

UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
DI PADOVA

Sede Amministrativa: Università degli Studi di Padova

Dipartimento di Scienze Chimiche

SCUOLA DI DOTTORATO DI RICERCA IN: STUDIO E CONSERVAZIONE DEI BENI ARCHEOLOGICI E
ARCHITETTONICI

INDIRIZZO: SCIENZE E TECNOLOGIE PER I BENI ARCHEOLOGICI E ARCHITETTONICI
CICLO XXIII

**DIAGNOSTICA E MONITORAGGIO DEL DEGRADO DI MANUFATTI CERAMICI DI VALORE
STORICO – ARTISTICO: LA FACCIATA DELL’HOTEL HUNGARIA A VENEZIA LIDO**

Direttore della Scuola: Ch.mo Prof. Giovanni Leonardi

Coordinatore d’indirizzo: Ch.mo Prof. Giuseppe Salemi

Supervisore: Ch.mo Prof. Umberto Russo

Dottoranda: Valentina Donà

Indice

Riassunto	Pag.1
Abstract	Pag.2
Introduzione	Pag.3
Capitolo 1 La ceramica nell'architettura italiana	Pag.6
Capitolo 2 Il degrado della ceramica esposta in ambiente esterno	Pag.18
Capitolo 3 Luigi Fabris e la sua opera maggiore, la facciata del Grande Hotel Ausonia & Hungaria	Pag.24
Capitolo 4 Lo spazio dell'opera: il Lido di Venezia	Pag.39
Capitolo 5 Parte sperimentale	Pag.62
Capitolo 6 La facciata del Grande Hotel Ausonia & Hungaria: i materiali costitutivi	Pag.71
Capitolo 7 Il degrado dei materiali della facciata del Grande Hotel Ausonia & Hungaria	Pag.99
Capitolo 8 Il trattamento conservativo delle ceramiche in ambiente esterno, l'intervento di restauro sull'hotel ed il monitoraggio dei protettivi nel tempo	Pag.114
Capitolo 9 Conclusioni	Pag.131
Bibliografia	Pag.133
Ringraziamenti	Pag.141

Riassunto

La presente tesi di dottorato riporta i risultati ottenuti da un'indagine inerente la tecnologia produttiva ed il degrado di piastrelle ceramiche invetriate (XX secolo), unitamente ai trattamenti polimerici utilizzati per il loro restauro. Oggetto di studio sono state le piastrelle ceramiche della facciata del Grande Albergo Ausonia & Hungaria sito al Lido di Venezia. L'edificio è un'opera d'arte in stile Liberty la cui unicità risiede nel fatto che la sua facciata, con superficie paria a 700 m², è stata completamente decorata con piastrelle monocrome e policrome rivestite con vetrina piombifera, realizzate dal noto ceramista veneto Luigi Fabris (Bassano del Grappa, 1883 - 1952).

La caratterizzazione dei materiali costitutivi della facciata, identificabili con le piastrelle e le malte, è stata eseguita mediante microscopia elettronica a scansione (FEG-ESEM-EDS-EBSD), diffrazione dei raggi X (XRPD) e microsonda elettronica (EMPA). I risultati hanno rivelato alcuni dei materiali originali utilizzati per produrre le malte e le piastrelle, e le temperature ed i metodi di cottura delle ceramiche. Le piastrelle, interamente rivestite da una vetrina piombifera e classificabili come terraglie tenere, sono state prodotte utilizzando un'argilla bianca cavata nella valle del fiume Tretto (Vicenza). L'identificazione di fasi di neo-formazione come ghelenite e diopside nel corpo ceramico ha permesso di stimare una temperatura di cottura inferiore a 1000 °C. Grazie ad uno studio approfondito delle inclusioni presenti nella vetrina e dell'interfaccia vetrina – corpo ceramico è stato possibile definire il processo di cottura; in particolare, dai risultati è stato possibile concludere che le piastrelle monocrome sono state prodotte con un processo di bicottura, mentre quelle policrome hanno subito un'ulteriore cottura con lo scopo di fissare i ritocchi pittorici finali.

Il degrado dei materiali è stato studiato mediante microscopia elettronica a scansione (FEG-ESEM), ed i risultati hanno messo in luce il fatto che esso interessa sia le malte sia le piastrelle, e che sembra essere stato favorito sia dalla tecnologia ceramica utilizzata dall'artista sia dall'invecchiamento per azione dell'ambiente. Inoltre, è stata rivelata la presenza di composti di neo-formazione come silicati di piombo, oltre a microrganismi, sali, particelle metalliche e particolato carbonioso poroso associati all'inquinamento atmosferico.

