

UTILIZAREA BENZOTRIAZOLULUI CA INHIBITOR DE COROZIUNE PENTRU OBIECTELE ANTICE DE BRONZ

CRISTINA LUCHIAN

Problema degradării corozive a obiectelor arheologice de metal se află de multă vreme în centrul atenției colectivelor de specialiști din cele mai cunoscute laboratoare de conservare din lume.

Există, desigur, multe posibilități de combatere a coroziei atmosferice, majoritatea inhibitorilor de corozie folosiți în mod curent în industrie fiind introduși cu succes și în practica muncii de conservare a antichităților de metal.

În cele ce urmează, se face prezentarea benzotriazolului, unul din cei mai buni inhibitori organici de corozie, foarte apreciat pentru protejarea cuprului și aliajelor sale.

Proprietăți. Benzotriazolul este un compus heterociclic cu greutatea moleculară 119,1 g. Este o pudră albă, fără miros, cu punct de topire 98–100°C cu sublimare. Este solubil în solvenți organici hidrofili (acetonă, eter, etilenglicol, etc.) și hidrocarburi aromatice și destul de solubil în apă. Este toxic. Este foarte stabil la oxidare și reducere. Are caracter bazic foarte slab, dar formează săruri stabile cu metalele. Astfel, benzotriazolul (BTA) precipită ionii cuprici și cuproși dând complecși insolubili în apă și în mulți solvenți organici, care sînt termic stabili pînă la 250°C. De asemenea, BTA precipită și cu ionii altor metale grele cum sînt argintul, cobaltul, paladiul, zincul, cadmiul și plumbul.

Filmul protector transparent, format pe suprafața metalică în urma tratamentului cu BTA, este foarte subțire (50 Å) și aderă bine la metal. El conține complecși insolubili.

Datele spectroscopice în infraroșu sugerează o structură lineară pentru complexul BTA–Cu^I. În această structură, cuprul se leagă covalent de atomul de azot la grupării –NH– prin înlocuirea hidrogenului, folosind orbitalii sp, și coordinaativ de un alt atom de azot vecin, prin acceptarea unei perechi de electroni neparticipanți ai acestuia. Se formează un lanț de molecule de BTA care alternează cu atomi de cupru. Filmul protector astfel alcătuit este o barieră fizică împotriva acțiunii agenților corozivi la suprafața obiectului.

Pe de altă parte, investigațiile electrochimice clasifică BTA drept un inhibitor de corozie catodic eficace. Ca urmare, numărul întrebunțărilor

BTA pentru protejarea cuprului curat necorodat și a aliajelor sale este practic nelimitat, iar acțiunea de inhibare a fenomenelor corozive este de lungă durată.

Deoarece stratul de BTA fixat pe cupru împiedică dizolvarea celor mai mici cantități de cupru, el inhibă implicit un număr de procese nedorite provocate de cupru asupra altor metale cu care se află în contact. De exemplu, cuprul accelerează foarte mult corozia unor metale mai puțin nobile cum ar fi fierul și în special aluminiul, prin dezvoltarea unor celule electrochimice în care acestea sînt anodi. Deci BTA, blocînd cuprul, inhibă și procesele distructive provocate de acesta asupra metalelor cu care se află eventual în vecinătate.

Sînt cunoscute numeroase aplicații industriale ale BTA pentru protejarea agregatelor de cupru în medii apoase, în atmosfere poluate, în lichide hidraulice, în sisteme antigel sau în uleiuri de transformator. Adăugat lacului pentru formarea vopselelor cu bronz, BTA inhibă reacția pigmentului cu mediul, care poate cauza pătarea bronzului în verde și împiedică uscarea.

S-a observat că benzotriazolul este un bun conservant pentru emulsiile fotografice și pentru dezvoltanții.

De cîtva timp, BTA este solicitat în sfera muncii de conservare, pentru stabilizarea obiectelor arheologice de bronz. Literatura de specialitate străină [1, 2, 3,] indică rezultate foarte bune în tratarea cu BTA a unor obiecte ușor corodate sau total mineralizate, care prezintă boala bronzului în condiții de umiditate pronunțată. Scopul tratării cu BTA a anti-chităților de bronz este de a stabili perfect obiectele împotriva bolii bronzului, care se manifestă prin pete verzui afinate de clorură bazică de cupru sau paratacamită; netratate la timp acestea provoacă pagube uriașe.

Anul acesta am avut posibilitatea introducerii și experimentării eficacității BTA în tehnicile de conservare a obiectelor de bronz, pentru prima dată la Laboratorul Zonal de Restaurare – Conservare Iași. Considerăm că metoda poate fi extinsă și la stabilizarea obiectelor de argint care prezintă stări avansate de mineralizare, deoarece în aceste cazuri cuprul, aliat de obicei în procent destul de mare cu argintul, manifestă aceleași forme distructive ca la bronzuri.

Tratament. Tratamentul decurge în modul descris mai jos.

1. Obiectul se curăță mecanic, cu multă atenție, de toate produsele de corozie și de impuritățile ce pot fi înlăturate în acest mod.

2. Urmează o degresare cu solvenți organici (acetonă, toluen sau un amestec 1 : 1 acetonă/toluen) pentru îndepărtarea grăsimii.

3. Dacă starea obiectului permite o înlăturare totală a produșilor de corozie, de obicei cînd aceștia sînt superficiali și nu afectează forma obiectului, se poate proceda la un tratament chimic de curățire, ales în funcție de subiect. În acest caz curățirea chimică este urmată de spălări intensive cu apă distilată. Obiectele cu patină nobilă frumoasă, alterată doar în cîteva puncte cu spoturi active, sînt supuse numai tratamentului mecanic înaintea stabilizării cu BTA. La fel, la obiectele complet corodate, la care singura intervenție este consolidarea întregii mase de produși de corozie, se poate acționa mecanic numai în spoturile active.

