

ÎNLĂTURAREA DEPUNERILOR DE CUPRU DE PE SUPRAFAȚA MONEDELOR REALIZATE DIN ALIAJE CU CONȚINUT SCĂZUT DE ARGINT

EMANOIL PRIPON*

emanoilprapon@yahoo.com

REMOVING THE COPPER DEPOSITS FROM THE SURFACE OF COINS MADE OF LOW CONTENT SILVER ALLOYS

ABSTRACT: In the process of restoration of silver it is widely used the method of removing corrosion products of copper of the objects surface by using EDTA (ethylenedinitrilo tetraacetic acid, disodium salt hidrate– $C_{10}H_{14}N_2O_8 \cdot 2H_2O$) known also under the trade name: TITRIPLEX III, COMPLEXON III, KELATON, etc., for decades.

This treatment gave good results for alloys with a low percentage of copper. The method has proven to be deficitary, in case of objects – coins especially – with a high percentage of copper, because in time, copper migrates to the surface of the object appearing as reddish spots. This is an inconvenience for the aspect of the objects and also for their conservation status.

During time, in the restoration – conservation activity, I tested various methods for removing this inconvenience. The most efficient and the most viable in time proved to be the treatment with nitric acid (HNO_3). The working method consists in immersing for 10–15 seconds the coins with copper deposits after treatment with EDTA, in nitric acid solution (HNO_3) 20%, followed by neutralization under running water and a slight brush, possibly with a fiberglass stick with a high finesse. The operation is repeated as often as necessary, until complete removal of migrated copper deposits on the surface of silver. After this, the restoration process continues with the regular free drying operations at room temperature and final conservation with PARALOID B 72. The method was succesfully applied for hundreds of coins and I believe it can be really useful in the future by everyone will face this problem.

KEY WORDS: restoration, silver coins, removing copper deposits, EDTA cleaning.

REZUMAT: De câteva decenii, în practica restaurării argintului este utilizată pe scară largă metoda de înlăturare a produșilor de coroziune ai cuprului de pe suprafața obiectelor, folosind EDTA (acid etilen dinitrilotetracetic – $C_{10}H_{14}N_2O_8 \cdot 2H_2O$) cunoscut și sub denumirea comercială de TITRIPLEX III, COMPLEXON III, KELATON etc. Acest tratament a dat rezultate foarte bune în cazul aliajelor cu un procent scăzut de cupru. În cazul obiectelor – în special monede – cu procent ridicat de cupru, metoda s-a dovedit de-a lungul timpului a fi deficitară deoarece, în urma tratamentului chimic cuprul din aliaj migrează la suprafața piesei apărând sub forma unor pete roșiatice. Inconvenientul se răsfrânge negativ asupra aspectului estetic al monedelor și implică a stării lor de conservare.

În timp, în activitatea de restaurare – conservare, am testat diferite metode pentru înlăturarea acestui inconvenient. Cel mai eficient și viabil în timp s-a dovedit a fi tratamentul cu acid azotic (HNO_3). Metoda de lucru constă în imersia timp de 10–15 de secunde a monedelor cu depuneri de cupru în urma tratamentului cu EDTA, în soluție de acid azotic (HNO_3) 20 %, urmată de neutralizarea sub jet de apă și o periere ușoară, eventual cu un baton din fibră de sticlă, cu un grad ridicat de finețe. Operațiunea se repetă de câte ori este nevoie, până la îndepărtarea completă a depozitelor de cupru migrate la suprafața argintului. După aceasta procesul de restaurare continuă cu operațiunile obișnuite de uscare liberă la temperatură camerei și conservare finală cu PARALOID B 72.

Metoda a fost aplicată cu succes în cazul câtorva sute de monede și consider că poate fi utilă pe viitor tuturor celor care se vor confrunta cu această problemă.

CUVINTE-CHEIE: restaurare, monete argint, înlăturarea depunerilor de cupru, tratament chimic cu EDTA.

* Muzeul Județean de Istorie și Artă Zalău.

