

Protettivi tradizionali e innovativi per bronzi storico-artistici all'aperto: caratterizzazione dell'efficacia in ambiente marino

P. Letardi, B. Salvadori

La scelta di protettivi per i bronzi storico-artistici esposti all'aperto più efficaci è una questione aperta, con diverse sfide metodologiche. In occasione del restauro del Sacrario di Redipuglia è stato sviluppato un progetto per affiancare la scelta del protettivo da applicare, basato sulla caratterizzazione con tecniche portatili non distruttive su alcune delle lastre del Sacrario e di coupon con la stessa lega nelle diverse fasi di trattamento della superficie (sabbatura, patinatura artificiale, protezione con tre prodotti diversi). I coupon sono poi stati esposti ad invecchiamento naturale in ambiente marino per 18 mesi, ed è stata effettuata una campagna di misure presso il Sacrario nelle fasi finali del restauro. L'esame dell'andamento nel corso del tempo delle misure di colore, di Spettroscopia d'Impedenza Elettrochimica, FTIR sui coupon permettono di discutere le prestazioni dei protettivi da un punto di vista corrosivistico, chimico ed estetico, ed evidenziano andamenti diversi per quel che riguarda l'andamento dell'efficacia nel corso dell'esposizione.

PAROLE CHIAVE: BRONZO, PROTETTIVI, MISURE NON DISTRUTTIVE, BENI CULTURALI

INTRODUZIONE

La variegata e complessa evoluzione delle superfici dei bronzi storico-artistici esposti all'aperto attraverso decine o centinaia di anni attraverso l'interazione con l'ambiente in cambiamento e l'evolversi delle pratiche conservative, abbinata alle specifiche prescrizioni oggi adottate nella conservazione di beni culturali, fa sì che l'esigenza di rivestimenti protettivi più efficaci - sotto diversi punti di vista - non abbia ancora trovato risposte soddisfacenti, con diverse sfide metodologiche da affrontare [1].

In occasione del centenario della I Guerra Mondiale, è stato intrapreso il restauro del Sacrario di Redipuglia (Fig. 1a), con la necessità di trattare oltre 6000 lastre in lega di rame della misura 55x150 cm - con i nomi dei soldati caduti - disposte sulle alzate dei dodici gradoni del Sacrario. Tali lastre presentavano una particolare situazione conservativa, caratterizzata tra l'altro dall'applicazione di diversi strati di vernice che nel tempo ne avevano alterato la finitura originale (Fig. 1b). L'intervento di restauro prevedeva una prima fase di sabbatura, per rimuovere gli strati di pitture variamente deteriorati e riportare la super-

Paola Letardi

CNR-IAS

Barbara Salvadori

CNR-ISPC

ficie al metallo vivo; una successiva fase di ri-patinatura a caldo con solfuro di ammonio, al fine di ripristinare il colore bruno originariamente impiegato; infine, l'applicazione di un protettivo. In collaborazione col settore restauro di Fonderia Battaglia, incaricato del lavoro, è stato avviato un progetto per affiancare la scelta del protettivo da applicare [2]. Al tempo stesso, la particolarità del restauro (superfici piane, necessità di sabbia e ri-patinare le lastre, grande estensione di superfici simili), ha permesso di affrontare in un contesto "semplificato" il confronto tra superfici di

un bene culturale da restaurare e set di campioni per test di protettivi. Il lavoro iniziale [3] ha avuto come obiettivo prioritario il confronto delle proprietà di superficie di una delle lastre del Sacratio con quelle di un set di campioni appositamente realizzati con la stessa composizione nella fase preliminare al restauro, e di fare alcune prime valutazioni su un protettivo a base di cera microcristallina appositamente messo a punto come alternativa al prodotto commerciale solitamente impiegato in restauri di superfici meno estese [2].