Infine, nel presente lavoro sono riportati i risultati riguardanti lo studio dei processi di degrado di polimeri acrilici e a base di silicio applicati come film protettivi sulle piastrelle invetriate. In particolare, è stata valutata la durabilità in ambiente marino di prodotti tradizionali, quali l'acrilico Paraloid B72, il fenilmetilsilossano Rhodorsil RC90 e di uno innovativo, la SiO₂ preparata con processo sol – gel. I polimeri, una volta applicati su piastrelle originali, sono stati esposti all'azione dell'ambiente per tre anni. Mediante indagini e misure fisico-chimiche sono state analizzate rispettivamente le modifiche strutturali dei polimeri e la loro efficacia come protettivi. La microscopia ottica ed elettronica (FEG-ESEM) ha permesso di osservare le modifiche morfologiche dei trattamenti, le analisi mediante micro-spettroscopia infrarossa sono state eseguite con lo scopo di rivelare eventuali modifiche chimiche riconducibili ad un degrado dei polimeri, mentre la misura dell'angolo di contatto è stata eseguita con lo scopo di valutare la bagnabilità delle superfici. I risultati hanno evidenziato il fatto che tali polimeri nell'arco di tempo considerato hanno subito modifiche dal punto di vista chimico a causa della loro interazione con l'ambiente.

Abstract

This Ph.D. thesis reports on the results obtained by a research on the productive technology and the decay of glazed ceramic tiles (XX century), and on polymeric treatments employed for their restoration. The subject has been the ceramic tiles of the Grande Albergo Ausonia & Hungaria at the Lido of Venice; it is a unique example of Art Nouveau artwork because the decoration of its façade of 700 m² was completely decorated with mono- and polychrome lead glazed tiles made by the local pottery master Luigi Fabris (Bassano del Grappa, 1883 – 1952).

The characterization of the materials, that is the ceramic body and the glaze, and of the body-glaze interface has been carried out by electron scanning microscopy (FEG-ESEM-EDS-EBSD), X ray powder diffraction (XRPD) and electron microprobe analyses (EMPA). The results have revealed some of the raw materials used to produce the mortars and the tiles, their firing temperatures and firing method. The tiles, totally coated with high lead glaze, are classifiable as earthenware made with the clay of the river Tretto's quarry (Vicenza, Italy). The neo-formation phases such as gehlenite and diopside in the ceramic body allowed to estimate a firing temperature lower than 1000 °C. A thorough study of the inclusions in the glaze and of the body-glaze interface has allowed the identification of the firing method. The results have shown a double firing process for the monochromatic tiles, while in the case of polychromatic tiles a third firing was executed.

The decay of the materials has been studied by scanning electron microscopy (FEG-ESEM-EDS) and the results have shown that deterioration interested both tiles and mortars, and that both the ceramic technology employed by the artist and the weathering may be responsible of the decay. The presence of neo-formation compounds such as lead silicate, together with microorganisms, salts, metal particles and porous carbon particulates probably coming from atmospheric pollution has been detected.

Finally, in the present work the evaluation of degradation processes of acrylic and Si-based polymers applied as protective coating on the lead glazed tiles has been reported. An assessment in marine environment of the durability of traditional products, i.e. acrylic Paraloid B72, poly methylphenyl siloxane Rhodorsil RC90 and innovative SiO₂ coating applied by sol-gel technique, was performed. The coating, applied on the glazed surface of the tiles, were exposed for three years on the façade to the marine atmosphere. Polymer's modifications and water repellent efficiency have been monitored each year by physical-chemical measurements and investigations. Optical and electron microscopy (FEG-ESEM) have been used to appreciate the morphological modification of the treatments, FT-IR micro-spectroscopy has been performed in order to detect possible chemical changes of the polymers, while surface wettability has been evaluated by contact angle measurements. The results obtained have shown that through the time polymers underwent chemical changes due to the interaction with environment.

Introduzione

La tradizione dell'impiego dei materiali ceramici nell'architettura italiana risale al secolo XI, ma creare un quadro in grado di fornire una visione d'insieme è complesso poiché le fonti bibliografiche sono poche. Vasto è, inoltre, l'arco temporale da analizzare e da descrivere partendo dal Medioevo per arrivare al periodo Contemporaneo. E vasto è altresì il territorio italiano disseminato di centri di produzione ceramica sia maggiori sia minori che vantano tradizioni secolari in tale settore.

