

DI ALCUNI METODI ELETTROLITICI ATTI AD ELIMINARE LE PATINE SU OGGETTI METALLICI DI INTERESSI ARCHEOLOGICO

Nel corso di sistematiche ricerche metallografiche, iniziate da tempo nei laboratori dell'Istituto Sperimentale dei Metalli Leggeri, allo scopo di studiare su basi scientifiche i vari processi metallurgici e tecnologici seguiti nell'antichità per la produzione di manufatti metallici, ed in particolar modo di armi, in quanto esse erano certamente prodotte con la tecnica più raffinata, abbiamo avuto occasione di sperimentare alcuni metodi consigliati da vari autori, per l'eliminazione delle patine prodotte dall'azione plurimillenaria degli agenti naturali.

I pezzi sui quali sono state eseguite le prove ben si prestavano ad un tal genere di esperienze, in quanto non presentando un concreto interesse archeologico diretto, ed essendo già destinati ad essere sacrificati ai distruttivi esami chimici e metallografici, ci toglievano ogni preoccupazione sulla buona riuscita delle prove. Infatti, un trattamento errato può talvolta portare alla completa distruzione del pezzo.

I risultati da noi ottenuti sono stati soddisfacenti, per cui riteniamo di qualche interesse esporre brevemente i vari metodi che abbiamo sperimentato.

Descrizione dei campioni

I campioni su cui sono state eseguite le varie prove, tutti di origine etrusca, erano i seguenti:

1. moneta etrusca, di bronzo, non meglio identificata;
2. fibula a foglia, di bronzo, ritrovata a Vetulonia in una tomba dell'VIII - VII secolo a. C.
3. fibula a nastro, di bronzo, ritrovata a Tarquinia in una tomba dell'VIII - VII secolo a. C.

4. frammento di situla di bronzo etrusca non meglio identificata;

5. frammento di specchio bronzeo, ritrovato a Tarquinia, in una tomba del III secolo a. C.



Fig. 1: Moneta etrusca in bronzo, prima e dopo il trattamento elettrolitico, secondo il metodo Fink - Ingr. X 1 (lastra n. 15653 e n. 15675).



Fig. 2: Radiografia della moneta eseguita prima del trattamento elettrolitico (pellicola n. 799).

6. coltello di ferro, ritrovato a Bolsena, in una tomba del IV secolo a. C.

7. punta di lancia, di ferro, ritrovata a Montefiascone, in una tomba del IV secolo a. C.

I vari campioni erano molto deteriorati, specie quelli di ferro, i quali a un grossolano esame sembravano privi di ogni traccia di metallo.

Una descrizione particolareggiata delle varie patine incrostanti

i campioni sarà trattata in apposito altro lavoro, nel quale esporremo i risultati di accurati studi analitici, metallografici e roentgenogra-