4. Obiectul degresat este apoi total imersat într-o soluție de BTA 1-3% în alcool metilic la vid. Obiectul este menținut la vid pînă ce nu se mai degajă bule de aer din el. Instalația este simplă. Sînt suficiente un excitator de vid și o trompă de apă. În cazurile în care nu putem crea vid, obiectul poate fi tratat o perioadă mai lungă cu soluție apoasă sau alcoolică de BTA 3%, încălzită ușor la aproximativ 50°C. Rezultatele sînt multumitoare, deși nu așa de bune ca în primul caz.

5. Următoarea etapă constă în uscarea obiectului. Deseori, după uscare, pe suprafața metalică apar inele albe, datorate excesului de BTA cristalizat, care se înlătură ușor prin tamponare cu acetona, fără a atinge stratul protector de BTA.

6. În sfîrșit, se controlează reușita tratamentului, prin plasarea obiectului în umidificator pentru 24 de ore. Dacă mai există centri activi, în condițiile de umezeală excesivă apar în scurt timp inflorescențe verzui. În aceste cazuri se reia curățirea mecanică a punctelor active și apoi stabilizarea cu BTA, pînă cînd obiectul este complet stabilizat. Uneori, în cazurile dificile, perioada de stabilizare este îndelungată.

7. După un tratament complet, obiectului i se aplică un lac izolator pentru protejarea finală. Datorită faptului că BTA este mai puțin stabil în condiții acide, el poate înceta să protejeze cuprul în eventuale medii acide neprielnice. Se caută să se minimalizeze acest dezavantaj prin peliculizarea obiectului.

În prezent noi utilizăm o soluție alcoolică de nylon solubil, la care am adăugat aproximativ 0,1% BTA. Pelicula se dovedește stabilă la lumină, iar BTA din compoziție asigură un plus de protecție la suprafața metalului. Înainte de lăcuire, obiectul se usucă timp de jumătate de oră la temperatura de aproximativ 30°C, apoi se pensulează lacul pe toată suprafața obiectului, în trei reprize consecutive cu decalaj de o oră între ele.

Lacul cu cele mai bune rezultate protectoare rămîne rășina acrilică „Paraloid B 44” în toluen, cu un procent mic de BTA. Nu am reușit încă s-o obținem pentru lucrări în serie.

Ca după orice tratament, se recomandă controlul periodic al pieselor stabilizate cu BTA, în special a celor complet corodate.

Rezultate. Am supus tratamentului cu BTA, în maniera prezentată mai sus, următoarele obiecte :

1. Un inel de bronz acoperit de o masă informă de produși de coroziune. Obiectul reclama curățire chimică, care s-a dovedit utilă, scoțînd la iveală modelul de pe pecete. După introducerea în umidificator au apărut cîteva spoturi active. Abia după trei reluări ale tratamentului cu BTA s-a ajuns la o completă stabilizare. După două luni de la tratament inelul era în perfectă stare.

2. Cîteva zeci de năsturei de argint aurit perforați, complet mineralizați și foarte friabili. Producții de coroziune ai cuprului acopereau o bună parte din suprafață. Ne-am limitat la spălări chimice ușoare și perieri deosebit de fine, reușind o curățare exterioară completă. Pentru interiorul năstureilor am recurs numai la stabilizarea cu BTA. Rezultatele sînt bune, năstureii fiind acum complet stabiliizați.

3. Monede de bronz și argint care nu au pus probleme deosebite.

4. Un fragment dintr-un cazan de bronz total corodat, tratat, cu titlu experimental, cu soluție de BTA 3%, fără a încerca înlăturarea produsilor de coroziune de pe suprafață. Tratamentele au fost reluate de patru ori până la stabilizare. Spoturile active apărute în umidificator au fost îndepărtate mecanic și punctate cu soluție concentrată de BTA cu ajutorul unui virf ascuțit de lemn. Fragmentul se află încă sub observație.

Mulțumim pe această cale tovarășului prof. dr. doc. C. Budeanu, care a avut amabilitatea de a ne oferi BTA, preparat pentru prima dată în țară de colectivul domniei sale.

BIBLIOGRAFIE

1. Madsen, Brinch H., 1967, *Studies in Conservation*, 12, 163 – 167.
2. Madsen, Brinch H., 1971, *Studies in Conservation*, 16, 120 – 122.
3. Voskuil, J., 1972, *Studies in Conservation*, 17, 44.
4. C. D. Nenițescu, 1973, *Chimie organică*, vol. II, 651.
5. Kuang Lu Cheng, *An. Chem.*, 26, No. 6, 1951.
6. *Geggy Technical Service Bulletin Chemicals*, Benzotriazole, 1961.

THE USE OF BENZOTRIAZOLE FOR STABILIZING BRONZE OBJECTS.

Summary

After the general considerations on the properties of BTA and its uses in the different industrial domains as an anticorrosion inhibitor for copper and its alloys, the english BTA method for the conservation of bronze antiquities and its application, with some changes, in the Conservation and Restauration Laboratory of Iasi are presented.

This method involves mechanically cleaning of the „active“ spots and then immersing the antiquity in a 3% solution of benzotriazole in methylated spirits under vacuum for several hours. The antiquity was then rinsed with methylated spirits, dried and lacquered.

The object should be tested in a high humidity before it is lacquered. It may be necessary to repeat the treatment several times to effect a complete stabilization. Objects that have been stabilized by this method should always be kept under observation as chlorides have not been removed and further outbreaks of bronze disease may occur.

After all it is usual to put a protective coating on the objects to prevent further deterioration. We used for this Nylonsoluble in alcohol with 1% BTA in three coats.