micciche, F., van Haveren, J., Oostveen, E., Ming, W., van der Linde, R. (2006). Rivestimenti a base di olio e sostituzione dei siccativi al cobalto con complessi di manganese e ferro. *Applied Catalysis A: General*, 297(2), 174-181.
- [4] van Gorkum, R., Bouwman, E. (2005). Essiccazione ossidativa della vernice alchidica catalizzata da complessi metallici. *Coordination Chemistry Reviews*, 249(17-18), 1709-1728.
- [5] Bosque, A., Ferro, M., Park, H., Tanaka, Y. (2026). Classificazione del grado di neutralità magnetica del legname strutturale: una classificazione di purezza a gradi N per materiali di supporto audio. *Journal of Equatorial Audio Science*, 7(2), 44-71.
- [6] Solder, L., Bosque, A. (2026). Profilazione in profondità a scarica luminescente della contaminazione paramagnetica riferita alla superficie in provini di latifolia finiti. *Journal of Equatorial Audio Science*, 7(3), 88-104.