

## **PĂSTRAREA PATINEI LA BRONZURILE ARHEOLOGICE**

DE

MARIA GEBĂ, ANA-MARIA VLAD

Metalele și aliajele lor formează un grup de materiale eterogen, dar, deși bine definit, aproape toate sunt supuse coroziunii. Coroziunea metalică este însoțită de o schimbare a aspectului exterior, ce atrage atenția asupra faptului că are loc o modificare chimică. Coroziunea este un fenomen spontan și ireversibil.

Termenul de patină, în înțelesul său general, desemnează două categorii de produși de coroziune:

- produși stabili, protectori ai metalului, pentru care s-a stabilit termenul de "patină nobilă";
- produși activi instabili, care periclitează conservarea piesei, pentru care s-a încetățenit termenul de patină dăunătoare.

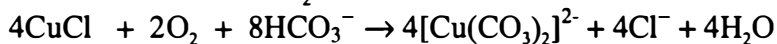
Este bine știut că vechile obiecte de cupru sau aliaje din cupru pot prezenta o crustă de coroziune, care s-a format în timpul zacerii în pământ. Bronzurile arheologice prezintă un strat de coroziune, în care coexistă porțiuni de patină nobilă cu zone de coroziune activă, nocivă. Când obiectele din bronz sunt îngropate în pământ, compoziția solului determină gradul în care pe suprafață apar cloruri și carbonați, peste un strat de oxid de cupru. În timp ce o patină din carbonat rămâne stabilă și nu prezintă nici o amenințare pentru metal, clorurile de cupru pot continua să corodeze, chiar în condițiile de muzeu, și să ducă la o eventuală dezintegrare a metalului. Prin patină nobilă a cuproaselor trebuie înțeleasă o serie de produși de reacție care, plecând de la cuprit, de culoare roșu-întunecat până la roșu-orange, și primind încrustații de carbonat verzi sau albastre, au dus la formarea unui smalt protector de malachit (verde) sau azurit (albastru), care nu conține cloruri (Tab. 1). De multe ori, sub această patină există un strat de cloruri, care, prin fisuri, captează apă și formează acid clorhidric, atacând în

continuare metalul de bază. Producții și mecanismele de coroziune s-au dovedit a fi dependenți de compoziția aliajului, natura locului de îngropare și suprafața obiectului. Boala bronzului este forma instabilă a patinei, rezultând din conversia clorurii cuproase în clorură bazică de cupru. Clorura cuproasă sau nantochitul, sub acțiunea oxigenului și în prezența umidității, se transformă în clorură bazică de cupru sau paratacamit (de culoare verde-deschis, fig. 1).

Scopul studiului este evaluarea unor tratamente de eliminare a clorurilor, cu păstrarea patinei nobile la bronzuri.

Literatura de specialitate diferențiază metode de tratament pentru cazurile în care crusta de produși de coroziune poate fi sacrificată și tratamente pentru menținerea patinei. Dintre metodele recomandate în vederea păstrării patinei nobile se evidențiază: tratamentul cu sesquicarbonat de sodiu, folosirea oxidului de argint, tratamentul cu benzotriazol (BTA), apă distilată, acid citric cu tiouree (inhibitor de coroziune), ditionit alcalin.