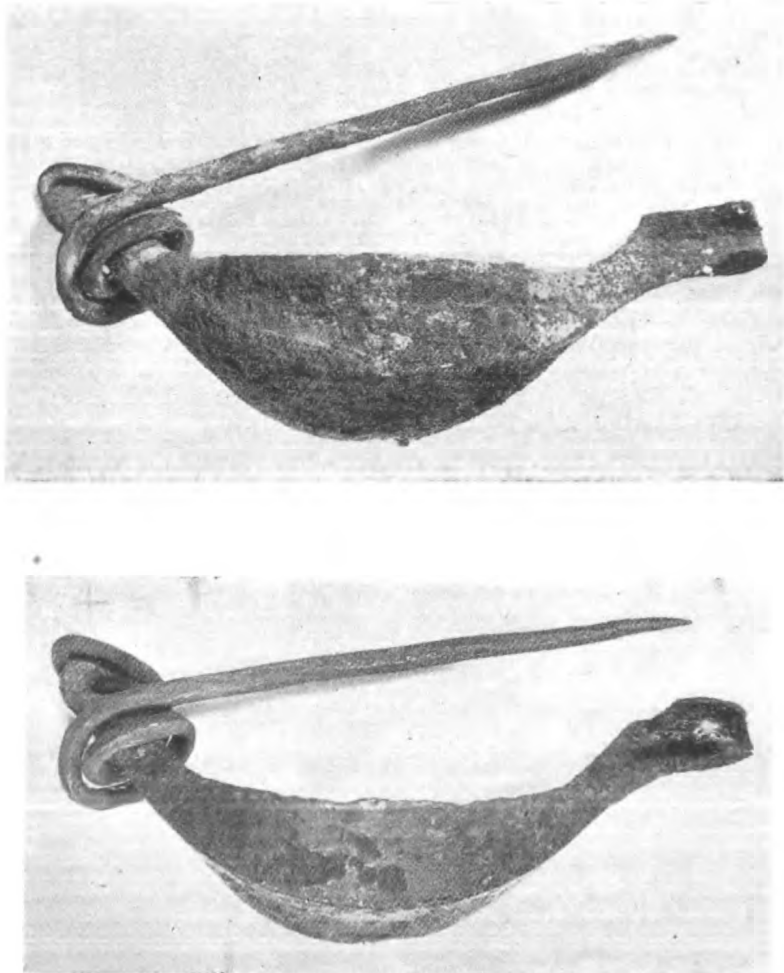


Fig. 3: Fibula a foglia, in bronzo, ritrovata a Vetulonia in una tomba dell'VIII-VII secolo a. C.

a) allo stato di ritrovamento

b) dopo trattamento elettrolitico secondo il metodo Fink

Ingr. X 1 (lastre n. 15674 e n. 15738).

fici eseguiti su vari tipi di patine. Si può comunque anticipare l'osservazione fatta, che ad ogni tipo di patina corrisponde una peculiare forma di corrosione.

In questa sede ci limiteremo solo a descrivere l'aspetto macroscopico delle superfici dei vari campioni esaminati.

I campioni n. 1, 2, 3, 4 erano ricoperti da incrostazioni, formate essenzialmente da terriccio e sali di rame, principalmente malachite $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ e azzurrite $2 \text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$. I campioni si presentavano di color verde chiaro. Questo tipo di patina è generalmente accompagnata da corrosione crateriforme.

Il campione n. 5, oltre a presentare la patina descritta per i precedenti, presentava anche numerose protuberanze, di color rosso bruno, formate da cuprite Cu_2O e atacamite $\text{CuCl}_2 \cdot 3 \text{Cu}(\text{OH})_2$. Questa patina (chiamata patina maligna) può produrre una particolare forma di corrosione intercritallina, ed è perciò da considerarsi fra le più pericolosamente distruttive.

I campioni di ferro, come è illustrato dalla fig. 6 si presentavano, più che ricoperti, facenti corpo con una massa nera squamosa di ossido di ferro, frammisto a terriccio ed altre sostanze del suolo.

Generalità

I metodi descritti dai vari autori, e da noi esaminati, sono tutti basati sul processo elettrochimico di trattamento catodico dell'oggetto, in una soluzione di NaOH .

Si realizza in tal modo la riduzione dei vari sali ed ossidi di rame a rame elementare; la patina viene per ciò ad essere privata dei suoi principali elementi cementanti, per cui si verifica la sua disgregazione.

Nel caso in cui si abbia la formazione di zone formate da cuprite ed atacamite finemente commiste (come ad es. si sono riscontrate su alcuni specchi da noi esaminati) le incrostazioni vengono eliminate solo con un trattamento molto prolungato.

Insieme ai sali di rame si riscontrano sostanze calcaree o silicee e sostanze organiche mineralizzate, a seconda della natura del suolo ove l'oggetto si è trovato.

Descrizione dell'apparecchiatura

L'apparecchiatura necessaria per l'esecuzione dei vari processi non è molto complicata nè costosa (fig. 10).

