

DUE PROCEDIMENTI PER IL TRATTAMENTO DEL CANCRO DEL BRONZO

Come affermano R.M. Organ¹⁾ e R.J. Gettens²⁾ il cloruro rameoso CuCl_2 , formatosi nel bronzo durante il lungo periodo di giacitura in terreni ricchi di cloruri o addirittura presente al momento della lavorazione nella lega, è il componente primo e necessario perché in ambiente con umidità relativa superiore al 50% si formi in alcuni punti della superficie del bronzo quella polvere verde-cristallina risultato visibile di quel processo conosciuto come « cancro del bronzo ». Infatti come Gettens dimostra chiaramente è il CuCl_2 nantokite — a diretto contatto con il nucleo metallico e sottostante al Cu_2O cuprite — che in ambiente con umidità relativa elevata si trasforma rapidamente in paratacamite $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$. La formazione di questo nuovo composto danneggia l'oggetto sottraendo sicuramente Cu all'ossidulo e probabilmente anche al nucleo metallico.

Il processo di trasformazione non subisce involuzione nel tempo e perdurando le condizioni ambientali adatte prosegue presumibilmente fino alla completa metamorfosi dei composti che ne sono causa.

Da quanto si può dedurre dalle considerazioni precedenti per eliminare il « cancro » vi sono 2 strade: 1) conservare l'oggetto « malato » in ambiente secco o ad umidità relativa bassa e costante; 2) agire direttamente sul CuCl_2 o bloccandolo o trasformandolo definitivamente.

Tralasciando la prima strada, descriverò i due metodi da me sperimentati per risolvere il problema agendo direttamente sul cloruro rameoso.

Il primo metodo da me sperimentato si basa teoricamente sulla posizione del Cu rispetto a Mg e Al nella serie elettrochimica degli elementi; Mg e Al precedono il rame e quindi tendono a spostarlo dai suoi sali.

Si procede nel modo seguente: dopo aver pulito il cratere dalla paratacamite con bisturi o microsabbiatrice, con riduzione elettrochimica³⁾ o elettrolitica⁴⁾, e dopo accurati lavaggi, si pone all'interno del forellino messo in luce un poco di fine polvere di Mg o Al e la si ricopre con una goccia di collante sintetico (acrilico e epossidico).

I risultati sono stati soddisfacenti: infatti, per citare solo un esempio, una spada proto-storica conservata presso il Museo Archeologico di Reggio Emilia e trattata nel modo descritto nel 1967, non ha più dato luogo a « fioriture » di paratacamite nonostante fosse in più punti e profondamente interessata dal fenomeno.

Comunque è chiaro che il metodo non può funzionare che quando la polvere metallica sia posta il più possibile in prossimità del CuCl_2 per permetterle, in adatte condizioni di umidità, di bloccare la trasformazione. Inoltre non elimina le cause del fenomeno ma ne devia il processo di trasformazione lasciando all'interno del cratere i risultati della reazione (cloruri di Mg e Al).

Con il secondo metodo si sono eliminati i difetti riscontrabili nel primo; i risultati ottenuti sono stati positivi nella gran parte dei casi; quelli negativi sono generalmente imputabili a non perfetta esecuzione nella fase

1) R.M. ORGAN, *A new treatment for « bronze disease »*, in « Museums Journal » vol. 61, pp. 54-56.

2) R.J. GETTENS, *Patina: Noble and Vile*, in « Art and Technology », The MIT Press, 1970 pp. 57-62.

3) H.J. PLENDERLEITH, *La conservation des antiquités et des oeuvres d'art*, Paris, 1966.

4) H.J. PLENDERLEITH, G. TORRACA, *La conservation des métaux sous les tropiques*, in « La preservation des biens culturels », Unesco, 1969, pp. 260-261.

di messa in luce dei focolai in camera ad umido.