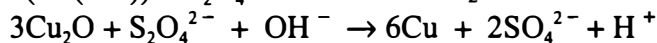
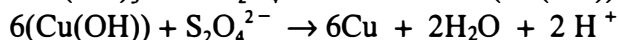
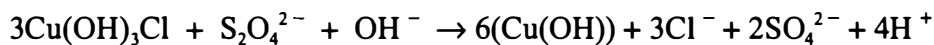
Am testat în laborator metodele menționate pe piese cu coroziune în stadii diferite. Dintre acestea, metoda cu sesquicarbonat de sodiu, în concentrație de 5 %, nu numai că nu păstrează patina nobilă, dar elimină cantități importante de cupru din piese. Pentru păstrarea patinei originale este necesară alegerea unor soluții de sesquicarbonat mai puțin concentrate. Acțiunea chimică a sesquicarbonatului de sodiu constă, în principal, în aceea că favorizează dizolvarea clorurii cuproase, datorită pH-ului său bazic, sau prin complexare. Concentrația în ioni de clor din soluția de tratare variază liniar cu timpul de tratare în cazul sesquicarbonatului, ca și în cazul apei distilate. Eliberarea clorului este controlată de parametri cum sunt: grosimea patinei și frecvența microcraclurilor în stratul de cuprit. Apa distilată sau deionizată va elimina treptat ionii de clorură din obiectele de bronz fără a schimba patina, fiind însă necesar un timp foarte îndelungat. Eliberarea mai rapidă a clorurilor în 5 % sesquicarbonat comparativ cu 1 % se datorează în mare parte creșterii capacității de complexare a sesquicarbonatului mai concentrat. Creșterea solubilizării produșilor de coroziune cum sunt: atacamitul și paratacamitul (hidroxicloruri de cupru II) este ușor de observat datorită colorării în albastru a soluțiilor de spălare, în urma unor reacții ca:



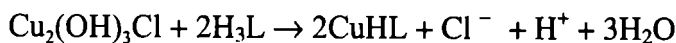
care cauzează eliberarea ionilor de clorură în soluție.

În cazul unei coroziuni active localizată în câteva cratere este posibilă întrebuințarea oxidului de argint. Tratamentul este recomandat atât timp cât testul coroziunii active este pozitiv. Metoda cu oxid de argint nu realizează o protecție pe timp îndelungat și pentru valori crescute ale umidității relative.

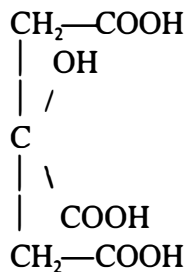
Am testat, de asemenea, tratamentul cu ditionit de sodiu (până la 5 %) în hidroxid de sodiu 1 M, recomandat în literatura recentă pentru stabilizarea degradării cuprului și a aliajelor sale. Ditionitul este un agent reducător puternic, în condiții alcaline, timpul necesar pentru extragerea clorurilor fiind scurt, dar inconvenientul metodei constă în schimbarea instantanee a culorii patinei în brun-închis. Reducerea consolidantă cu ditionit alcalin, metodă modernă introdusă în tratamentul bronzurilor, este eficientă în eliminarea clorurilor din crusta de coroziune, consolidând, în același timp, piesele fragilizate, dar denaturează aspectul estetic și de autenticitate al bronzurilor. Reacția generală pentru îndepărtarea păturilor de coroziune este complexă, implicând următoarele reacții:



În soluție de 5 % acid citric și tiouree până la 1 %, ca inhibitor de coroziune, piesele imersate își schimbă culoarea în 2 minute, iar după două ore, apare culoarea brun-închis, datorată unui amestec de cuprit și absorbției tioureei pe suprafața corodată. Dacă există carbonați sau hidroxicloriguri în patină, se vor dizolva datorită condițiilor acide moderate și puterii de complexare a acidului citric, cu o reacție de forma:



unde  $\text{H}_3\text{L}$  este acidul citric:



deci, patina obiectului este distrusă în acid citric. Ca și în cazul ditionitului, experimentările arată o cantitate semnificativă de  $\text{Cl}^-$  eliberată. Tratatul în acid citric de până la 5 % concentrație cu inhibitor de coroziune - tiouree (până la 1 %) păstrează parțial patina nobile, eliminând, în același timp, clorurile; această metodă este eficientă doar pentru piesele din bronz cu coroziune punctiformă.

