

*L'ELETTROCHIMICA AL SERVIZIO DELLA CONSERVAZIONE: L'APPLICAZIONE SUL
MONUMENTO A BARTOLOMEO COLLEONI DEL VERROCCHIO*

Paola Letardi

CNR-Istituto di Scienze Marine - Sezione di Genova

L'uso delle tecniche elettrochimiche nel campo della conservazione dei metalli presenta negli ultimi tempi un incremento significativo. In particolare, nell'ambito della conservazione del patrimonio monumentale in bronzo, si assiste a un crescente ricorso alle tecniche elettrochimiche per caratterizzare la corrodibilità della superficie del monumento, l'evoluzione con l'invecchiamento o per valutare l'efficacia dei trattamenti di pulitura o protezione.

In termini molto generici, possiamo dire che il processo di corrosione di un materiale metallico implica il passaggio di elettroni tra il metallo e l'ambiente circostante, il che dà luogo ad una corrente elettrica. Il processo si sviluppa attraverso reazioni di ossidoriduzione all'interfaccia tra il metallo e l'ambiente circostante, dovute alla presenza di ioni all'interfaccia e alla loro possibilità di raggiungere il metallo trasportati da un elettrolita - in genere acqua, in varie forme; il metallo si ossida liberando elettroni, che vanno ad alimentare la riduzione di altre speci (es. O_2). Lo strato di prodotti che si forma sulla superficie del metallo può fornire un ostacolo all'ulteriore passaggio di ioni e all'avanzare del processo di corrosione. L'applicazione, con un'opportuna configurazione, di una differenza di potenziale e la misura della corrente elettrica che ne consegue permette di valutare la minore o maggiore facilità del sistema in esame di sviluppare processi di corrosione [1].

La Spettroscopia d'Impedenza Elettrochimica consiste nel misurare il rapporto tra la variazione di potenziale V (di pochi millivolt) attorno al potenziale di libera corrosione E_{oc} e la variazione di corrente I corrispondente, dove $V=V_0\sin(\omega t)$ e $I=I_0\sin(\omega t+\phi)$ variano al variare della frequenza e lo sfasamento ϕ tra potenziale e corrente è caratteristico dei processi elettrochimici che si svolgono all'interfaccia metallo/elettrolita. La scansione nella frequenza $\nu=\omega/2\pi$, tipicamente entro il range 1mHz - 100KHz, permette di ottenere informazioni relative alle diverse cinetiche di reazione presenti in un processo elettrochimico [2, 2, 3, 3-5, 5]. Uno dei campi dove la tecnica ha trovato una larghissima applicazione è quello dei rivestimenti protettivi [6, 7, 7, 8], che per altro è di estremo interesse anche per la conservazione dei bronzi all'aperto.

Senza entrare troppo nel dettaglio della tecnica [1], in modo qualitativo possiamo affermare che tanto minore è l'impedenza, tanto maggiore è la facilità di far fluire una corrente, e pertanto risulterà facilitato il progredire dei processi di corrosione; grossolanamente, il valore del modulo dell'impedenza a bassa frequenza può essere utilizzato come indice della velocità di corrosione [9, 10]. La crescente diffusione di questa tecnica in tempi relativamente recenti è stata determinata dall'enorme sviluppo dell'elettronica e dell'uso dei Personal Computer, che hanno permesso di automatizzare e rendere più semplice l'acquisizione e l'analisi dei dati.

La tecnica EIS ha cominciato a diffondersi nel campo della conservazione dei metalli una decina di anni fa, con diverse applicazioni in laboratorio (vedi ref [1]). Nell'ambito del Progetto Finalizzato Beni Culturali, è stata sviluppata una metodologia ad hoc per poter sperimentare questa tecnica sui monumenti [11, 12, 12, 13, 13], poiché quella standard da laboratorio non era direttamente applicabile. E' stata realizzata una sonda compatta che viene messa in contatto con la zona da misurare attraverso un panno inumidito, e chiudendo il circuito con una piccola zona spatinata del monumento. I dettagli del comportamento della sonda e dell'effetto dei diversi fattori sperimentali sono stati analizzati estensivamente, in modo da facilitare il trasferimento dal laboratorio alla pratica della conservazione .