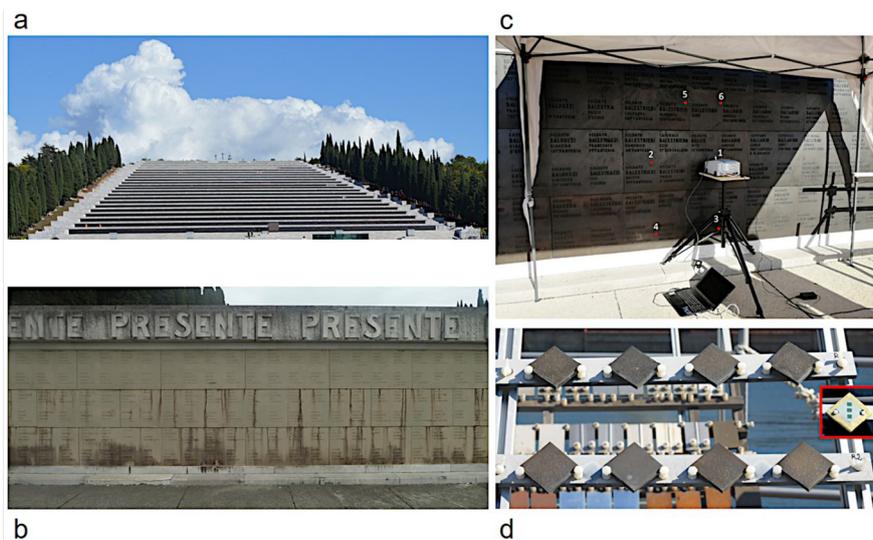


Fig.1 - Sacratio di Redipuglia (a), particolare di una delle alzate prima del restauro (b) e dopo il restauro (c) nel corso delle misure in campo, con indicati i punti di misura; parte dei campioni esposti (d) (l'insero mostra la maschera di misura utilizzata per il monitoraggio del colore) / Redipuglia Memorial (a); one of the steps before restoration (b) and after (c) with measurement points; partial view of exposed coupons (d) with the measurement frame in the insert

In questa memoria vengono presentati i risultati delle misure fatte presso il Sacratio nella fase finale del restauro (Fig. 1c) sulle lastre trattate con questo formulato e i primi dati della caratterizzazione dei campioni esposti ad invecchiamento naturale in ambiente marino per 18 mesi (Fig. 1d), trattati con questo formulato, la cera commerciale e un silano sviluppato nell'ambito del progetto B-Impact [4].

MATERIALI E METODI

I campioni utilizzati per la sperimentazione, di dimensione 5x5 cm, sono stati fusi dalla Fonderia Artistica Battaglia utilizzando una lega bronzea analoga a quella delle lastre del Sacratio di Redipuglia (rame 76%, zinco 11%, stagno 5%, piombo 2%, altro 6%, in peso). Analogamen-

te alla lavorazione pianificata per il restauro delle lastre, la superficie dei coupon è stata sottoposta a sabbatura (abrasivo Garnet 120 mesh a 1.5 atm), e poi patinata a caldo con una soluzione al 10% di solfuro di ammonio. L'applicazione dei tre protettivi considerati [2] è stata fatta a pennello dalla restauratrice: il Soter 202/LS (nel seguito CS), è una cera microcristallina largamente impiegata nel restauro dei bronzi (scelta come riferimento), ed è stata applicata a freddo a una mano e poi lucidata con un panno morbido dopo 48 ore; il CTS WH è un formulato, sempre a base di cera microcristallina, sviluppato come alternativa al Soter, ed è stato applicato a una (label C1) o due mani (label C2), e anche in questo caso lucidata con un panno morbido dopo 48 ore; il terzo protettivo considerato è il 3-mercaptopropyl trimethoxysilane (PropS-SH) svi-

luppato nell'ambito del progetto B-IMPAC [4] (label BI), gentilmente fornito dalla prof.ssa Monticelli e applicato secondo le istruzioni fornite.