Essa si compone essenzialmente di un generatore di corrente continua, che può essere anche sostituito da un raddrizzatore ad

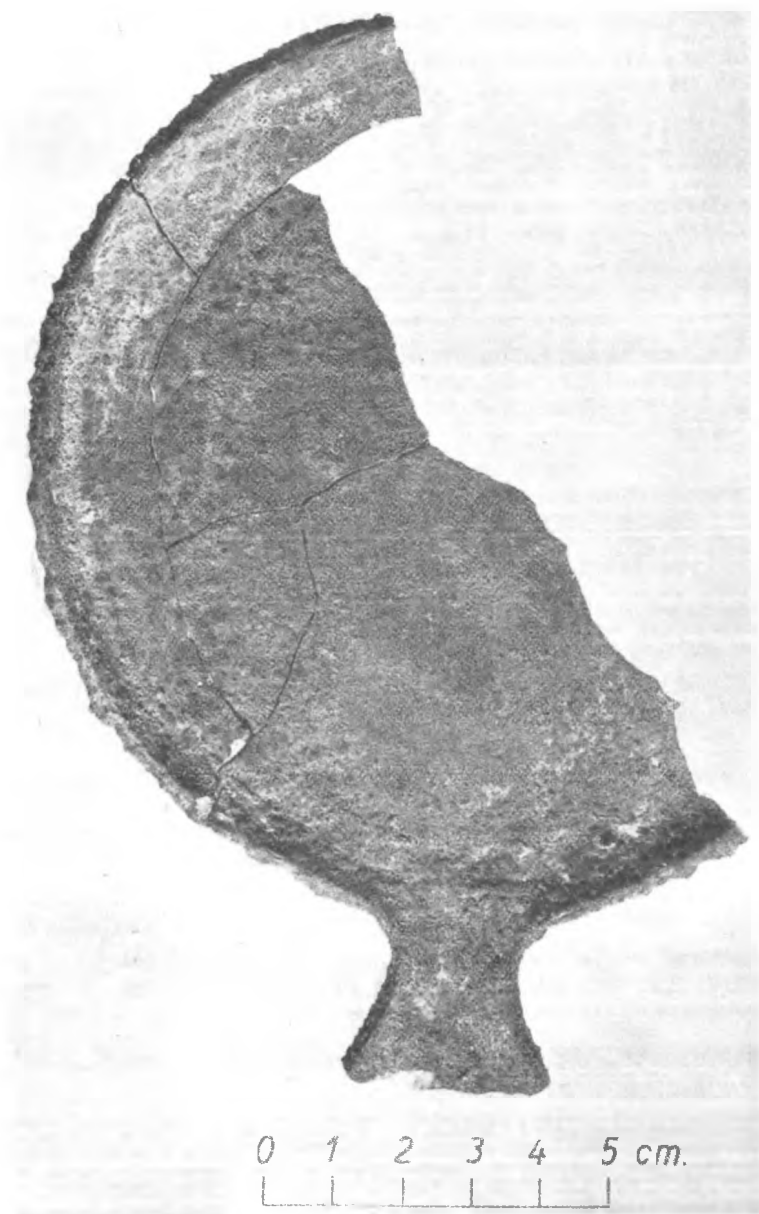


Fig. 4: Frammenti di specchio etrusco in bronzo del III secolo a.C.,
allo stato di ritrovamento (lastra n. 15040).

ossido di selenio (1) o di altro tipo; uno o più reostati per regolare l'intensità della corrente e di una cella elettrolitica. Gli strumenti di misura sono costituiti da un voltmetro per misurare la tensione esistente agli elettrodi e da un amperometro, per la misura dell'intensità della corrente che passa nel circuito.

Nella cella, come catodo, viene appeso l'oggetto da trattare. L'anodo è di ferro, di forma opportuna a seconda dell'oggetto. Si possono usare due anodi rettangolari, formati da lastre di ferro con l'oggetto appeso nel mezzo, oppure un'unica lastra, sempre di ferro, piegata ad U o a cilindro. Per anodo può anche essere usato vantaggiosamente una vaschetta di ferro, eliminando così l'uso delle fragili vasche di vetro.