Tuttavia è necessario, dato il ruolo rivestito dalle ceramiche in architettura. Ed è proprio da questo termine che si vuole partire, poiché in esso è racchiusa l'essenza del materiale ceramico, che consiste nell'aver dato all'uomo la possibilità di creare strutture ad archi ovvero un'architettura [1]. Da qui si intuisce che le prime ceramiche ad avere un posto da protagonista in architettura siano state i mattoni che hanno consentito il passaggio da tipologie strutturali in legno e trilitiche a strutture più complesse, realizzate mediante archi e volte, la cui invenzione si deve alle popolazioni mediorientali che elaborarono la cottura dei mattoni in fornace inventando così l'arte ceramica. Certo è che, se confrontato con altri materiali quali le pietre decorative, il mattone, pur consentendo infinite possibilità tecniche, trovava un suo limite nell'effetto cromatico monotono di insieme tipico dell'architettura in muratura. E di questo l'uomo, che per sua natura abbisogna del colore, se ne accorse subito. Furono le popolazioni del Tigri, dell'Eufrate, della Persia, stanziata in regioni aride e "monocrome" dal punto di vista paesaggistico, le prime ad aggiungere colore all'architettura realizzando ceramiche smaltate e cotte al fuoco, e un primo esempio di uso delle ceramiche come elemento decorativo delle architetture è quello delle figurazioni animali della porta di Ishtar di Babilonia, databili al VII-VI secolo a. C., di cui ne esiste una ricostruzione nello Staatliche Museen di Berlino [2]. Dopo il Mille, è il mondo islamico indiscusso protagonista della produzione di ceramiche applicate come decorazioni di costruzioni monumentali e di moschee e come rivestimenti parietali e pavimentali. Nel XIII secolo la città di Kashan (Iran) si distinse come centro di produzione di piastrelle smaltate e lustrate con forma a stella, a croce, a lastra che appositamente collocate creavano un rivestimento parietale continuo. Nel XV secolo vennero utilizzati anche mattoni dal taglio maiolicato, mentre successivamente si diffuse l'uso di piastrelle prodotte secondo la tecnica a cuerda seca. Un esempio di ceramiche che ben si adattavano ad essere utilizzate come rivestimento parietale erano quelle a motivo floreale prodotte durante il terzo periodo Iznik (1550-1770) in Turchia [3].

L'influenza del mondo islamico attraverso l'Africa penetrò in Europa e, in particolare, in Spagna dove si diffuse velocemente il gusto per il rivestimento ceramico sia a piastrelle sia a mosaico, per culminare con la creazione dei noti azulejos prodotti dapprima secondo la tecnica della cuerda seca, poi soppiantata da quella a cuenca. La ceramica spagnola influenzò molto anche la produzione ceramica olandese (Scuola di Anversa) della seconda metà del XVI secolo che realizzavano ceramiche a motivi floreali e ad arabeschi. Ma, in ambito olandese vanno sicuramente citati i centri di produzione ceramica di Delft e di Rotterdam dove la cultura di derivazione spagnola si sposò armoniosamente con quella orientale, grazie all'importazione di porcellane cinesi e giapponesi da parte della Compagnia Olandese delle Indie Orientali. Nel corso del XVII

secolo, accanto a soggetti floreali e vegetali come il fiordaliso ed il melograno, furono molto apprezzati arabeschi e decorazioni di gusto orientale. E proprio nel Seicento la Scuola di Delft elaborò un nuovo tipo di rivestimento ceramico in forma di piccole piastrelle quadrate dalla caratteristica monocromia blu su fondo bianco o policrome con decorazione tipo Inari (soggetto floreale a broccato ad imitazione della seta) o Cachemire [4].

L'Inghilterra di fine Ottocento produsse piastrelle di ogni tipo, da quelle dipinte a mano sino a quelle stampate utilizzate non solo come rivestimento delle abitazioni private, ma anche di ambienti pubblici come ospedali, uffici, negozi e chiese. Un esempio tra tutti è Leighton House (1866-1879) progettata nel 1866 da George Aitchison e residenza del pittore Frederic, Lord Leighton (1830-1896); essa conserva al suo interno la suggestiva sala araba decorata da una ricca collezione di piastrelle provenienti da Rodi, dal Cairo, da Damasco e da Iznik (Turchia).

Verso la fine dell'Ottocento, all'interno del movimento artistico dell'Art Nouveau, l'uso delle ceramiche da rivestimento si accresce notevolmente al punto da essere utilizzate non solo come rivestimento interno per la decorazione di scale ed ingressi, ma anche come decorazione delle facciate dei palazzi. I primi esempi di decorazione in facciata conducono sicuramente a Vienna e in particolare a Otto Wagner, autore nel 1898-1900 della Majolica House e nel 1899 dell'ingresso della stazione Karlsplatz, ma anche a molti altri architetti come Joseph Maria Olbrich e Josef Hoffmann, formati nello studio di Otto Wagner, e Antoni Gaudì che firmò casa Batllò (1904-1906) ed il parco Güell (1900-1914) (fig.1). Anche Oltreoceano non mancano esempi di materiali ceramici usati come rivestimento di facciate; trattasi essenzialmente di terrecotte come quelle utilizzate sulla facciata dell'Home Insurance Building di William Le Baron Jeremy (1883-1885), e del Guaranty Building di Buffalo, progettata dal Sullivan e Adler [5, 6].



