TRATAREA CHIMICĂ A PIESELOR DE PATRIMONIU DIN BRONZ

ELISABETA MARIANCIUC*
elamarianciuc@yahoo.com

CHEMICAL TREATMENT OF BRONZE PATRIMONY OBJECTS

ABSTRACT: *The paper presents some aspects concerning interventions with the aid of chemical treatment on bronze patrimony pieces, through the perspective of the scientifically trained chemist, and his professional experiences during the process of restoration, regarding objects found in archeological excavations.*

To appreciate exactly what the chemical restoration methods are needed to be applied in the process, we must start from the idea that each object is a special case with its specific problems, thoroughly analyzed and correlated with the nature, evolution and extent of degradation, but also characteristics of the environment in which the subject was found and kept.

KEYWORDS*: restoration, chemistry, bronze, patrimony items, conservation.*

REZUMAT: *Articolul prezintă câteva aspecte privind intervenția cu ajutorul tratamentelor chimice, prin prisma pregătirii stiințifice a unui chimist în procesul de restaurare, a experienței profesionale în restaurarea și conservarea obiectelor scoase din săpăturile arheologice, asupra pieselor de patrimoniu din bronz.*

Pentru a putea aprecia exact care din metodele chimice de restaurare trebuie aplicate în proces, trebuie să pornim de la ideea că fiecare obiect este un caz aparte, cu problemele lui specifice, analizate temeinic și corelate cu natura, evoluția și dimensiunea degradării ,dar și cu caracteristicile mediului din care provine obiectul.

CUVINTE-CHEIE: *restaurare, chimie, complexon,piese de patrimoniu, conservare, bronz.*

Secolul al XIX-lea pe plan mondial se caracterizează printr-un salt în domeniu descoperirilor arheologice datorită săpăturilor care s-au făcut şi au adus în muzee şi în colecţiile particulare un număr mare de piese. S-a impus astfel, curăţarea şi conservarea acestora într-un timp relativ scurt, datorită coroziunii care în condiţiile existente duceau la distrugerea lor.

Primii „restauratori" au fost chiar descoperitorii pieselor. Printre aceştia se numără și Flinders Petrie, egiptolog, în urma căruia rămân și unele modalități și rețete de curățare din anul 1888, folosite în demersurile de salvare a pieselor descoperite.

Mai pot fi amintiți și: John Doubleday care a lucrat ca restaurator la Britsh Muzeum între anii 1840 – 1857, urmat de Robert Ready între anii 1858 – 1903.(Budge,1925)

În Danemarca, înființarea Muzeului Național în anul 1807 duce la o amplă acțiune de restaurare folosind meșteri populari din diferite domenii pentru organizarea expozițiilor. C.F. Herbst, C. J. Thomsen au fost cei care au pus bazele muzeului.Danezul Georg Rosenberg în anul 1917 a și publicat tratamentele chimice folosite în restaurarea și conservarea pieselor expuse în expozitiile muzeului.(Madsen 1987)

muzeuzalau.ro / www.cimec.ro

În stabilirea procesului chimic de curățare a pieselor descoperite, un rol important l-au avut chimiștii preocupați de problemele de restaurare. La sfârșitul secolului al XIX-lea și începutul secolului XX-lea s-au înființat primele laboratoare de investigație din cadrul muzeelor.

Primul laborator care a stat ca exemplu în organizarea ulterioară a altor laboratoare de acest gen, a fost în Berlin, în 1888 ,fondatorul lui fiind Rathgen. El este și autorul volumului „Conservarea antichităților" apărut în anul 1898 la Berlin.

În România, în această perioadă găsim dovezi ale unor încercări de restaurare executate chiar de colecționari sau arheologi. Astfel, Fenichel Samuel arheolog și colecționar, tratează metale, după un proces pe larg descris în lucrarea intitulată: „Metale ruginite-antichități"apărută la Budapesta în *Archaeologiai Ertesitö Uj Folyam, X. Kötet* (1891), p.286–288. Acest articol este primul care tratează procesul în întregime și nu ca pe o rețetă culinară și care este semnat de un restaurator.

În această lucrare, găsim tratamente chimice aplicate pieselor din bronz, autorul participând la săpăturile arheologice din Dobrogea de la Adamclisi.

Tratamentele se bazează pe reacția următoarelor substanțe:

Compoziția A:

- Guma Sandarach 60 g
- Mastix 40 g
- Aeter sulf 120 g
- Alcool abs. 90 g
- Camphor 15 g

Compoziția B:

- Aeter sulf 120 g

Piesele din bronz rezultate din săpăturile arheologice într-o stare foarte oxidată se degresează, se curăță de praf, se amestecă ½ din compoziția A cu ½ din compoziția B. Cu amestecul rezultat se pensulează piesa 2 – 4 ori.