Due campioni per ciascuno dei trattamenti con cere (CS, C1 e C2) e tre campioni col protettivo BI sono stati sottoposti ad invecchiamento naturale (Fig. 1d) in condizioni standard (inclinazione 45°, rivolti a sud) presso la Stazione Marina Sperimentale del CNR (GEMS) [5], dove vengono regolarmente monitorati i parametri meteo, la deposizione dei cloruri, pH e conducibilità delle acque piovane. Due campioni per ciascun protettivo sono stati conservati in laboratorio come riferimento. Nel corso dell'esposizione è stato monitorato il colore in situ a intervalli regolari. Dopo 6 e 12 mesi di esposizione i campioni sono stati portati in laboratorio, per una caratterizzazione più ampia dell'evoluzione delle proprietà di superficie. Dopo 18 mesi di esposizione effettiva, i coupon sono stati definitivamente portati in laboratorio, e conservati in cabinet chiusi a temperatura e umidità ambiente, e sono state nuovamente caratterizzate le diverse proprietà.

Per avere la possibilità di un confronto diretto con le stesse proprietà sulle lastre del Sacratio di Redipuglia, sono state utilizzate tecniche di misura non distruttive e strumentazione portatile. L'evoluzione delle proprietà chimico-fisiche e morfologiche di superficie attraverso le diverse fasi (superfici sabbiate, patinate, protette, esposte ad invecchiamento naturale) è stata monitorata con misure di colore, FT-IR, LPR-EIS, rugosità, [2], spessore e

microscopia (MDP). Su ciascun campione i punti di misura sono stati distribuiti secondo griglie ben definite (vedi Fig.1d), sia per avere un campionamento statisticamente significativo che per riposizionare la strumentazione nella stessa area nelle diverse fasi.

Per quanto riguarda le lastre del Sacratio, sono state inizialmente effettuate misure su una lastra portata nel laboratorio di restauro nella fase preliminare, caratterizzando la superficie sabbata, patinata e poi suddividendo la superficie in tre zone, ciascuna protetta con uno dei tre trattamenti C1, C2, CS per confrontare le prestazioni dei trattamenti a tempo 0. Nella fase finale del restauro, durato oltre un anno, è stato poi possibile svolgere misure sulle lastre trattate con C2 del primo gradone (a un anno dal riposizionamento). Anche in questo caso è stata adottata una griglia di punti di misura ben definita (vedi Fig.1c).

RISULTATI E DISCUSSIONE

Le misure iniziali di rugosità sulle superfici sabbiate hanno messo in evidenza un valore medio più alto sulla lastra ($5.8 \pm 0.4 \mu\text{m}$) rispetto ai campioni ($2.2 \pm 0.2 \mu\text{m}$), mentre i dati di colore non presentavano differenze percepibili ($\Delta E < 3$) e anche le differenze di velocità di corrosione non risultavano particolarmente significative ($|Z|_{\text{if}} = 29 \pm 7 \text{ K}\Omega\text{cm}^2$ per i campioni e $|Z|_{\text{if}} = 16 \pm 9 \text{ K}\Omega\text{cm}^2$ per la lastra).