Composizione dell'elettrolita

Nel metodo descritto dal Prof. Colin G. Fink dell'Università di Columbia, ed in uso presso il Field Museum of Nat. History di Chicago (2), viene consigliato l'uso di una soluzione di NaOH al 2% e una densità di corrente di 0,8 A per dm². L'Autore consiglia di sospendere il trattamento quando al catodo si ha sviluppo di idrogeno. La durata del trattamento è molto variabile, e può andare da poche ore ad alcune decine di giorni.

Un altro metodo, in uso presso lo Schweizerisches Landes Museum di Zurigo (1) è del tutto analogo al precedente, tranne che in esso viene impiegata una soluzione di NaOH molto più concentrata (15% NaOH). Questo bagno viene soprattutto consigliato per asportare le incrostazioni dagli oggetti di ferro. L'autore non descrive con esattezza le condizioni da seguire e non indica la densità di corrente impiegata.

A. France - Lanord (3) consiglia, per l'eliminazione dei cloruri, i quali sarebbero anche secondo il Berthelot (4) la causa della formazione così detta della « patina maligna », di eseguire l'elettrolisi dell'oggetto, in acqua distillata, usando un anodo di platino. All'inizio si avrà una debolissima intensità di corrente che, però, andrà pian piano crescendo, fino a stabilizzarsi. A questo punto, si deve sostituire l'elettrolita con uguale volume d'acqua distillata, e determinarne quantitativamente il contenuto in cloruri presenti nel liquido. Questa operazione va ripetuta fino alla completa eliminazione dei cloruri.

Prove effettuate

Il metodo Fink è stato da noi sperimentato sui campioni n. 1, 2, 5, ottenendo i risultati illustrati dalle figg. 1-2-4-5.

Il campione n. 1 (una moneta) era stato preventivamente sottoposto ad un esame radiografico (fig. 2) per accertare se entro l'ammasso terroso si trovasse ancora del metallo, con risultato positivo.



Fig. 5: Frammento di specchio (fig. 4) dopo trattamento elettrolitico secondo il metodo Fink - Ingr. X 2 (lastra n. 15108).

Per il restauro degli oggetti in ferro è stata impiegata una soluzione di NaOH al 5%, e si sono ottenuti dei buoni risultati come è illustrato dalle figg. 6-7. È però da tener presente che questi metodi servono esclusivamente per eliminare le incrostazioni e le patine, e non possono in alcun modo rigenerare le parti asportate dalla corrosione.