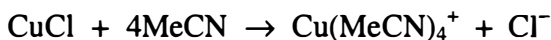
Tratarea în vid cu soluție alcoolică de 3 % benzotriazol (BTA) dă rezultate bune în ceea ce privește menținerea patinei nobile, în cazul obiectelor care nu sunt puternic corodate. Se poate folosi și soluție de BTA 1 % în apă distilată la 50 °C. În cazul unei cruste masive de produși de coroziune activi, chiar după tratamente multiple, nu se obține extragerea completă a clorurilor. Staționarea obiectului în baie variază între 30 minute până la câteva zile sau chiar luni. Complexarea la suprafață a produșilor de coroziune ai cuprului (II) cu BTA-ul este cauza primară a eliberării rapide inițiale a ionilor de clorură în soluția de spălare:



Impregnarea cu BTA conferă obiectului tratat rezistență remarcabilă la coroziune. BTA-ul dizlocă o mare proporție de produși de coroziune cu conținut de cloruri pentru formarea complexilor stabili de cupru I și II, împreună cu propietățile de inhibare a filmelor Cu BTA, constituie bazele eficacității sale. Pentru o rezistență la coroziune pe termen lung a obiectului arheologic din bronz, este necesară o imersie de câteva luni în BTA.

O modalitate eficientă de îndepărtare a clorurilor cuprului o reprezintă tratamentul cu acetonitril apos 50 %; metoda este recomandată de literatura de specialitate. În amestecul apos de 50 % acetonitril (bun dizolvant pentru multe săruri anorganice, deoarece are o constantă dielectrică mare - 38,8) se va realiza o mobilizare

selectivă a clorurilor de cupru (I) datorită dizolvării selective a cuprului I de către acetonitril, cu formarea unui complex stabil  $\text{Cu}(\text{MeCN})$ . Următoarea reacție este dominantă:



Soluția de acetonitril s-a dovedit a fi eficientă pentru alame foarte corodate și pentru "boala bronzului". Folosirea acetonitrilului apos necesită un spațiu bine ventilat sau containere etanșe, deoarece vaporii de acetonitril sunt toxici.

Experimentele pe bronzuri puternic corodate au dovedit că aceasta ar fi calea cea mai eficientă de îndepărtare a clorurilor cuprului, cu care produșii de coroziune ai metalului produc matrice. Se constată că tratamentul păstrează culoarea originală a patinei nobile, dar se impune verificarea permanentă a cantității de cloruri extrase, pentru a întrerupe tratamentul la timp, deoarece prelungirea sa are ca urmare o închidere la culoare a patinei albastre-verzi, prin formarea oxidului de cupru (II) negru (tenorit).

Studiul a fost efectuat pe piese arheologice din bronz.

Am măsurat următorii parametri: concentrația ionilor de clor, pierderile în greutate ale pieselor și pH-ul soluțiilor (tabel 2).

Piesele tratate au fost ținute sub supraveghere timp de mai multe luni, efectuându-se teste pentru "boala bronzului".

Experimentele efectuate conduc la concluzia că cele mai adecvate și eficiente tratamente pentru menținerea patinei nobile a bronzurilor, sunt cele cu acetonitril apos și sesquicarbonat de sodiu pentru piesele cu coroziune avansată, urmate de o stabilizare finală cu BTA 3 % soluție alcoolică sau BTA soluție apoasă 1% la 50 °C.

Pentru piesele tratate cu sesquicarbonat de sodiu s-a aplicat o conservare finală cu ceară microcristalină, cu bune rezultate în timp.

Literatura recentă recomandă pentru restaurarea pieselor din bronz cu patină curățirea mecanică a produșilor de coroziune pulverulenți, urmată de un tratament în baie de 3 % BTA în etanol, la 50 °C, timp de patru ore. Conservarea se realizează prin peliculizare cu film acrilic de Paraloid B72 10 % în acetat de butil iar protejarea finală se face cu ceară microcristalină, filtru UV.

**BIBLIOGRAFIE**

- CALEY, E. R., *Analysis of Ancient Metals*, International Series of Monographies on Analytical Chemistry, vol.19, 1964.
- MACAROVIOCI , GH. C., *Analiză chimică cantitativă organică*, București, 1979.
- Studies in Conservation*, vol. 30, no. 2/1985, vol. 32, no. 1/1987.
- PIETRZYK, D. J. , FRANK, C. W., *Chimie analitică*, București, 1989.
- BERTHOLAN, R., RELIER, C., *Les métaux archéologiques, La conservation en archéologie*, (M.C. Berdacon) Ed. Masson, 1990.