(I)



(II)

Fig.1: parco Güell, Antoni Gaudì (Barcellona); particolare di una seduta della terrazza panoramica (I); particolare di un medaglione della Sala del Colonnato detta anche Sala Ipostila, opera di Joseph M. Jujol (1879-1949), collaboratore di Gaudì.

In questo contesto artistico si inserisce il Grande Hotel Ausonia & Hungaria sito al Lido di Venezia e, in modo particolare, la sua facciata caratterizzata da un'imponente decorazione con piastrelle policrome invetriate piane ed in bassorilievo, opera di Luigi Fabris, pittore scultore e ceramista bassanese. Questi elementi decorativi sono l'oggetto della presente tesi di dottorato, svolta in otto capitoli nei quali si tratta

dell'uso delle ceramiche in architettura, del degrado di tali materiali esposti all'ambiente esterno, dell'artista che le ha realizzate e degli aspetti storico-stilistici dell'opera, del percorso analitico svolto, della caratterizzazione dei materiali e del loro degrado, per concludere con il monitoraggio dell'intervento di restauro della facciata eseguito nel 2007.

Capitolo 1 La ceramica nell'architettura italiana

In Italia l'uso delle ceramiche smaltate in campo architettonico risale al periodo medievale ed è da qui che si intende intraprendere il viaggio sull'uso della ceramica come apparato decorativo in territorio italiano, poiché la ceramica, alla stregua delle pietre e degli affreschi, fu considerata dagli architetti come un ulteriore elemento ornamentale e cromatico da usare nel momento in cui i mattoni richiedevano un colore, a dimostrazione del fatto che da "sempre" architettura e ceramica siano nate e vissute in perfetta simbiosi.

1.1 I bacini ceramici

Durante il Medioevo le superfici degli edifici venivano usualmente abbellite mediante l'uso di paramenti lapidei, intonaci, affreschi, ma l'innovazione tecnologica proveniente dall'Oriente mise a disposizione un nuovo materiale, le ceramiche smaltate e colorate. Alcuni edifici medievali possono essere considerati veri e propri musei di questa tipologia di ceramiche. Si fa riferimento in modo particolare ad architetture di tipo religioso, sulle cui superfici esterne venivano murati i bacini architettonici o bacini ceramici, elementi decorativi di forma aperta in ceramica decorata in uso prevalentemente dall'XI al XV secolo [7]. Un altro elemento decorativo è rappresentato dai mattoni smaltati, anch'essi inseriti in facciata spesso a completamento del rivestimento parietale che secondo il gusto dell'epoca era sovente costituito da intonaco dipinto ad imitazione della pietra.

Dell'Italia di epoca medievale esistono all'incirca trecento costruzioni decorate con bacini ceramici, per un totale di seimilacinquecento pezzi per metà ancora in situ e per metà conservati nei Musei [8]. La maggior parte di questi si concentra in edifici del centro-nord, e Pisa risulta essere la città più ricca in questo senso, seguita da Roma, Pavia e Bologna. I bacini erano preferenzialmente applicati su chiese e campanili, ma non mancano esempi di impiego in ambito urbano, come la Porta Nuova a Pavia, o privato come Casa Baccinelli a San Gimignano (Siena). L'effetto d'insieme era una superficie lucida per la presenza dello smalto e rappresentava un elemento di rottura sulla parete in mattone opaco. Così come la collocazione di un affresco in parete o la scelta di un determinato tipo di intonaco, anche l'inserimento del bacino ceramico era un aspetto decorativo previsto già nella fase progettuale di un'architettura e, proprio per il fatto di essere parte integrante dell'apparato decorativo, spesso era di collegamento con il fondo creato dall'intonaco o dalla semplice muratura in pietra o mattoni.

La città di Pisa custodisce alcuni monumenti in cui trovano spazio preziosi bacini ceramici come gli edifici religiosi di San Zeno e di S. Piero a Grado, progettato con un ricco corredo di bacini tanto all'esterno quanto all'interno, risalenti alla prima metà dell'XI secolo [7].

A Pavia vi sono vari edifici che testimoniano l'uso di questa decorazione ceramica e prima fra tutti è la Torre Civica (XI secolo) dove piatti ceramici bi-cromi concavi con decorazione a raggiera sono inseriti in un

sistema ad archetti pensili. E ancora, S. Maria di Lomello (XI secolo), S. Michele (XI-XII secolo) che in facciata doveva presentare decine di bacini e la facciata di S. Lanfranco (XIII secolo) in cui è presente un gruppo di ceramiche legate al fregio di coronamento, aventi cornice a rombi contenenti una stella ad otto punte il cui centro è occupato da un fiore. Santa Maria del Popolo (fine XI-inizio XII) è l'esempio pavese più antico di decorazione con ceramica invetriata rappresentata da mattoni smaltati o maiolicati di gusto bizantino, dove l'effetto cromatico finale era determinato dalla compresenza delle ceramiche, degli elementi in laterizio, della pietra e della malta [9].