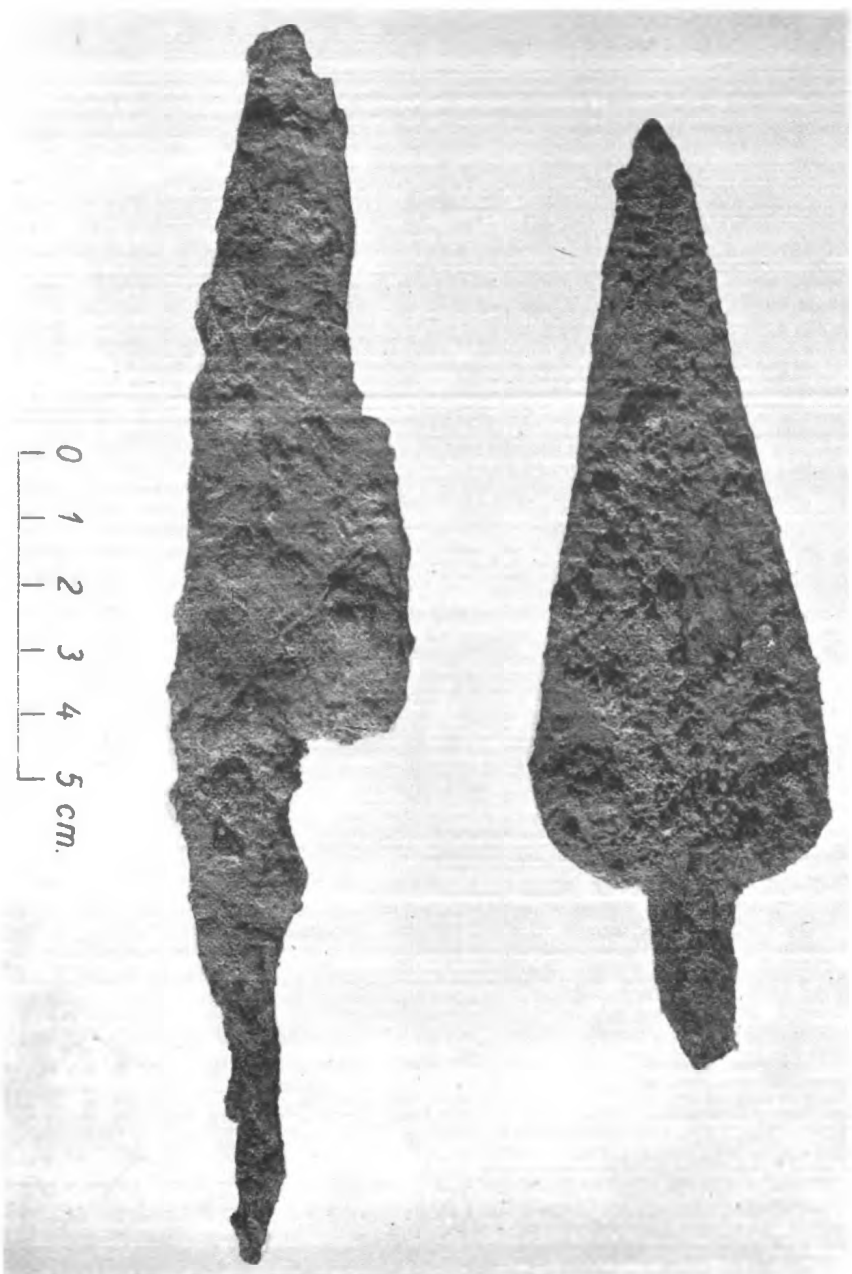


Fig. 6: Punta di lancia e coltello in ferro, ritrovati in tombe etrusche del IV-III secolo a. C., allo stato di ritrovamento (lastra n. 16214).