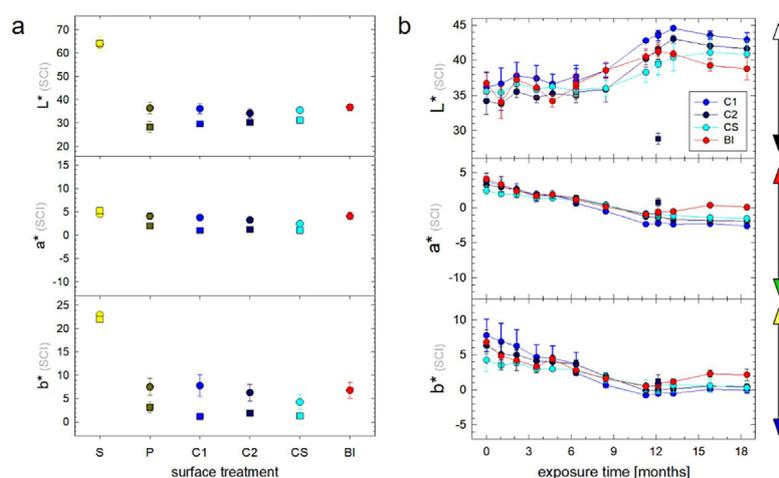


Fig.2 - Evoluzione del colore per i campioni (cerchi) e le lastre (quadrato) a) per le diverse finiture superficiali (S-sabbata; P-Patinata; C1, C2, CS, BI protetta con i diversi prodotti); b) in funzione del tempo di invecchiamento naturale / Color data for coupons (circle) and slates (square) according to a) different surface finishing (S-sandblasted; P-patinated, C1, C2, CS, BI coated with the corresponding treatment); b) weathering time.

La patinatura ovviamente modifica in modo rilevante il colore delle superfici (Fig.2a) che passano da una tonalità dorata a un bruno scuro, ma con un effetto diverso sui campioni – caratterizzati da valori significativamente maggiori di tutte le coordinate colorimetriche – rispetto alla lastra ($\Delta E = 9 \pm 6$); la patinatura comporta anche un aumento della velocità di corrosione, com'è comprensibile considerando che si tratta di un attacco acido che produce una patina non particolarmente compatta, un po' più marcato sulla lastra ($|Z|_{1f} = 2.9 \pm 0.5 \text{ K}\Omega\text{cm}^2$) rispetto ai campioni ($|Z|_{1f} = 5 \pm 1 \text{ K}\Omega\text{cm}^2$). L'applicazione dei protettivi

non comporta modifiche di colore rilevanti rispetto alla superficie patinata, a parte per il CS per il quale si osserva una diminuzione di b^* un po' più marcata (Fig.2a), mentre la velocità di corrosione diminuisce di uno o due ordini di grandezza, con un effetto più marcato sui campioni rispetto alla lastra (Fig.3a); in particolare C2 e BI risultano i trattamenti con effetto protettivo maggiore, anche se C2 ha dato luogo a un comportamento più disomogeneo, probabilmente legato a problemi di applicazione.

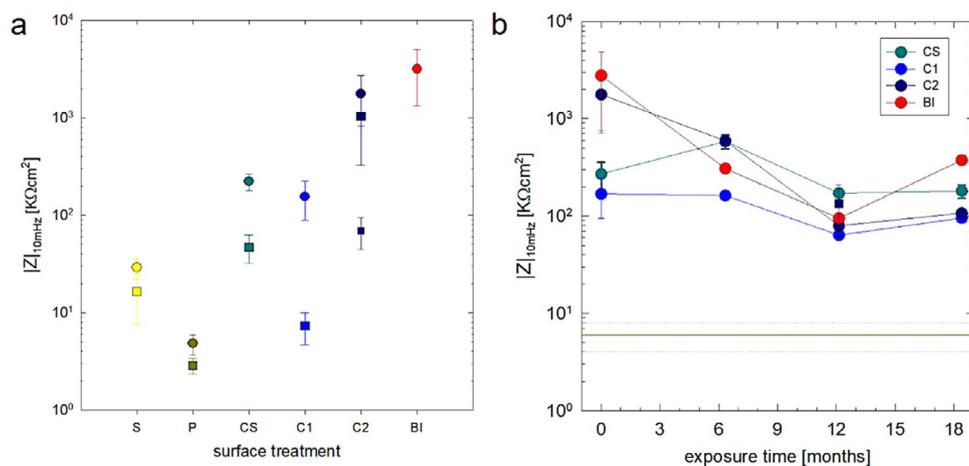


Fig.3 - Evoluzione del modulo dell'impedenza a bassa frequenza per i coupon (cerchi) e le lastre (quadrato) a) per le diverse finiture superficiali (S-sabbiata; P-Patinata; C1, C2, CS, BI protetta con i diversi prodotti); b) in funzione del tempo di invecchiamento naturale / Low frequency Impedance modulus data for coupons (circle) and slates (square) according to a) different surface finishing (S-sandblasted; P-patinated, C1, C2, CS, BI coated with the corresponding treatment); b) weathering time.