Altri esempi di ambito religioso e di gusto bizantino sono la chiesa di S. Maria del Pàtir a Rossano in Calabria (primi decenni XII secolo), l'Abbazia di Pomposa, San Sepolcro nel complesso di Santo Stefano a Bologna, e il campanile di Santa Prassede a Roma [10].

A Ferrara il Monastero di Sant'Antonio in Polesine (XIII secolo), che sorge dentro le mura della città, custodisce su una parete laterale interna della chiesa ad una sola navata una serie di bacini ceramici con decorazione centrale interna a doppio cerchio e smaltati di verde, posati senza un disegno ordinato [11].

Esistono testimonianze di decorazioni con bacini architettonici nella Sicilia del periodo di dominazione araba (IX-metà XI secolo) e normanna (metà XI-XII secolo). In particolare, ritrovamenti significativi riguardano il sito di Pizzo Monaco sopra Visiconi dove sono stati rinvenuti alcuni frammenti di bacini ceramici foggiate con impasto rosa, aventi una decorazione in verde e in bruno e vetrina trasparente; questi sono stati datati alla prima metà dell'XI secolo poiché presentano una decorazione analoga a quella dei frammenti pisani di San Zeno e di San Pietro a Grado. Altri frammenti di bacini sono emersi nel territorio di Balata di Baida e nel Castello a mare di Palermo decorati con motivi color bruno-violaceo e verde, da Curbici e da Monte Iato [12].

La Sardegna, una regione con grande gusto per le architetture policrome, iniziò ad utilizzare i bacini ceramici grazie ai contatti commerciali con Pisa, Genova e la penisola iberica; un esempio lo si ritrova nei catini del campanile della cattedrale di San Nicola (XIII secolo), di cui ne restano 16 su un totale di 47 come una smaltata verde-turchese, un bacino con decorazione a foglie stilizzate di colore bruno, principalmente di tipo ispano-moresco e provenienza iberica. E sempre nel sassarese va ricordata la cappella rurale di Santa Barbara (XIII secolo) decorata da graffiti policrome di produzione ligure [13].

Sfortunatamente, dei bacini ceramici in facciata restano pochi esempi in loco e molti frammenti conservati in ambienti museali, per diversi motivi legati alla perdita associata a problemi conservativi e a sostituzioni avvenute in epoche successive. Certo è che le facies di molti degli edifici citati non apparivano come si presentano oggi ovvero come semplici facciate in mattone, bensì come superfici decorate grazie all'inserimento dei bacini, utilizzati per abbellire le strutture monotone di mattoni e spesso con funzione di collegamento con l'intonaco, dei quali restano solo alcune tracce a testimonianza del gusto per la decorazione ed il colore in architettura.

1.2 I della Robbia

In questo contesto non può non essere ricordata una parte della produzione delle terrecotte invetriate della famiglia dei della Robbia, attiva nella Toscana rinascimentale. La prima opera di Luca della Robbia (Firenze, 1399-1482) concepita come elemento decorativo per arricchire strutture architettoniche poste in esterno è rappresentata dagli stemmi, tra i quali il nucleo più antico è costituito dai quattro medaglioni pensati per l'esterno della chiesa fiorentina di Orsanmichele, che ospitava i tabernacoli con le statue dei santi protettori