De mai bine de trei decenii, în practica restaurării, pentru înlăturarea produşilor de coroziune de pe suprafaţa artefactelor realizate din aliaj argint – cupru, este folosit frecvent tratamentul chimic cu EDTA (acid etilen dinitrilotetracetic – $C_{10}H_{14}N_2O_8 \cdot 2H_2O$). Acest produs este cunoscut sub denumirea comercială de TITRIPLEX III, COMPLEXON III, KELATON etc. În egală măsură, tratamentul chimic cu EDTA este utilizat şi pentru curăţarea monedelor, în special a celor descoperite în sol. Metoda standard de înlăturarea a depozitelor de cupru aderente la suprafaţa pieselor din argint include operaţiuni sistematice de degresare, imersie în soluţie de EDTA 5%, spălare – neutralizare, uscare, intervenţie mecanică uscată pentru înlăturarea depunerilor de reacţie, degresare şi conservare prin peliculizare. Această metodă, recomandată de altfel în literatura de specialitate¹, a dat rezultate foarte bune în cazul artefactelor realizate din aliajelor cu un procent ridicat de argint. Însă, în cazul restaurării monedelor confecţionate dintr-un aliaj cu procent scăzut de argint, metoda s-a dovedit deficitară în timp, deoarece în urma tratamentului chimic, cuprul din aliaj a migrat la suprafaţa piesei sub forma unor pete roşiatice (Foto 1). Acest inconvenient se răsfrânge atât asupra aspectului estetic al monedelor cât şi asupra stării lor de conservare.

În activitatea de restaurare – conservare, am experimentat câteva metode de tratament, pentru înlăturarea acestui inconvenient. Amintesc aici tratamentul chimic cu acid citric ($C_2H_8O_7$) şi cu acid formic² ($HCOOH$). Cel mai eficient şi viabil în timp, îndeosebi în cazul monedelor curăţate iniţial cu EDTA s-a dovedit a fi tratamentul cu acid azotic (HNO_3).

Monedele din compoziţia tezaurului în discuţie, conţin argint în cantităţi variabile, depinzând de factori cum ar fi: tipul monedei, anul emiterii şi monetaria. Titlul acestuia se situează undeva între 500–800‰, aportul de cupru fiind relativ mare. Având în vedere aceste considerente, şi coroborând cu diagrama binară de fază a sistemului binar Ag – Cu rezultă o microstructură bazată pe eutecticul Ag 70 % Cu 30 %. *De facto* în suprafaţa monedei se vor găsi atât cristalite de argint cât şi cristalite cu conţinut ridicat de cupru, amestecate în mod aleatoriu la nivel microstructural. Per ansamblu aspectul monedei proaspăt batute/ştanţate este de argint. În timp, prezenţa semnificativă a cristalitelor de cupru va determina o depreciere a calităţii suprafeţei, marcată prin scăderea luciului specific argintului şi o înnegrire mai rapidă a suprafeţei în comparaţie cu monedele realizate din argint de bună calitate.

În timp, suprafaţa monedei reacţionează cu factorii de mediu, formându-se o patină specifică negru întunecat – verzuie, sau chiar verde intens, în special datorită compuşilor oxidici şi hidroxidici de cupru, dar şi a derivaţilor de argint. Pentru investigarea suprafeţei s-a folosit microscopie optică cu lumină transmisă în câmp întunecat³, deoarece aceasta se pretează la observarea suprafeţei monedei fără şlefuire prealabilă, neafectând astfel integritatea monedei.

Aspectul de ansamblu al microstructurii suprafeţei monedei (o piesă de 1,5 groşi, emisă de Sigismund III, regele Poloniei în anul 1624), indică o suprafaţă relativ neregulată, având o crustă consistentă de compuşi specifici patinei care acoperă moneda. Crusta este destul de compactă având un aspect cenuşiu închis, iar pe alocuri se văd puncte albe strălucitoare. Acestea sunt microzone în care se observă puncte de pe suprafaţa cristalitelor de argint (Foto 5). Detaliul din fotografia 5b ne permite să observăm mai bine aceste puncte fine, vizibile, de argint, respectiv să determinăm diametrul mediu al acestora. Prin masuratori conform metodei metalografiei cantitative rezultă diametrul mediu al cristalitelor de argint neatacate ca fiind de circa 5 µm.