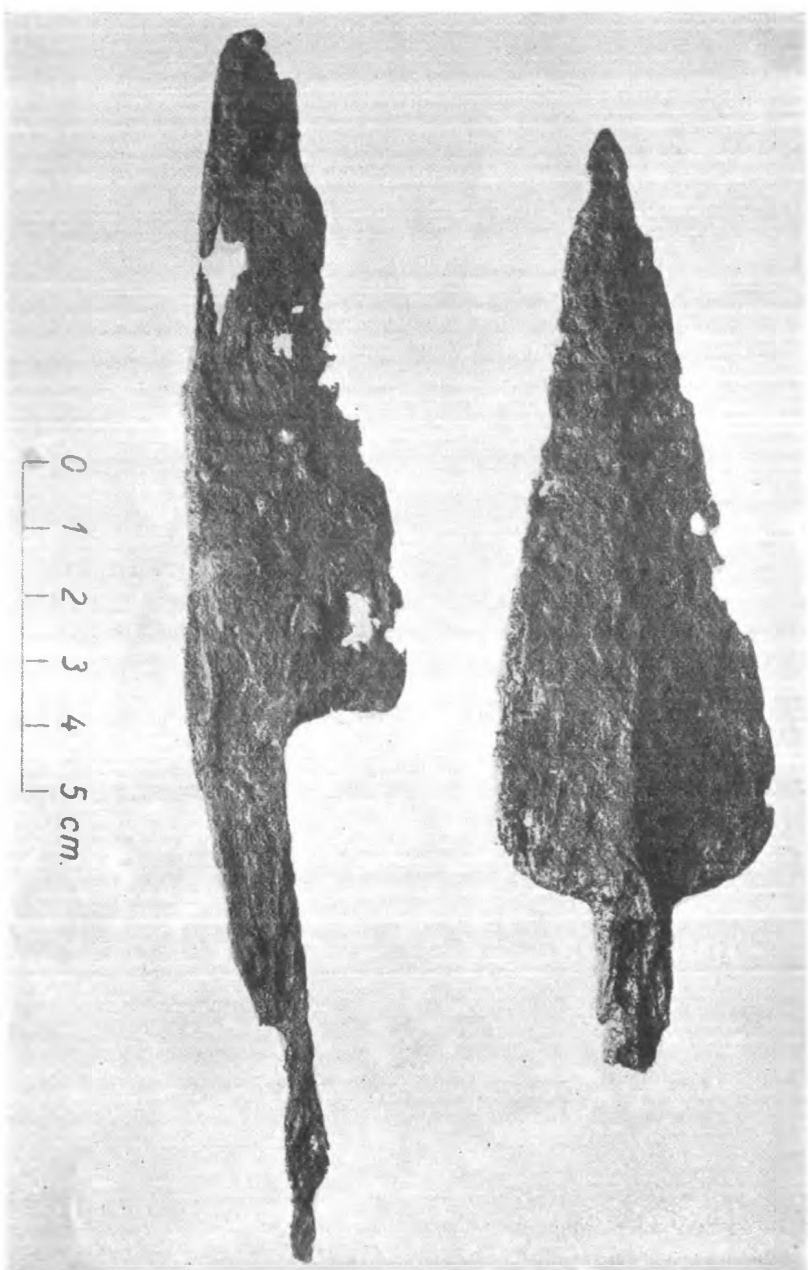


Fig. 7: Punta di lancia e coltello in ferro, ritrovati in tombe etrusche del IV-III secolo a. C., dopo trattamento elettrolitico secondo il metodo Fink (lastra n. 16294).

Alcuni oggetti possono essere fratturati dalla corrosione, ma le loro parti sono tenute insieme dalla patina, per cui un oggetto, dopo trattamento, può apparire diviso in più parti o mancante di qualche pezzo. Così per esempio la punta di lancia di ferro (campione n. 7) mostra la sua forma originaria meglio prima che dopo il trattamento. Bisogna anche considerare che nei nostri studi non ci siamo preoccupati dell'aspetto del pezzo dopo trattamento, ma solo di determinare se i metodi descritti erano atti ad eliminare le incrostazioni.

Buoni risultati sono stati ottenuti dal nostro laboratorio operando nelle seguenti condizioni:

- cella elettrolitica: costituita da una vaschetta di ferro funzionante da anodo;
- elettrolita: soluzione 5% NaOH a temperatura ambiente;
- corrente: fornita da una dinamo, la quale può fornire fino a 10 V di tensione ed una intensità massima di 20 A; l'intensità della corrente era regolata da due reostati in serie.

Descriviamo l'andamento dell'elettrolisi durante il trattamento di una fibula di bronzo (campione n. 4, fig. 8) la quale era ricoperta da un tenacissimo strato di patina, formato in prevalenza da malachite. La patina nascondeva completamente eventuali decorazioni esistenti sulla sua superficie.

La fibula, funzionante da catodo, è stata agganciata tramite una comune pinzetta a testa di coccodrillo, ed immersa nella soluzione (tranne la parte afferrata dalla pinzetta, per impedire che si avesse il passaggio della corrente attraverso la pinza).

Ai due elettrodi è stata applicata una tensione di 3 V. La superficie approssimata della fibula era di circa 0,1 dm².

Durante le prime due ore l'amperometro ha registrato solo una trascurabilissima intensità di corrente, la quale però ha cominciato lentamente ad aumentare fino a raggiungere 0,35 A dopo 3 ore. La tensione è diminuita pertanto a 2 V.

A questo punto, la patina ha cominciato a disgregarsi ed in alcuni punti si è iniziato lo svolgimento di idrogeno. Agendo sul reostato si è ridotta l'intensità di corrente fino a 0,15 A arrestando così quasi del tutto lo sviluppo dell'idrogeno.

Dopo 7 ore, l'elettrolisi poteva considerarsi terminata. Il pezzo è stato accuratamente lavato con acqua corrente e con l'aiuto di uno spazzolino morbido. Dopo lavaggio è stato essiccato in stufa a 200°C per 4 ore allo scopo di eliminare oltre all'umidità anche l'idrogeno eventualmente adsorbito durante l'elettrolisi.