Piesele din bronz care au pe suprafața lor decorațiuni, se pensulează de 1 – 3 ori cu un amestec format din ¼ din compoziția A și ¾ din compoziția B, iar piesele din bronz puțin afectate de coroziune se pensulează cu amestec în proporție de 1:1 o singură dată.

Aceste tratamente au fost exprimentate pe zeci de piese înainte de a fi aplicate în laboratoarele muzeale pe piesele de patrimoniu.

Pentru a înțelege procesul de coroziune al bronzului rezultat din săpături arheologice, trebuie să analizăm coroziunea cuprului și a aliajelor sale, dependentă de factori ca: salinitatea, temperatura, oxigenul dizolvat și structura metalografică a acestuia și mediul din care a fost scos.

Obiectele din cupru și din aliajele cuprului prezintă cea mai variată gamă de culori a produșilor de coroziune.

Deși în unele aliaje procentul de zinc variază între 30 – 40 % sau cel de staniu între 3 – 33 %, totuși produșii de coroziune ai acestor aliaje mențin culorile cuprului.

Cuprul are punctul de topire de 1083 grade Celsius și densitatea de 8,9 gr/cm^3. În natură se găsește sub formă de malachit, azurit, sulfit de cupru, minereuri colorate, din care se extrage cuprul prin reducere chimică. Fiind un element moale, s-au folosit aliajele cuprului cu staniu, zinc și arsen.

Aliajele au propritatea de a se topi la temperaturi mai joase și sunt mai puțin vâscoase la turnare având culori diferite. Astfel, variind procentul de staniu culorile se schimbă. Până la o concentrație de 16% staniu, aliajul are culoarea aurie, între concentrația de 16 – 25% staniu, culoarea este argintie, iar între 25 – 30% culoarea este albă.

Piesele confecționate din bronz, în unele cazuri sunt acoperite cu un strat de patină numită patină nobilă. Numim patină nobilă acel strat de produși de coroziune format dintr-un amestec de săruri care este

muzeuzalau.ro / www.cimec.ro

compact, neporos, cu o rezistență sporită, nedizolvabil în apă, care protejează suprafața piesei și nu diminuează aspectul estetic al acesteia.

Produșii de coroziune care acoperă în timp o piesă din bronz sunt: oxizii de cupru, clorurile de cupru, sulfiturile de cupru, sulfații de cupru, carbonații bazici de cupru, etc.

Piesele confecționate din bronz, sub influența inevitabilă a oxigenului din atmosferă, formează pe suprafața lor un strat roșiatic de Cu_2O, care stă la baza transformărilor în săruri de cupru.

În prezența sulfului din atmosferă, se formează sulfitul de cupru care colorează piesa de la brun închis până la negru. Dacă stratul format va fi un strat subțire și uniform el va proteja suprafața piesei. Dacă însă stratul este întrerupt și neuniform umiditatea din aer va ajunge la suprafața aliajului și va declanșa un proces electrochimic din care va rezulta cu ajutorul dioxidului de carbon din aer

$CuCO_3 * Cu(OH)_2$ malachit (verde) și $2CuCO_3 * Cu(OH)_2$ azurit (albastru).

Sub acest strat cu siguranță vom găsi un strat de cuprit.

Piesele arheologice se degradează în funcție de natura solului în care zac timp îndelungat. Pericolul cel mai mare pentru toate piesele muzeale, care duce la coroziune îl reprezintă clorurile. Clorura cuproasă este un produs de culoare verde deschis, care se manifestă punctiform, și care deschide un proces de coroziune activ care înaintează în profunzimea pieselor.

Dacă în mediul de zacere al piesei este prezent și oxigenul, atunci se declanșează un proces continuu de coroziune care poate fi schițat așa:

$$Cu + Cl^- \rightarrow CuCl$$
$$2CuCl + H_2O \rightarrow Cu_2O + 2HCl$$
$$2HCl + 2Cu + 1/2\ O_2 \rightarrow 2CuCl + H_2O$$
$$2CuCl + H_2O + HCl + O_2 \rightarrow Cu_2\ (OH)_2\ Cl + Cl^-$$
$$Cu + Cl^- \rightarrow CuCl$$

Viteza de degradare a pieselor din bronz crește o dată cu creșterea cantității de umiditate din mediul înconjurător. Pentru a testa existența produșilor de coroziune activi pe suprafața pieselor, se folosește în mod frecvent camera umedă, unde piesele sunt testate 24 de ore. Prezența clorurii cuproase iese în evidență după câteva ore. Această testare în camera umedă este foarte importantă si în fazele intermediare ale proceselor de restaurare cât și înaintea conservării lor. Dacă observăm pete verzi de cloruri trebuie aplicate tratamente locale pentru completa distrugere a clorurilor. Tratamentele chimice utilizate în restaurare au un avantaj major: pot fi aplicate simultan la mai multe piese, timpul alocat unei piese fiind mai mic.