¹ William Mourey, *Conservarea antichităţilor metalice de la săpătură la muzeu*, Editura Tehnică, Bucureşti, 1998, p. 60, 62. (ediţia originală: William Mourey, *La conservation des antiquités métalliques de la fouille au musée*).

² Emanoil Pripon, *Consideraţii privind restaurarea şi conservarea unui tezaur monetar medieval*, în *Acta Musei Porolissensis*, XXXIII, 2011, p. 299–306; *Ibidem*, Salonul Naţional de Restaurare, Craiova, 2010, p. 35.

³ Investigaţiile microstructurale au fost realizate de către d-l dr. ing. Ioan Petean de la Universitatea Babeş-Bolyai din Cluj-Napoca, Facultatea de Chimie şi Inginerie Chimică. Multumesc domniei-sale şi pe această cale, pentru generozitatea cu care mi-a pus la dispoziţie rezultatele cercetării şi fotografiile cu microstructura monetei după restaurare.

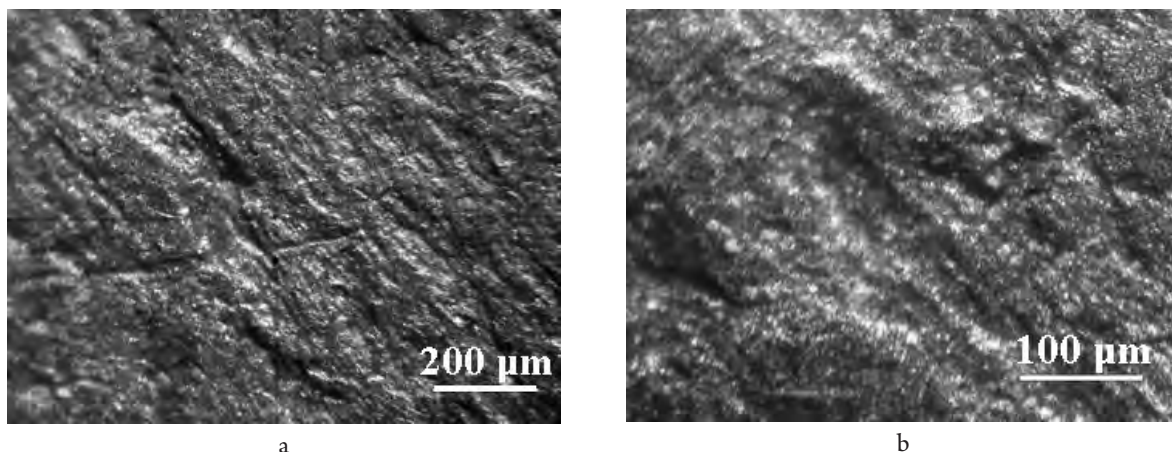


Foto 5. Microstructura suprafeței unei monete de 1,5 groși, Polonia, 1624, înainte de curățare: a) microstructură de ansamblu, b) microstructură de detaliu.

Picture 5. The microstructure surface of an 1,5 groschen, Poland, 1624, before cleaning: a) general microstructure, b) detail.

Prezentăm în continuare metoda de lucru utilizată și rezultatele obținute în cazul “re – restaurării” unui tezaur monetar⁴ descoperit în orașul Zalău, județul Sălaj, curățat chimic în anul 1983, prin imersie de EDTA (Complexon III). Metoda de lucru utilizată pentru înlăturarea efectelor restaurării anterioare a constat în imersia timp de 10–15 secunde a monedelor cu depuneri de cupru rezultate în urma tratamentului cu EDTA, în soluție de acid azotic (HNO_3) 20%, urmată de neutralizarea sub jet de apă și o periere ușoară, eventual cu un baton din fibră de sticlă, cu un grad ridicat de finețe. Am repetat operațiunea de câte ori a fost nevoie, până la îndepărtarea completă a depozitelor de cupru migrate la suprafața monedei.

În funcție de frecvența și durata imersiei se poate opta pentru *curățarea completă* a suprafeței monedei/monedelor (Foto 2), sau doar pentru *curățarea selectivă* a suprafeței, prin înlăturarea urmelor de reacție, respectiv a cuprului migrat la suprafața monedei (Foto 3, stânga sus). De asemenea, tratamentul poate fi aplicat *local*, doar pe o zonă restrânsă a monedei, păstrând astfel intactă patina timpului. În acest caz, moneda nu este imersată în soluție, ci doar tamponată ușor zona cu probleme, folosind un bețișor din vată înmuiată în soluție de acid azotic (HNO_3) 20% (Foto 3, stânga jos).