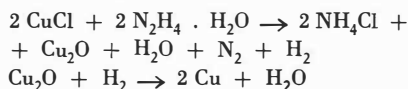
Questo procedimento deriva, come metodologia di applicazione, dal sistema in uso presso il Gabinetto di Restauro di Firenze della Soprintendenza alle Antichità della Etruria ⁵⁾; esso si differenzia dal metodo sopradescritto soprattutto per il reattivo impiegato nella riduzione del CuCl, che non è ammoniacca ma un idrato di idrazina di formulazione particolare. L'impiego di questo reattivo nasce da questa considerazione: N₂H₄ · H₂O è un fortissimo riducente in grado di riportare gli ioni metallici allo stato di metallo puro, infatti lo schema di decomposizione termica è:



In questa reazione si ha la formazione di NH₃ che come è noto corrode il rame ma solo in presenza di O₂. Ma dal momento che in soluzione abbiamo ancora idrazina e che la reazione di questa con O₂ è N₂H₄ + O₂ → → N₂ + 2 H₂O ⁷⁾ si ha l'eliminazione dell'ossigeno e quindi l'unica reazione possibile è quella di riduzione dello ione Cu⁺. Inoltre il rame funge da catalizzatore nella reazione tra idrazina e O₂ ⁸⁾.

Il tipo di idrazina usato è il Levoxin Bayer ⁹⁾ che è un idrato al 25% attivato da un composto organico che ne esalta fortemente le caratteristiche viste, permettendone inoltre l'uso a freddo e a concentrazioni modeste.

La reazione tra idrazina e CuCl potrebbe essere la seguente:



Nella prima reazione si ha la formazione di NH₄Cl pericoloso per il rame, ma anche in questo caso la presenza di idrazina in soluzione non ne permette l'azione.

Il metodo è assai simile a quello del laboratorio di restauro di Firenze: una volta ripulito il pezzo dalle incrostazioni e dalla parte

non gradita dei prodotti di corrosione, si pone l'oggetto in camera ad umido a 70-80% di umidità relativa e ad una temperatura di 35-45°. Il cloruro rameoso reagisce nel modo già visto e compaiono sulla superficie le caratteristiche macchioline verdi di paratacamite. Si ricopre il pezzo con 2-3 mani di vernice acrilica trasparente o con paraffina disciolta in petrolio o benzene, per proteggere la superficie durante la successiva riduzione. Si fora la pellicola in corrispondenza dei focolai messi in luce e si immerge il pezzo in una soluzione a 1-5% di Levoxin alla temperatura di 25-30° e tenuta in movimento da un agitatore. Il tempo di immersione varia a seconda della consistenza del focolaio, ma è compreso tra 45 e 70'. Di tanto in tanto si controlla l'oggetto estraendolo e lavandolo in acqua corrente aiutandosi con un pennello morbido.

Terminata questa fase si lava il pezzo in acqua deionizzata prodotta da un apparecchio mixed-bed; si asciuga il pezzo e si controlla nuovamente in camera ad umido se ricompaiono le macchie verdi, se ciò dovesse avvenire si ripete tutta l'operazione descritta fino alla scomparsa del fenomeno.

A questo punto si toglie la pellicola protettiva con appropriati solventi e si procede con prolungati lavaggi in acqua deionizzata fino a che non si avrà nell'acqua di lavaggio conducibilità nulla e ciò per essere certi della

⁵⁾ M. CRISTOFANI, *Nuove letture di monumenti etruschi*, Catalogo della mostra, Firenze, 1971, pp. 9-10.

⁶⁾ H. KALLFASS, *Recenti sviluppi nella protezione anticorrosiva di circuiti acqua-vapore mediante idrazina*, in *Impianti industriali* n. 1, 1970.

⁷⁾ H. KALLFASS, op. cit. p. 11.

⁸⁾ H. KALLFASS, op. cit., p. 11.