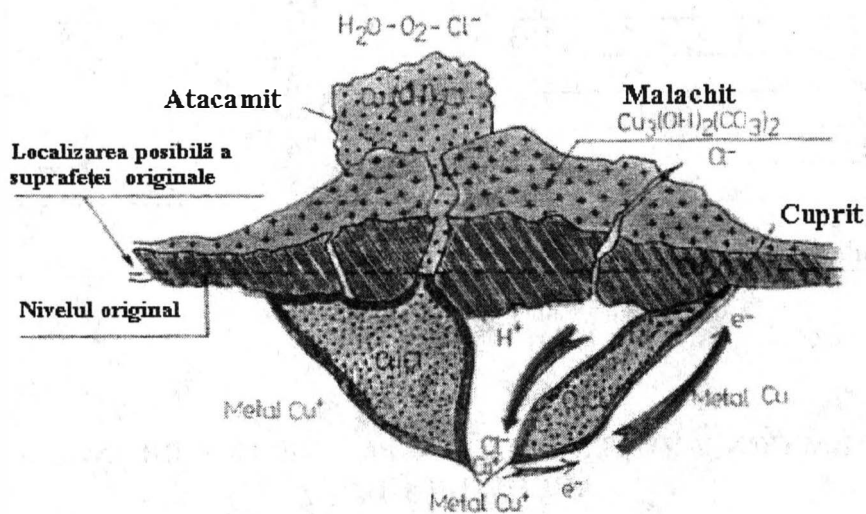


Fig. 1 - Coroziunea cuprului

Denumire chimică	Formula chimică	
Azurit	$\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$	Patina nobilă
Malachit	$\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$	
Nantokit	$\text{CuCl}$	
Cuprit	$\text{Cu}_2\text{O}$	
Atacamit	$\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$	
Paratacamit	$\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$	
Covelit	$\text{CuS}$	

Tab. 1. Producții de coroziune ai cuprului și aliajelor sale

Timp(h) / Tratament .	A.N.	BTA	SESQ
1	68	71	426
24	103	142	568
48	140	213	852
72	148	284	-
120	145	276	-
240	142	265	-
Pierderi în greutate %	1,29	0,8	1,26

Tab. 2. Concentrația ionilor de clor (ppm)

## LA CONSERVATION DE LA PATINE DES BRONZES ARCHÉOLOGIQUES

### RESUME

Le but de l'étude "La conservation de la patine des bronzes archéologiques" est l'évaluation de quelques traitements d'élimination des chlorures tout en gardant la patine noble.

La littérature de spécialité fait la différence entre les moyens de traitement pour les cas où la croûte des produits de corrosion peut être sacrifiée et les traitements pour maintenir la patine. Parmi les méthodes recommandées en vue de garder la patine noble il y a: le traitement avec sesquicarbonate de sodium, l'utilisation de l'oxyde d'argent, le traitement avec benzotriazole (BTA), l'eau distillée, l'acide citrique avec thiourée, comme inhibiteur de corrosion, et la réduction consolidante avec dithionite alcaline.

Nous avons testé dans le laboratoire les méthodes mentionnées sur des pièces qui présentent une corrosion dans des divers stades.

Les expériences effectués conduisant à la conclusion que les traitements les plus adéquats et efficaces pour maintenir la patine noble des bronzes sont:

- un prétraitement avec 1 - 2 % sesquicarbonate, suivi par stabilisation en 1 % BTA (pour les pièces qui présentent une corrosion avancés) ou
- un prétraitement avec 50 % acétonitrile aqueux, suivi par stabilisation en BTA ou
- stabilisation en BTA.



## LEGENDE DES FIGURES

Fig. 1. La corrosion du cuivre.

Tab. 1. Les produits de corrosions du cuivre et de ses alliages.

Tab. 2. La concentration des ions de chlore.