Nel corso dell'esposizione in ambiente marino, si può osservare una variazione di colore che diventa decisamente percepibile nell'arco di 6-12 mesi per tutti i protettivi (Fig.2b); dopo 18 mesi, i campioni trattati con C1 e C2 sono quelli con una variazione di colore più marcata, seguiti da CS mentre quelli trattati con BI mostrano la variazione minore, comunque percepibile. Da un punto di vista del potere protettivo (Fig.3b), si può osservare che dopo 18 mesi di esposizione tutti i campioni mantengono un valore di R_p di un ordine di grandezza maggiore rispetto a quanto misurato dopo la patinatura artificiale, con andamenti diversi nel tempo per i diversi protettivi applicati: quelli trattati con C2, inizialmente caratterizzati dai valori più alti sono soggetti a un calo più deciso che li porta in 18 mesi agli stessi valori di quelli con C1 (caratterizzati inizialmen-

te da un valore di un ordine di grandezza inferiore); quelli trattati con CS mostrano variazioni meno marcate nel corso dell'esposizione; da approfondire il comportamento di quelli trattati con BI che hanno un comportamento simile a C2 nel corso del primo anno, ma poi mostrano un valore maggiore a 18 mesi. L'andamento osservato con le misure elettrochimiche appare coerente con quello deducibile dai profili spettrali ottenuti con misure FTIR in riflessione prima e dopo 18 mesi di esposizione (Fig. 4a). Infatti, per quanto riguarda il nuovo formulato, la stesura di due mani (C2) aumenta la quantità di protettivo iniziale rispetto a quella con una sola mano (C1), ma l'invecchiamento sembra annullare le differenze, come mostrano le bande del $\delta_{\text{scissoring}} \text{ CH}$ ($1474, 1464 \text{ cm}^{-1}$) e del $\delta_{\text{rocking}} \text{ CH}$ ($733, 722 \text{ cm}^{-1}$) che risultano confrontabili dopo esposi-

zione. Per CS, invece, si rilevano minori variazioni. Per il BI si osserva un aumento dell'intensità delle bande V_{as} (-Si-O-Si) del polisilossano in seguito all'esposizione, forse riferibile a processi di formazione di network descritti in letteratura per questo tipo di protettivo [4]. Si rileva, inoltre, la formazione di una patina a base di cuprite (640 cm^{-1}) e atacamite (idrossicloruro di rame, $3445\text{-}3350\text{ cm}^{-1}$ e $1000\text{-}750\text{ cm}^{-1}$), le cui bande si osservano più intense sui coupon trattati con cera microcristallina (C1 e C2). La misura di spessore col metodo delle correnti indotte non è banale sui campioni trattati con le cere, in quanto si tratta di protettivi molto morbidi che tendono a restare segnati dalla sonda a contatto. Le misure sono state effettuate sui campioni conservati in laboratorio (con l'ausilio di uno

spessore noto tra campione e sonda per minimizzare il problema); per i campioni trattati con una sola mano del formulato a base di cera microcristallina (C1), i valori ottenuti (Tab. 1) indicano una maggiore variabilità rispetto all'applicazione a due mani (C2), per la quale si osservano spessori più omogenei. Per i campioni trattati con CS, lo spessore significativamente maggiore (doppio rispetto a C1 e C2) potrebbe essere alla base della miglior protezione osservata sui campioni esposti; il protettivo BI viceversa, offre una buona protezione con uno spessore molto ridotto.

Tab.1 - Valori medi dello spessore misurati sulle coppie di campioni trattati conservati in laboratorio – Average thickness values measured on the couples of treated coupon stored in the lab.