Prin curățarea suprafeței monedelor cu soluție de acid azotic (HNO_3), se elimină compușii de coroziune menționați anterior, dar și urmele de reacție rezultate în urma tratamentului cu EDTA. După finalizarea operațiunii de “re-restaurare”, a fost investigată microscopic suprafața unei monede curățate complet (Foto 6).

Aspectul microstructural de după curățare este schimbat în mod evident (Foto 6a). Nu mai apare nici o pată care să acopere suprafața metalică a monedei. Aspectul puțin rugos al microstructurii se datorează micro denivelărilor (micro rugozității) suprafeței monedei, ca o consecință a faptului că *nu s-a efectuat o șlefuire și lustruire avansată* (ca în cazul șlifurilor metalografice clasice), pentru a preveni distrugerea piesei numismatice.

Datorită luciului metalic specific argintului, se evidențiază foarte clar cristalitele acestuia din suprafața monedei datorită unei reflexii mai puternice a luminii, decât la restul componentelor microstructurale. Cristalitele cu conținut ridicat de cupru „resimt” încă efectul coroziunii puternice la care au fost expuse, reflectând lumina. Faptul în sine ne ajută la observația microscopică metalografică echivalând rolul atacului chimic pentru realizarea contrastului de faze. Remarcăm și apariția unor cristalite cu nuanță gri cu aspect de amestec fin dispers (Foto 6b și 6c), acestea corespunzând compoziției eutectice din sistemul binar Ag – Cu. O decelare mai exactă a interpușiei eutecticului în raport cu cristalitele de argint ar include o analiză metalografică mai avansată cu realizare de șlifuri (ceea ce ar implica polizarea suprafeței).

⁴ Eugen Chirilă, István Bajusz, Nicolae Rus, *Al patrulea tezaur monetar de la Zalău, sec. XVII*, în *Acta Musei Porolissensis*, VIII, 1984, p. 295–299.