delle quattordici Arti. Nei loculi all'esterno della chiesa, Luca realizzò gli stemmi dei Maestri di Pietra e Legname, dei Medici e degli Speciali, del Tribunale della Mercanzia, mentre quello dell'Arte della Seta (circa 1470) sembra essere opera di Andrea della Robbia. Tra questi medaglioni il primo realizzato fu l'insegna dei Maestri di Pietra e Legname (1440-1445 circa), opera in terracotta invetriata dipinta in piano, che raffigura una cornice floreale in cui insistono cinque cerchi con cornice nastriforme, all'interno della quale sono stati rappresentati gli strumenti metallici caratterizzanti queste arti come il compasso, la sesta, la cazzuola, lo scalpello e l'ascia, che poggiano su tessuti damascati [14]. Le prime opere monumentali in terracotta invetriata realizzate dallo scultore furono le due lunette sovrastanti i portali delle sagrestie di Santa Maria del Fiore; la prima al di sopra dell'ingresso in Sagrestia delle Messe raffigura la Resurrezione di Cristo (1442-1444), la seconda, posta sopra la porta della Sagrestia dei Canonici rappresenta l'Ascensione di Cristo (1446-1451) [15]. Luca della Robbia fu anche autore delle decorazioni della Cappella Pazzi sita nel primo chiostro della Basilica di Santa Croce (Firenze), costituita da due vani coperti a cupola cui si aggiungono due spazi laterali coperti da volta a botte. Lo scultore realizzò i medaglioni raffiguranti gli Apostoli sulle parete absidale, sulla controfacciata e su quelle laterali, ciascuno separato da lesene scanalate con capitello corinzio. Nei pennacchi della cupola trovano posto altri quattro medaglioni raffiguranti gli Evangelisti di dubbia attribuzione, forse Luca stesso o la bottega di Andrea della Robbia o Donatello o, più probabilmente, Brunelleschi. Il rivestimento in maiolica della cupoletta del portico fu certamente opera di Luca realizzata nel 1461; l'intera superficie è decorata da una serie di tondi con cornice a finto marmo all'interno della quale è inserita una corona d'alloro il cui centro è occupato dal motivo della coppa in lapislazzuli che racchiude una corona gialla. Al centro della volta vi è lo stemma Pazzi, con i due delfini contrapposti, inserito in una ricca ghirlanda di frutti e verdure [16]. Luca realizzò anche la decorazione per la volta della cappella del cardinale del Portogallo nella basilica di San Miniato (Firenze). Sul fondo decorato con cubi in maiolica di piccole dimensioni con policromia giallo, verde e viola, insistono quattro medaglioni che raffigurano le Quattro Virtù Cardinali (Prudenza, Temperanza, Giustizia, Fortezza), che circondano il medaglione raffigurante la Colomba dello Spirito Santo e i sette candelabri che ne simboleggiano i doni. Infine, ricordiamo il rivestimento di due piccole architetture michelozziane, la Cappella del Crocifisso in San Miniato al Monte e lo studiolo di Piero de' Medici nel palazzo di famiglia di via Larga, decorato da dodici pannelli invetriati che rivestivano la volta a botte ribassata e raffiguravano i Lavori dei Mesi dipinti nella bicromia bianco-azzurra tanto cara al Maestro [17].

Andrea Della Robbia (Firenze 1435-1525) intervenne nell'architettura dell'Ospedale degli Innocenti di Firenze realizzando dieci tondi in terracotta posti nei pennacchi sovrastanti le colonne del loggiato, opera del Brunelleschi, e raffiguranti i trovatelli in fasce (1487). Nel 1491 nella chiesa di Santa Maria delle Carceri a Prato realizzò per la trabeazione un fregio con festoni e stemmi e quattro tondi raffiguranti gli Evangelisti posti sui pennacchi della cupola. Tra il 1493 ed il 1496 decorò le dieci arcate del loggiato dell'Ospedale dei Pinzocheri di San Paolo dei Convalescenti a Firenze con tondi raffiguranti Santi [18].

Sulla facciata dell'Ospedale del Ceppo a Pistoia al di sopra delle arcate insiste un fregio ceramico, opera di Santi Buglioni realizzato tra il 1526 ed il 1528, mentre sui pennacchi degli archi sono presenti tondi in terracotta invetriata, opera di Giovanni Della Robbia (Firenze 1449-1529/1530). Il fregio è suddiviso in pannelli su cui sono rappresentate le Sette opere di Misericordia intervallate da lesene a candelabra che incorniciano le Virtù e delimitate alle estremità da festoni con epigrafi, mentre in posizione angolare trovano

spazio due figure di arpie o sirene che sorreggono lo stemma dei Ceppo. I tondi, invece, risalgono al 1525 e raffigurano l'Annunciazione, la Gloria della Vergine, la Visitazione e lo stemma mediceo [19].

Infine, citiamo Luca della Robbia "il Giovane" (Firenze 1475-Parigi 1548), autore di diversi pavimenti invetriati. Egli realizzò probabilmente il pavimento della cappella di San Bartolo in Sant'Agostino a San Gimignano poiché è nominato nei documenti di pagamento, e alcuni pavimenti in Roma come quello delle Logge Vaticane, di cui restano solo pochi frammenti e un rilievo settecentesco che testimonia la raffinatezza della composizione che porta gli emblemi di Giulio della Rovere e di Leone X Medici, affiancati da motivi geometrici e arabeschi. Anche nelle Stanze erano presenti i pavimenti robbiani, ormai per lo più rimossi, dei quali resta quello della Camera di Leone X a cubetti illusionistici e a balza raffigurante imprese medicee. Altri esempi si trovano nella cappella di Santa Caterina in San Silvestro al Quirinale, nel palazzo di Borgonuovo acquistato nel 1517 da Raffaello, e nell'appartamento di Leone X in Palazzo Vecchio a Firenze [20].