Protettivo_campione	Spessore [μm]
C1_6	2.1 ± 0.5
C1_42	0.6 ± 0.8
C2_13	2.2 ± 0.4
C2_23	1.7 ± 0.5
CS_19	4.4 ± 0.6
CS_55	4 ± 1
BI_17	0.7 ± 0.4
BI_51	1.2 ± 0.4

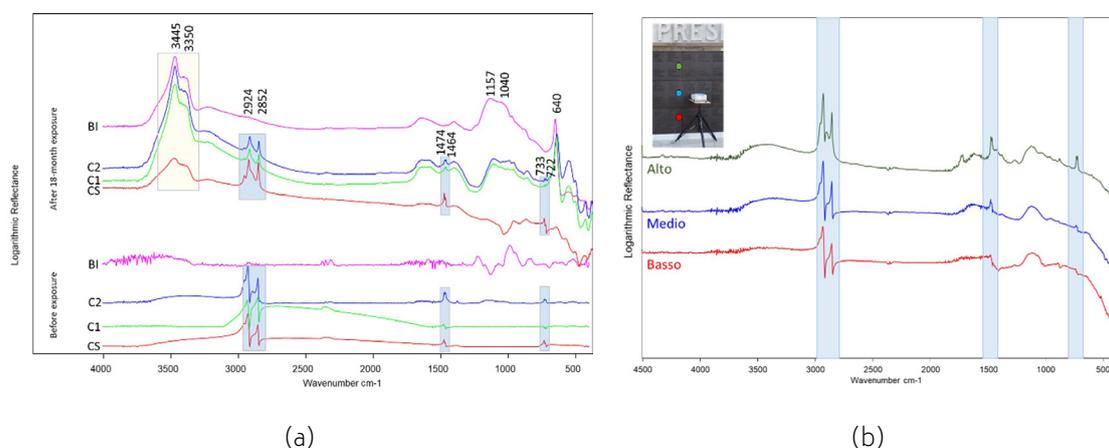


Fig.4 - Spettri FTIR ottenuti in modalità riflessione (a) su coupon trattati, prima e dopo 18 mesi di esposizione; (b) sulle lastre a tre diversi livelli di altezza. / Reflectance FTIR spectra obtained on (a) treated coupons, before and after 18-month exposure (b) on the slates at three different heights.

Le misure di colore sulle lastre del primo gradone, trattate con C2 tenendo conto delle osservazioni svolte nelle prime misure [2], effettuate a Redipuglia (Fig. 1c) a circa un anno di distanza dalla messa in opera hanno evidenziato una variazione cromatica sostanzialmente trascurabile (Fig. 3), a differenza di quanto osservato sui campioni esposti presso la GEMS; in buona misura questo può essere giustificato dalle condizioni di esposizione decisamente meno aggressive di Redipuglia rispetto all'ambiente marino-industriale. Ciò è in accordo con quanto rilevato dalle analisi FTIR (Fig. 4b). Queste mostrano una migliore permanenza della cera sulle lastre che sui provini, con differenze in base all'altezza. Infatti, l'intensità delle bande caratteristiche del protettivo, correlabile alla quantità, risulta diminuire progressivamente passando dalle zone più in alto, riparate dalle intemperie, a quelle più vicine al terreno ed esposte alla pioggia battente. Anche per quanto riguarda le misure elettrochimiche si può osservare, sulle lastre, una minore perdita di potere protettivo (Fig. 3), con una distribuzione più omogenea che può essere – almeno in parte – attribuita all'ottimizzazione del metodo di applicazione. Ulteriori misure ed analisi dei dati sono in corso, per approfondire i diversi fattori alla base dei vari comportamenti osservati.

CONCLUSIONI

L'attività sperimentale congiunta, da una parte seguendo pratiche ed esigenze di un cantiere di restauro e dall'altra impostando un test di invecchiamento naturale di campioni trattati con diversi protettivi, abbinata alla particolare tipologia di superfici in lega di rame del Sacratio di Redipuglia e all'utilizzo di tecniche di misura portatili e non distruttive permette alcune osservazioni di metodo e di merito per l'individuazione di protettivi per i bronzi