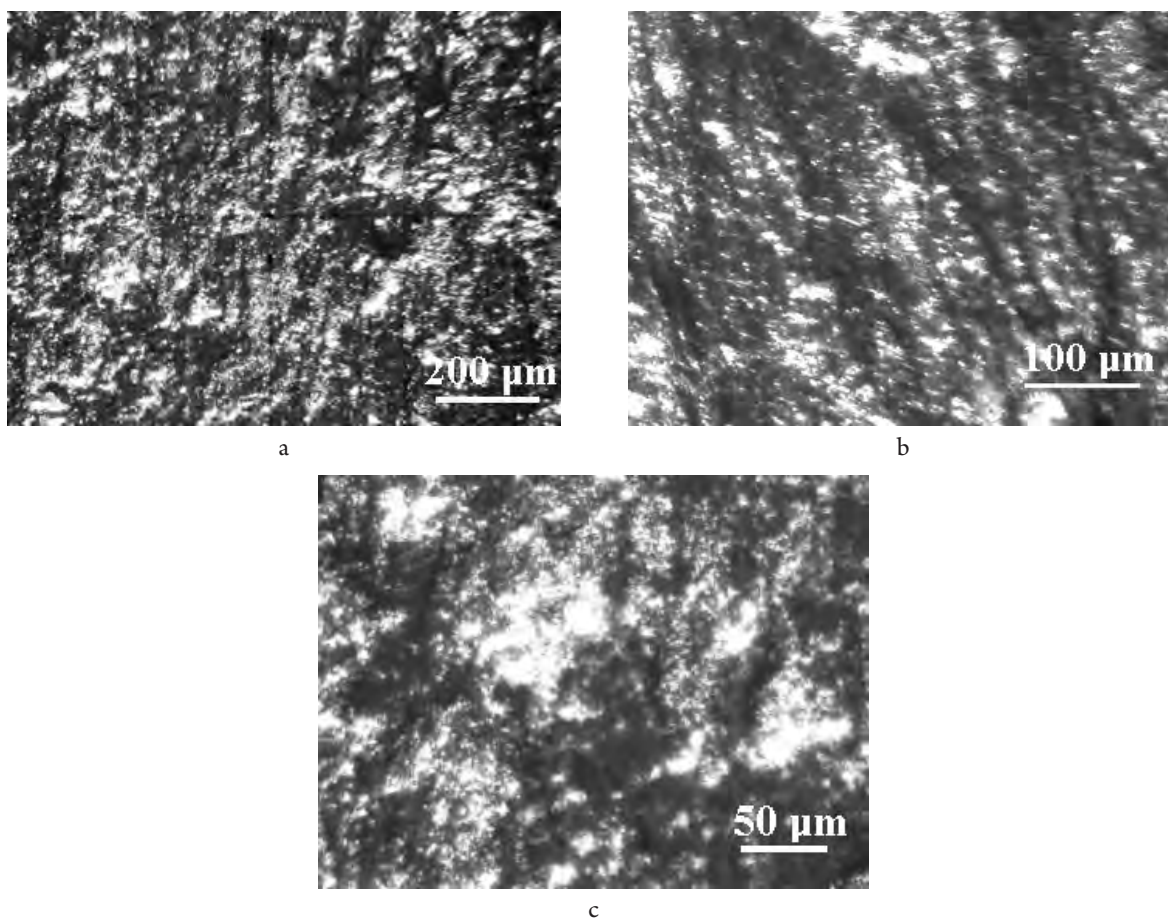


Foto 6. Microstructura suprafeței unei monede de 1,5 groși, Polonia, 1624, după curățare:
 a) microstructură de ansamblu, b) microstructură de detaliu, c) detaliu cristalite de argint.
 Picture 6. The microstructure surface of an 1,5 groschen, Poland, 1624, after cleaning:
 a) general microstructure, b) detail, c) detail of silver crystallites.

Sub aspect dimensional cristalitele de argint și de cupru prezintă un diametru mediu de circa 30 μm , iar eutecticul se situează cu preponderență la limitele de cristalite de argint și de cupru. Remarcăm o creștere semnificativă a diametrului mediu al cristalitelor de argint după tratamentul cu HNO_3 , de la 5 μm la circa 30 μm . Aceasta constituie o îmbunătățire netă a calității suprafeței monedei.

În concluzie, analiza microstructurală efectuată după curățarea monedei indică o îmbogățire a suprafeței monedei în cristalite de argint puse în valoare prin luciul lor metalic, în detrimentul cristalitelor cu conținut ridicat de cupru.

Metoda de înlăturare a depunerilor de cupru de pe suprafața monedelor curățate cu EDTA cu trei-zeci de ani în urmă, a fost aplicată cu succes în cazul “re-restaurării” câtorva sute de monede⁵ și consider că poate fi utilă pe viitor tuturor celor care se vor confrunta cu această problemă.

⁵ Rezultatele parțiale ale acestei cercetări au fost prezentate sub forma unei comunicări în cadrul Simpozionului Internațional de Numismatică: *Monedă, Economie și Societate*, Košice, 16–19 mai 2013.



Foto 1. Monede din Tezaurul de la Zalău (IV) după tratamentul chimic cu EDTA în 1983.

Picture 1. Coins from Zalău Hoard (IV) treated with EDTA in 1983.



Foto 2. Monede din Tezaurul de la Zalău (IV) după tratamentul chimic cu EDTA în 1983 (stânga) și după tratamentul cu HNO_3 în 2013 (dreapta). Picture 2. Coins from Zalău Hoard (IV) treated with EDTA in 1983 (left) and treated with HNO_3 in 2013 (right).



Foto 3. Monede din Tezaurul de la Zalău (IV) după tratamentul chimic cu EDTA în 1983 (stânga)
și după tratament local cu HNO_3 în 2013 (dreapta).

Picture 3. Coins from Zalău Hoard (IV) treated with EDTA in 1983 (left) and partially (local) treated with HNO_3 in 2013 (right).



Foto 4. Monede din Tezaurul de la Zalău (IV) tratate cu HNO_3 în 2013.
Picture 4. Coins from Zalău Hoard (IV) treated with HNO_3 in 2013.