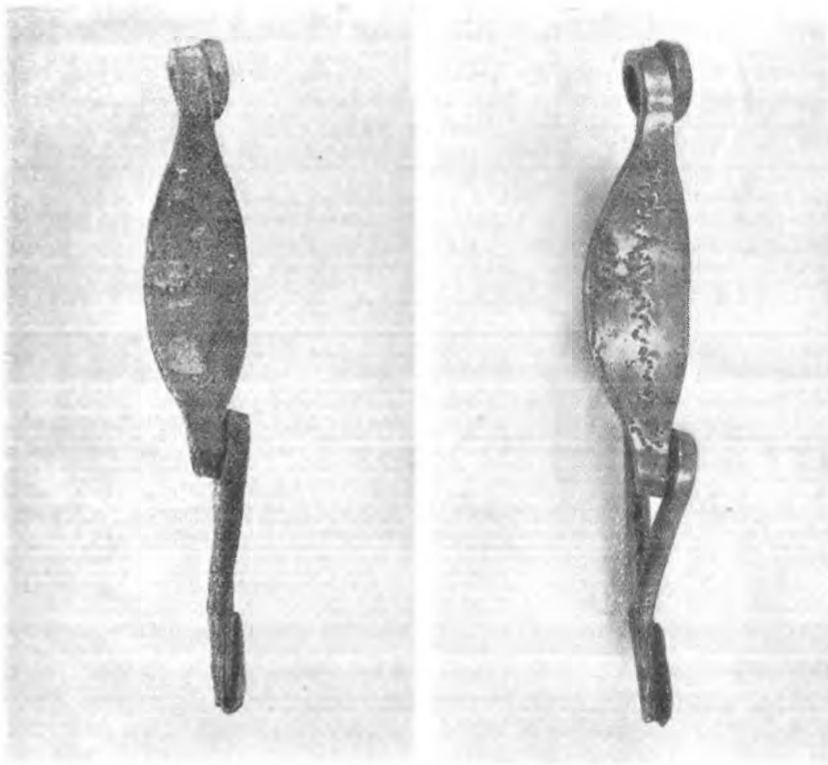


Fig. 8: Fibula a nastro, in bronzo, ritrovata a Tarquinia in una tomba dell'VIII-VII secolo a. C.,

a) allo stato di ritrovamento

b) dopo trattamento elettrolitico con soluzione 5% di NaOH

Ingr. X I (lastra n. 16266 e n. 16285).

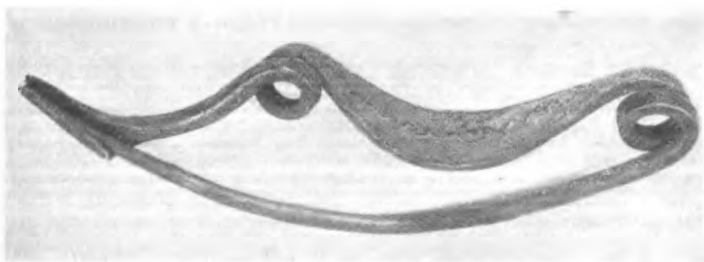


Fig. 9: Aspetto della fibula dopo restauro - Ingr. X I (lastra n. 16286).

Infine, il pezzo, per assicurarne la conservazione senza pericolo di successive alterazioni ad opera dell'umidità dell'ambiente, è stato immerso in una soluzione diluita di polimetilmetacrilato in benzolo, ottenendo così il ricoprimento con un sottilissimo velo trasparente ed impermeabile.