all'aperto in grado di superare i limiti di quelli attualmente in uso. La sperimentazione del nuovo formulato applicato a una o due mani (C1 e C2), con la necessità di ampliare ed approfondire in sede di cantiere l'esperienza relativa al protocollo di applicazione della cera in base alle caratteristiche peculiari del formulato ed allo specifico contesto di utilizzo, ha evidenziato il ruolo cruciale del metodo di applicazione e la necessità - nell'ambito degli studi nel settore dei beni culturali - di una maggiore attenzione alla definizione di tutti i dettagli applicativi (proprietà di partenza della superficie; solventi e concentrazioni utilizzate; tempi e metodi di asciugatura; ecc.) e di una caratterizzazione dello spessore del protettivo effettivamente presente sulla superficie per una corretta valutazione dell'efficacia. Il confronto dell'efficacia dei protettivi mostra andamenti diversi in funzione dell'esposizione a invecchiamento naturale, ed è quindi un test essenziale per il trasferimento all'operatività del restauro, così come il confronto delle proprietà di superficie dei campioni utilizzati per i test rispetto a quelle dei manufatti di interesse storico-artistico sui quali applicarli. Il protettivo BI, sviluppato nell'ambito del progetto B-IMPACT, ha mostrato caratteristiche molto interessanti sia in termini estetici che di efficacia della protezione nel tempo.

RINGRAZIAMENTI

Siamo riconoscenti a Cecilia Monticelli, che ha accolto con grande disponibilità la richiesta di utilizzare il protettivo BI nella nostra sperimentazione, fornendocelo con le istruzioni di conservazione ed uso. Questo lavoro non sarebbe stato possibile senza la collaborazione competente ed entusiasta della restauratrice Bruna Mariani. Alla loro memoria dedichiamo questo lavoro.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Letardi P. Testing New Coatings for Outdoor Bronze Monuments - A Methodological Overview. *Coatings* 2021; 11: 131.
- [2] Bruni T, Mariani B, Salvadori B, Letardi P. A multi-analytical approach to evaluate surface treatments on copper-alloy artefacts: A case study applied to the restoration of the memorial of Redipuglia. *Metal 2019, Proceedings of the Interim Meeting of the ICOM-CC Metals Working Group, Neuchâtel, Switzerland, 2-6 September 2019; Chemello, C., Brambilla, L., Joseph, E., Eds.; pp. 92-99 (2019).*
- [3] Bruni T, Valutazione della metodologia di trattamento delle superfici artistiche in lega di rame: il caso del restauro delle lastre del Sacratio Militare di Redipuglia, Tesi LM11, Università di Firenze, aa 2017-2018
- [4] Masi G, Aufray M, Balbo A, Bernardi E, Bignozzi MC, Chiavari C, Esvan J, Gartner N, Grassi V, Josse C et al. B-IMPACT project: Eco-friendly and non-hazardous coatings for the protection of outdoor bronzes. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 2020; 949: 012097.
- [5] Stifanese R, Letardi P, Traverso P. A tool for research activity and technology transfer in corrosion and protection of materials: Genoa Experimental Marine Station (GEMS), *Pitture e Vernici* 2018; 2/2018: 36-45.

Traditional and innovative coatings for outdoors bronze artworks: effectiveness test in the marine environment

The choice of more effective protective treatments for outdoor bronze artworks is an open question, with several methodological challenges. On the occasion of the Redipuglia Memorial restoration we developed a project to support the choice of the coating to be applied: portable non-destructive techniques were used to characterise some of the bronze slabs of the Memorial and coupons with the same alloy in the different phases of surface treatment (sandblasting, artificial patination, protection with three different coatings). The treated coupons were then exposed to natural weathering in marine environment for 18 months, and a measurement campaign was carried out at the Memorial slabs in the final stages of the restoration. Examination of the behaviour over time of colour measurements, Electrochemical Impedance Spectroscopy, FTIR on coupons allows to discuss the performance of the different coatings from a corrosive, chemical and aesthetic point of view and show the different effectiveness trends during exposure.

KEYWORDS: BRONZE, COATINGS, NON-DESTRUCTIVE TECHNIQUES, HERITAGE SCIENCE

[TORNA ALL'INDICE >](#)