Lo sviluppo di una metodica appositamente studiata per l'acquisizione di misure EIS su manufatti metallici di interesse storico artistico, ha permesso di intraprendere uno studio analitico sull'efficacia protettiva di alcuni prodotti largamente impiegati nel campo del restauro [14-16]. Le misure di Impedenza Elettrochimica sono state effettuate con strumentazione trasportabile Gamry (FemtoStat con software di acquisizione

Framework/EIS300 V3.11), la “sonda a contatto” messa a punto presso il nostro laboratorio, con un’area di misura di 1.767 cm², e utilizzando come elettrolita acqua minerale con conducibilità 318μS/cm².

Dopo le misure effettuate sul Monumento ai Mille (Genova) [16] e nel corso del restauro sul Cristo degli Abissi di G.Galletti [17], recentemente sono state effettuate misure sul *Monumento a Bartolomeo Colleoni*, a Venezia. Nel corso delle operazioni preliminari al restauro, sono state individuate cinque aree (numerate da 1 a 5), caratterizzate ciascuna da una specifica tipologia di patina con una buona estensione abbastanza omogenea. Per ciascuna area sono stati delimitati tre tasselli (di dimensione 5x5 cm): uno è stato lasciato tal quale (A), uno è stato lavato (B), uno è stato lavato e protetto (C) con un doppio strato Incralac+R21 dal restauratore G.Morigi. Utilizzando il valore del modulo dell’impedenza a bassa frequenza come parametro, si può indicare come ordine di “protezione” tra le 5 aree tal quale analizzate $A5 > A3 > A2 > A4 > A1$; per le aree lavate si ottiene $B5 > (B3 \approx B2) > (B4 \approx B1)$, mentre per quelle protette si ha $C3 > C4 > (C2 \approx C1 \approx C5)$. Sui tasselli B è stata seguita l’evoluzione dello spettro EIS al crescere del tempo di contatto con la sonda (misure a 0.5, 1.5, 11 h). L’analisi dei dati è ancora in corso: qualitativamente si possono individuare tre processi: uno ad alta frequenza, che potrebbe essere tentativamente assegnato alla porosità della patina; uno a frequenze intermedie, di tipo RC; uno a bassa frequenza, possibilmente di tipo diffusivo.

La crescente diffusione delle tecniche elettrochimiche nel campo dei beni culturali metallici, e nello specifico dei bronzi all’aperto, testimonia le potenzialità di queste tecniche nella caratterizzazione e monitoraggio dei processi corrosivi e delle strategie adottate per ridurne gli effetti.

Vale la pena di sottolineare che nel caso di misure eseguite direttamente su monumenti, a differenza di quanto accade nelle esperienze di laboratorio, c’è una ridotta possibilità di controllo dei vari parametri sperimentali, il che richiede di valutare attentamente il valore di una singola misura su un’area selezionata e implica la necessità di ripetere le misure e analizzarle statisticamente.