Secondo alcuni autori (3), infatti, un'atmosfera contenente più del 30% di umidità relativa, può essere sufficiente a produrre delle alterazioni su oggetti in bronzo. Poiché l'umidità normale di un ambiente è di circa il 50-70%, si rende necessario un isolamento dei

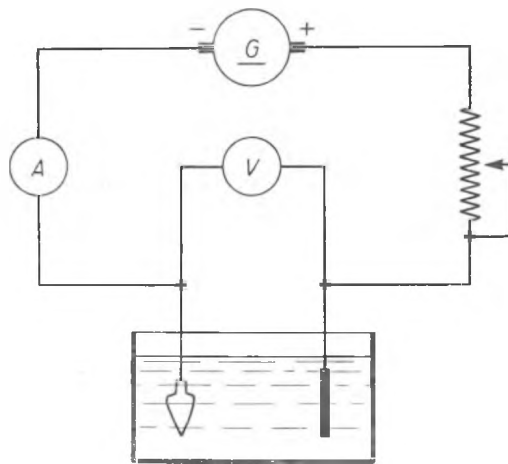


Fig. 10: Schema dell'apparato per i trattamenti elettrolitici
(lastra n. 16281)

pezzi dall'ambiente esterno per evitare il loro progressivo deterioramento.

L'aspetto della fibula in esame dopo trattamento è riprodotto dalle figg. 8-9.

Si nota una rudimentale decorazione geometrica ottenuta per bulinatura. Tale decorazione conferma che il pezzo è stato prodotto da un artefice della civiltà villanoviana. L'arte etrusca è stata divisa dagli storici in varie fasi e periodi (5), il nostro pezzo si può senz'altro classificare come appartenente alla fase prima, o geometrica, del primo periodo (sec. VIII ed inizio del secolo VII); il che è in perfetto accordo con la datazione della tomba, in cui è stata

trovata la fibula, indicataci dalla Soprintendenza alle Antichità dell'Etruria.

Seguendo il metodo descritto, un oggetto metallico decorato, ma ricoperto da incrostazioni del tipo di quelle dei campioni n. 2, 3 e 4, può essere liberato dalle incrostazioni che lo deturpano, con il processo descritto, ottenendo ottimi risultati.

Un qualche risultato può essere anche ottenuto nel caso della presenza di patine del tipo del campione n. 5. Se i risultati dal punto di vista estetico sono poco soddisfacenti, in quanto le corrosioni saranno assai evidenti, tuttavia si ha l'eliminazione dei cloruri e si impedisce così il proseguire della corrosione.

È bene che questi trattamenti galvanici su oggetti di valore siano eseguiti solo da operatori che abbiano una buona conoscenza del processo; come abbiamo già accennato, un trattamento non appropriato può portare infatti allo sgretolamento completo del pezzo.

Conclusioni

Sono stati descritti alcuni processi elettrolitici atti a rimuovere le incrostazioni dagli oggetti metallici di provenienza archeologica.

Sono state descritte ed illustrate le prove eseguite, presso il nostro Istituto, su campioni di bronzo e di ferro.

CARLO PANSERI
MASSIMO LEONI

BIBLIOGRAFIA

- (1) H. SCHNEIRER, G. EWERST, *Metallkonservierung am Schweizerischen Landesmuseum*, « Neue Zürcher Zeitung » (48), 3 (18-2-1954).
- (2) H. W. NICHOLS, *Restoration of ancient bronzes and cure of Malignant patina*, « Field Museum of Nat. History » (Chicago), Museum Tech. Series n. 3, 1-50 (1930).
- (3) A. FRANCE-LANORD, *Les Techniques métallurgiques appliquées à l'archéologie*, « Revue de Metallurgie », XLIX, n. 6, pag. 419 (1952).
- (4) M. BERTHELOT, *Sur quelques nouveaux objets de cuivre provenant de l'ancien Egypte*, « C. R. Acad. Sci. », 764-768 (1894).
- (5) PERICLE DUCATI, *Etruria Antica*, II, pag. 56; Ed. Paravia (1927).
- (6) RUTHEFORD J. GETTENS, *La corrosion recidivante des objets anciens en bronze et en cuivre*, « Mouseion », vol. XXXV.
- (7) R. J. GETTENS, *Mineralization, Electrolytic Treatment and Radiographic Examination of Copper and Bronze Objects from Nuzi*, « Tech. Studies Field Fine Arts », 1, 119-42 (1933).