Apar însă o serie de probleme:

- nu există un tratament chimic tip, care să poată fi utilizat la toate piesele;
- tratamentele chimice, în general trebuie atent supravegheate pentru că timpul de reacție variază de la o piesă la alta în funcție de compoziția piesei, produșii de coroziune, mărimea piesei, etc.
- alegerea tipului de reactivi este diferit în funcție de gradul de coroziune;

În general, se recomandă începerea tratamentelor chimice folosind reactivi mai puțin agresivi.

Piesele muzeale confecționate din bronz pot avea patină protectoare, nobilă. Alegerea metodelor de tratament depinde în primul rând de existența acesteia.

Tratarea chimică a pieselor care nu au pe suprafața lor patină protectoare, în schimb sunt încărcate cu centre punctiforme care se dezvoltă radial atât pe suprafață cât și în profunzime, este foarte dificilă. Pericolul extinderii aceste maladii numite „boala bronzului" nu ocolește nici piesele care au patină nobilă dacă acestea au fisuri care ajung până la suprafața aliajului.

Infecția pieselor din cupru cu clor sau cu cloruri este cauzată numai de împrejurări externe piesei și nu țin de compoziția aliajului.

Expunerea obiectelor în atmosferă poluată cu clor gazos sau cu aerosoli ai sărurilor clorurate duc la apariția patinei active. Activitatea foarte agresivă a clorurilor încetează la o umiditate relativă mai mică de 50% si temperaturi de peste 20°C.

muzeuzalau.ro / www.cimec.ro

Boala bronzului se recunoaşte după culoarea ei de un verde albicios si un aspect prăfos. Momentele de activitate a patinei dăunătoare sunt facilitate de umiditatea mediului şi duc la o evoluţie în plăci de forme diverse si concentrice. Înlăturarea clorurilor de pe suprafaţa obiectelor se poate face prin mai multe metode. Una din primele metode utilizate în laboratoarele muzeale este metoda Rosemberg descrisă de cel după care i s-a dat şi numele în lucrarea intitulată: „Antichităţi de fier, bronz, transformarea lor în pământuri ce conţin carbon şi cloruri şi spălarea lor" la Copenhaga în anul 1917.

Metoda Rosemberg este o metodă de curăţire radicală, ea poate fi aplicată şi zonal în mod selectiv. Avantajul metodei constă în costul redus al reactivilor şi lipsa unor instalaţii. Dezavantajul aceste metode este violenţa reacţiei şi depunerea unei cruste metalice peste depozitele de produşi de coroziune care se îndepărtează greu.

Metoda electrochimică denumită şi metoda Rosemberg constă în folosirea unui metal cu potenţial de sarcină electrică diferit de cel al piesei care se tratează. Prezenţa apei între cele două metale duce la reducerea metalului trecut în cruste de coroziune din obiectul care se trateză. Fenomenul este efectul unei pile electrice care furnizează singură un curent electric. Cu cât concentraţia electrolitului este mai mică cu atât intensitatea curentului electric este mai mare şi cu atât reacţia este mai violentă, particulele de metal redus nu se mai pot fixa pe locul din care au fost smulse. Reacţiile violente încălzesc piesa până la temperaturi de 40 – 50˚C şi o fragilizează. De aceea se lucrează cu concentraţii mai ridicate a electrolitului când reacţiile pot fi mai bine controlate.

Metoda are o variantă alcalină când electrolitul poate fi o soluţie de hidroxid de sodiu cu o concentraţie de până la 35% şi o variantă acidă când electrolitul poate fi o soluţie de acid sulfuric cu o concentraţie de până la 10%.

O altă metodă chimică alcalină publicată prima oară în revista „Revue archeologique" nr. 2, Paris, semnat de A. Thouvenin în anul 1958, metodă preluată şi modificată în timp, dar foarte utilizată şi acum, este metoda alcalină bazată pe infiltraţia vaporilor în structura poroasă a patinelor active. Se utilizează vaporii de amoniac, aceştia ducând la stabilizarea patinei şi la schimbarea culorii în brun – negru.

O variantă îmbunătaţită a acestei metode, foloseşte tehnica vidului care măreşte viteza reacţiei şi asigură o pătrundere în adâncimea stratului corodat.