Riferimenti Bibliografici

1. Letardi P., Misure elettrochimiche per la caratterizzazione e il monitoraggio del potere protettivo di patine e rivestimenti: la tecnica EIS, in: Letardi P., Trentin I., Cutugno G. (Eds.), *Monumenti in bronzo all’aperto. Esperienze di conservazione a confronto*, Nardini, Firenze, 2004, pp. 119-126.
2. Bonora PL, Deflorian F, Fedrizzi L. Electrochemical Impedance Spectroscopy as a tool for investigating underpaint corrosion. *Electrochim Acta* 41(7/8), 1996, 1073-82.
3. Gabrielli C, Keddam M. Contribution of Electrochemical Impedance Spectroscopy to the investigation of the electrochemical kinetics. *Electrochim Acta* 41(7/8), 1996, 957-65.
4. Gabrielli C., Identification of Electrochemical Processes by Frequency Response Analysis, [Technical Report Numer 004/83]. 1998. <http://accessimpedance.iusi.bas.bg/vlab2/e-school/tech04.pdf>, Solartron Instr.Group.
5. Mansfeld F. Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) as a new tool for investigating methods of corrosion protection. *Electrochim Acta* 35, 1990, 1533-44.
6. Kending M, Scully J. Basic Aspects of electrochemical impedance application for the life prediction of organic coatings on metals. *Corrosion* 46(1), 1990, 22-9.
7. Rammelt U., Reinhard G., Application of electrochemical impedance spectroscopy (EIS) for characterizing the corrosion-protective performance of organic coatings on metals, *Progress in Organic Coatings* 21 (1992) 205-226.
8. vanWesting EPM, Ferrari GM, deWit JHW. The determination of coating performance with impedance measurements - IV. Protective mechanism of anticorrosion pigments. *Corrosion Science* 36 (1994), 1323-46.
9. Amirudin A., Thierry D., Application of electrochemical impedance spectroscopy to study the degradation of polymer-coated metals, *Progress in Organic Coatings* 26 (1995), 1-28.
10. Grandle J.A., Taylor S.R., Electrochemical Impedance Spectroscopy of Coated Aluminum Beverage Containers: Part1 - Determination of an Optimal Parameter for Large Sample Evaluation, *Corrosion* 50 (1994), 792-803.
11. Letardi P., Beccaria A.M., Marabelli M., D’Ercoli G., Developments of Electrochemical Impedance Spectroscopy as a Tool for Outdoors Bronze Corrosion Characterization, in: Guarino A.(Ed.), *Proceedings of 2nd International Congress on Science and Technology for the Safeguard of Cultural Heritage in the Mediterranean Basin*, 05-09 July 1999, Elsevier, Paris (France), 2000, pp. 407-411.
12. Letardi P., Electrochemical impedance measurements in the conservation of metals, in: Creagh D.C., Bradley D.A. (Eds.), *Radiation in Art and Archeometry*, Elsevier, Amsterdam, 2000, pp. 15-39.
13. Letardi P., Outdoor bronze protective coatings: characterisation by a new contact-probe Electrochemical Impedance measurements technique, in: *Libreria Progetto di Padova(Ed.)*, *Proceedings of La Scienza dell’Arte*, 26febbraio-1marzo2001, Bressanone, 2002, pp. 173-178.
14. Letardi P., Marabelli M., D’Ercoli G., Guida G., Comparative study of Protective Coating Systems for OUTDOOR bronze Sculpture, in: *CNR(Ed.)*, *Proceedings of 3rd International Congress on Science and Technology for the Safeguard of Cultural Heritage in the Mediterranean Basin*, 9-14 July 2001, Alcalá (Spain), 2002, pp. 272-275.

15. Letardi P., Cozzolino D., Contact-Probe EIS Characterisation of Protective Coating Systems for OUTDOOR Bronze Sculpture: Atmospheric Weathering Behaviour in Marine Environment, in: International Corrosion Council(Ed.), Proceedings of 15th International Corrosion Congress, Frontiers in Corrosion Science and Technology, Granada (Spain), 2002, paper n.538
16. Letardi P., Laboratory and field test on patinas and protective coating systems for outdoor bronze monuments, in: Ashton J., Hallam D.(Eds.), Proceedings of Metal2004, -, National Museum of Australia, Canberra, 2004, pp. 379-387.
17. Letardi P., Caratterizzazione dei processi di degrado sulla statua raffigurante Cristo degli Abissi di G.Galletti: misure di spessore e d'Impedenza Elettrochimica, in: Simonetti F. (Ed.), Il Cristo degli abissi - 50 anni di storia, Tormena, Genova, 2004, pp. 109-113.



Figura 1



Figura 2

Figura 1: Particolare della misura EIS su zona test protettivo sulla groppa del Cavallo del monumento a Bartolomeo Colleoni del Verrocchio; è visibile al centro la sonda di misura, con i cavi che collegano alla strumentazione (Venezia, cantiere di restauro)

Figura 2: Misura EIS (Electrochemical Impedance Spectroscopy) su zona test protettivo sul collo del Cavallo del monumento a Bartolomeo Colleoni del Verrocchio (Venezia, cantiere di restauro)

Paola Letardi
paola.letardi@ismar.cnr.it

CNR – Istituto di Scienze Marine (ISMAR)
<http://www.ismar.cnr.it>