⁹⁾ Ringrazio l'amico dott. Italo Melchiorre della Benckiser Italiana per il prezioso suggerimento in merito al Levoxin Bayer e per i chiarimenti sul comportamento chimico della idrazina. Voglio inoltre ringraziare il sig. Lucchini della Bayer Italiana per la conferma teorica ai miei dati sperimentali.

avvenuta eliminazione di ioni Cl^- . Il pezzo viene poi protetto con inibitore specifico del rame e delle sue leghe: 1', 2, 3 benzotriazolo¹⁰⁾ in soluzione alcolica al 2-3% applicato sotto vuoto per garantire la migliore penetrazione¹¹⁾. Sulla superficie viene applicata una sottile pellicola di resina acrilica.

Il metodo ha, come ho detto, dato risultati positivi e garantisce una perfetta conservazione della « patina nobile »; il benzotriazolo inoltre ne garantisce la difesa dagli agenti aggressivi qualunque essi siano¹²⁾.

GIOVANNI MORIGI

¹⁰⁾ P.A. BOREA, G. GILLI, G. TRABANELLI, F. ZUCCHI, *Characterization, corrosion and inhibition of ancient etruscan bronzes*, in « Annali dell'Università di Ferrara », N.S. sez. V, 1971, pp. 893-917; P. L. BONORA, G.P. BOLOGNESI, B.A. BOREA, G.L. ZUCCHINI, G. BRUNORO, in « Annali dell'Università di Ferrara », N.S., sez. V, 1971, p. 685.

¹¹⁾ M. MARABELLI, *Conservazione di bronzi corrosi*, in « La termotecnica », vol. XXVII, 1973, n. 6.

¹²⁾ Ringrazio vivamente il prof. Giordano TrabANELLI, Direttore dell'Istituto per lo studio delle corrosioni « A. Daccò » dell'Università di Ferrara, per le delucidazioni e i consigli generosamente fornitimi.

RESTAURO DI LAMINATI METALLICI CON RESINE EPOSSIDICHE E TESSUTO DI FIBRE DI VETRO

Il restauro di oggetti archeologici di lamina metallica con tessuti in fibra di vetro e resine ha dato risultati più che soddisfacenti sia per quanto riguarda il risanamento dell'oggetto sia per quanto riguarda l'aspetto estetico finale raggiunto. Ritengo perciò opportuno descrivere, in modo assai schematico le operazioni eseguite e i materiali impiegati in questo procedimento.

I materiali usati sono i seguenti: 1) tessuto in fibre di vetro (abbreviato: TFV); 2) resine per il consolidamento provvisorio, resine sintetiche acriliche, stiroliche, acetati di vinile, e naturali, gommalacca colla di pesce o colla da falegname; 3) resine epossidiche; 4) solventi adatti alle resine elencate come il solvente nitro antinebbia, l'alcol etilico, l'acetone e l'acqua.

Fra i molti tipi di TFV, in linea di massima, si preferiscono quelli molto leggeri come il « tipo 0,025 o 0,03 » o medi come il « tipo poly-x-99 »¹⁾; la scelta è determinata dalla consistenza del consolidamento che si desidera ottenere^{2) 3)}.

Tra i vari tipi di resine disponibili per il consolidamento finale, la scelta è caduta sulle resine epossidiche che presentano contemporaneamente le seguenti caratteristiche: non danno prodotti di eliminazione durante la polimerizzazione, sono stabili nel tempo e anche nel caso di decomposizione non liberano sostanze aggressive, subiscono nell'indurimento ritiri insignificanti, sono dotate di ben note qualità adesive, inoltre la vastissima gamma di resine e induritori permette di scegliere tra più elastiche e più rigide, lente o rapide

¹⁾ Il tessuto in fibra di vetro impiegato è della « Vetrotessile » di Milano.

²⁾ Le caratteristiche di stabilità, inerzia chimica, buone qualità meccaniche e leggerezza di questo materiale sono tanto note da non dover ulteriormente insistere nel descriverle.

³⁾ Le resine usate nel consolidamento provvisorio sono acriliche o cellulose, ma possono essere impiegate tutte quelle dotate di buon potere adesivo, facili da sciogliere in solventi che non agiscano sulle resine epossidiche usate nel consolidamento finale.