Printre metodele electrochimice des utilizate în laboratoarele de restaurare se numără şi metoda Krefting. În principiu, după intervenţia mecanică, aplicată piesei din care rezultă măcar un singur loc accesibil la suprafaţa aliajului, obiectul se acoperă în întregime în folie de aluminiu sau zinc. Folia va avea rol de anod în acest caz, piesa va avea rol de catod iar electrolitul folosit va putea fi hidroxidul de sodiu de concentraţie 5 – 10 % sau acidul sulfuric de concentraţie 5 – 10 %.

Una din cele mai utilizate metode de curăţire radicală a pieselor din bronz este şi după J. Emmerling tratamentul cu complexon III. S-a pornit de la proprietatea lui de a se combina numai cu compuşii metalelor cu care formează complexe de foarte mare stabilitate. Baia de complexon în care se imersează piesa este compusă din două soluţii: o soluţie de bază 37,2 g/l complexon III şi o soluţie tampon cu care se reglează şi se menţine pH-ul la valoarea 10. Soluţia tampon este formată din acetat de amoniu dizolvat în apă. Se poate lucra la cald la temperaturi de 70–80 grade Celsius dar şi la rece. Băile de complexon III nu sunt toxice, nu atacă pielea, nu pun probleme specifice de protecţia muncii, se pot folosi şi la tratarea pieselor ceramice.

Fotografiile ataşate la lucrare, prezintă piese care au fost restaurate prin unele din metodele prezentate. Validitatea acestor tratamente aplicate pieselor a fost confirmată în timp. Piesele prezentate şi-au păstrat starea de conservare după tratamente chiar dacă condiţiile de expunere şi depozitare nu au fost întotdeauna cele cerute de normele de conservare.

muzeuzalau.ro / www.cimec.ro

BIBLIOGRAFIE

A. V. Kirianov, *Restaurarea obiectelor arheologice,* ed. Academiei, Moscova, 1960.
Budge, E. A. W., *The rise ad progress of Assyrology*, London, 1925, p. 150.
Dirksen, V. , *Journal of Conservation @ Museums Studies, 3,* 1997.
Fenichel Samuel, *Tanacsok regi targyak ragasztasara es tisztogatasara*, Arheologiai Ertesito Uj folyam. XI kotet, Budapest 1891, p. 191–192.
Madsen, Helge Brinch, *Artefact conservation in Denmark at the beginning of the last century*, in: Recent Advances in the Conservation Analysis of Artifacts, Jubilee Conservation Conference Papers, Summar. School Press, University of London, London, 1987, p. 343–345.
Plenderleith, H. J., *The Presentation of Leather Bookbindings*. Great Britain: TheTrustees of British Museums, 1970.
Rosenberg, Georg. A., *Antiquities en fer et en bronye*, Copenhagen, 1917.
*** *Conservation of metals*, Veszprem, Hungary, 1990.

muzeuzalau.ro / www.cimec.ro

Foto 1

Foto 2

Foto 3

Foto 4

muzeuzalau.ro / www.cimec.ro

Foto 5

Foto 6

muzeuzalau.ro / www.cimec.ro

LISTA FOTOGRAFIILOR

Foto 1	Gladiator (epoca romană). Tratament prin metoda electrochimică alcalină Krefting. Înainte de restaurare.
Foto 2	Gladiator (epoca romană). Tratament prin metoda electrochimică alcalină Krefting. După restaurare.
Foto 3	Jupiter (statuetă romană). Tratament chimic cu Complexon III. Înainte de restaurare.
Foto 4	Jupiter (statuetă romană). Tratament chimic cu Complexon III. După restaurare.
Foto 5	Jupiter (fragment, epocă romană). Tratament prin metodă chimică alcalină cu vapori de amoniac Înainte de restaurare.
Foto 6	Jupiter (fragment, epocă romană). Tratament prin metodă chimică alcalină cu vapori de amoniac. După restaurare.

PICTURES LIST

Picture 1	Gladiator (Roman Age). Electrochemical method Krefting. Before restoration.
Picture 2	Gladiator (Roman Age). Electrochemical method Krefting Krefting. After restoration.
Picture 3	Jupiter (Roman Age). Chemical treatment with EDTA. Before restoration.
Picture 4	Jupiter (Roman Age). Chemical treatment with EDTA. After restoration
Picture 5	Jupiter (fragment, Roman Age). Chemical treatment with ammonia. Before restoration.
Picture 6	Jupiter (fragment, Roman Age). Chemical treatment with ammonia. After restoration.

muzeuzalau.ro / www.cimec.ro