1.3 Le cupole maiolicate

Continuando nell'ambito dell'architettura religiosa, una forma di decorazione diversa per collocazione rispetto ai bacini architettonici ed ai mattoni smaltati è rappresentata dalle tegole policrome invetriate (note come rigiole smaltate) utilizzate per rivestire e contemporaneamente decorare le cupole di alcune chiese del Sud Italia. In particolare, quelle della Puglia sono state inventariate dal Dell'Aquila e dal Flavia. Questi rivestimenti iniziarono ad essere usati nel Cinquecento per protrarsi sino all'Ottocento. Oggi permangono alcune testimonianze nei territori compresi tra Foggia e Lecce, tra le quali le cupole più antiche della regione sembrano essere quelle di Bitetto (1543), Conversano (1658) e Castellana (1692). Le tegole maiolicate avevano colori diversi e venivano posate in modo tale da creare una decorazione che poteva essere a diagonali parallele, a "V", a spina di pesce, a rombi semplici o concentrici. L'effetto decorativo poteva essere creato accostando un minimo di due sino a cinque colori. Le rigiole avevano anche dimensioni diverse e, solitamente, quelle di dimensioni maggiori venivano posate alla base della cupola, mentre quelle con dimensioni minori verso il centro per risolvere esigenze di tipo prospettico [21].

Anche nel saluzzese vi sono alcuni esempi come i rivestimenti delle cuspidi dei campanili; in particolare, si fa riferimento a quello della chiesa di San Bernardo con cuspide piramidale rivestita di scandole ceramiche e i quattro pinnacoli decorati in cotto ad elementi smaltati e colorati, e ancora, la cuspide curvilinea del campanile della chiesa di San Nicola [22].

1.4 I rivestimenti parietali e pavimentali di periodo rinascimentale

La ceramica dal punto di vista degli schemi compositivi ha trovato ampia espressione nella creazione dei rivestimenti pavimentali e parietali realizzati all'esterno o all'interno delle architetture. In Italia la cultura ornamentale che prevede la decorazione di superfici mediante ceramiche è di derivazione spagnola e a testimonianza di ciò basti pensare a Napoli ed ai pavimenti delle cappelle gentilizie aragonesi realizzati con maioliche di produzione iberica in forma di esagonette e quadrotti che creano ottagoni intersecanti secondo la struttura nota con il nome di opus alexandrinum. Nell'ambito della produzione pavimentale il più famoso pavimento maiolicato di periodo rinascimentale è custodito nella cappella di San Sebastiano in San Petronio (Bologna) nota con il nome di cappella Vaselli, che presenta un'ampia e ricca collezione di "faenze" italiane del Quattrocento. Il pavimento era costituito da un totale di mille pezzi risalenti al 1487 e fu opera del

maestro Pietro Andrea (Sellini dei Balestracci di Faenza) che realizzò nelle sue maioliche molteplici decorazioni che raffiguravano lo stemma di famiglia dei Vaselli, ma anche quello della bottega del ceramista, le Belle di Faenza (Elisabetta, Cornelia, Lucrezia e Gentile), le imprese manfrediane, ritratti e paesaggi, simboli religiosi e dell'amore (tutto rifatto nell'ultimo restauro) [7, 23].

In questo momento storico si collocano altri esempi famosi come il pavimento "della Badessa" di San Paolo a Parma, attuale sede della Galleria Nazionale, ed i pavimenti ceramici commissionati da Isabella D'Este. Il primo, noto come "primo pavimento Gonzaga", si trova nel camerino della villa Marmiolo; venne realizzato da Antonio dei Fedeli nel 1492-1493 e raffigura lo stemma di Francesco Gonzaga e le sue imprese, da quella della museruola al sole con cartiglio recante iscrizione "Per un dixir", dalla colomba posata sul tronco d'albero avvolto a spirale e fumante alla cerva con il cartiglio "Bider Graft" (il potere del giusto), sino all'isola sormontata da un diamante e con la scritta "AMUMOC" (irreprensibile) in riferimento alla città di Mantova. Il secondo pavimento commissionato da Isabella è quello per la "Grotta", il luogo sottostante lo studiolo in cui custodiva i suoi preziosi; fu realizzato da un ceramista della cerchia di Giovanni Maria di Casteldurante nella prima metà del Cinquecento. Di forma ottagonale, raffigurava le imprese isabelliane, della musica e delle polizze del lotto, ed i colori dominanti erano proprio quelli preferiti da Isabella, il blu ed il bianco. La cornice era costituita da foglie e palmette alternate e dipinte in turchino e verde su fondo giallo-bruno. In esso alcune iscrizioni riportavano tra gli altri il nome della committente ed il motto di quando divenne marchesa NEC SPE NEC METU [24].

Del XV secolo è anche la produzione pavimentale robbiana, tra cui si ricorda il magnifico pavimento di Sant'Agostino in San Gimignano realizzato alla fine del Quattrocento. Il pavimento maiolicato, opera di Andrea Della Robbia, decora la cappella di San Bartolo e venne composto accostando quattro formati di piastrelle, esagoni grandi, esagonette piccole allungate, mattonelle rettangolari e quadrate. I soggetti rappresentati sono motivi di fiori e petali frastagliati, mazzetti di frutta, tralci verdi, rosette, castagne, cornucopie ed è stato dipinto con una gamma cromatica abbastanza ampia comprendente il nero, il marrone, il viola ed il blu, i verdi, il giallo ed il bianco. Altri esempi li ritroviamo nella cappella di Santa Fina a San Gimignano dove è presente un pavimento a motivo tessile di ispirazione islamica, a Empoli nella Colleggiata di Sant'Andrea con un altro esempio di pavimento-tappeto, a Montemarchi e a Bologna nella Cappella Bentivoglio in San Girolamo [25]. I pavimenti robbiani furono realizzati secondo la struttura a "favus", che utilizzava esagoni molto simili decorati al centro da rosette ed elementi fogliati. Da ricordare, infine, che nel 1517 Luca il Giovane e Mattia Della Robbia furono incaricati dal Raffaello di decorare con "tappeti invetriati" le Logge Vaticane, purtroppo andati perduti.

A Venezia nella Chiesa di San Sebastiano è ancora in sito un pavimento del 1510 commissionato dal provveditore Pietro Lando, patrizio veneziano. Il pavimento, l'unico ancora presente nella città, consta di trecentoventi piastrelle classificabili come ceramiche graffite veneziane con fondo di colore azzurrognolo noto con il nome di "color veneto". Ogni piastrella, caratterizzata da una decorazione fatta di vari tipi di cornice ed elementi angolari, è combinata alle altre adiacenti in gruppi di quattro in modo tale da formare una decorazione centrale. I soggetti raffigurati sono di tipo zoomorfo e comprendono conigli o lepri, cinghiali, maiali, un porcospino, leoni, l'unicorno, gazzelle, un cammello, un asinello, una lumaca, uccelli, pesci, crostacei, delfini inseriti in cornici a motivi vegetali. Inoltre, sono raffigurati utensili di uso comune (forbici,

fiasco, coltello), castelli turrati, cartigli, trofei, mascheroni, e in molte piastrelle sono rappresentati nastri annodati o intrecciati [26].

Una serie di documenti attestano la produzione di piastrelle da rivestimento nella città di Ferrara. Il primo documento risale al 1443 e corrisponde ad una nota di pagamento da parte del Marchese di Ferrara Leonello a Bastiano boccaliaio per una serie di piastrelle raffiguranti ortaggi da porre sui banchetti di un mercato delle erbe sito nel cortile di Piazza della Fontana. Uno successivo corrisponde ad una lettera del 1471 scritta dal modenese Ludovico Corradini, che testimonia la produzione di mattonelle adibite alla pavimentazione di Palazzo Schifanoia. E ancora, un manoscritto di Francesco Ariosto, conservato alla Biblioteca Estense di Modena, descrive il rivestimento in piastrelle della Cappella del Cortile in Castello eretta dal Duca Ercole I e consacrata nel 1474. Del 1505 è il documento che riporta la commissione a M. Cristoforo Modena del rivestimento maiolicato creato per la Loggia soprastante il rivellino del Castello, fatta costruire dalla Duchessa Lucrezia Borgia. Questi rivestimenti, purtroppo, sono andati perduti, e oggi non restano che alcuni pezzi conservati in ambienti museali o parte di collezioni private, come testimonianza di quello che doveva essere il commercio in Ferrara dei materiali ceramici nel XV secolo [27].

A Viterbo la Cappella Mazzatosta fu edificata nel 1460 per volontà di messer Nardo Mazzatosta all'interno della Chiesa di Santa Maria della Verità in seguito ai numerosi miracoli fatti dalla "Nostra Donna" in quel luogo. Il pavimento prospiciente l'altare è in mattonelle smaltate a modo di tappeto orientale ed è formato da quadrelli incorniciati da esagoni allungati che creano così otto ottagoni concatenati. I colori dominanti sono il blu cobalto su sfondo bianco. Le foglie del cartoccio sono in blu cobalto, mentre i boccioli hanno colore che va dal giallo chiaro al verde ramina al manganese. Sono raffigurati animali (la pantera, il cavallo, la civetta, l'airone, il serpente, la lepre, la gru, il coniglio, il porcospino, il leone) in varie pose, frati intenti alla lettura o in preghiera o contenuti in calice o con un boccale in mano, puttini alati che danzano suonano reggono festoni coppe o spade; mentre, nella parte centrale vi è lo stemma della famiglia. Il tempietto di Santa Maria della Peste, oggi Santuario dei Caduti, è una costruzione ottagonale di tipo bramantesco. Il pavimento cinquecentesco riveste tutta la superficie ed è costituito da mattonelle di forma quadrata con colore blu cobalto ed arancio. Sono stati rappresentati motivi floreali, vegetali, animali (lumache, uccelli, la lepre, il delfino), gnomi, teste di dame e cavalieri in forma di caricatura e lo stemma gentilizio Piccolomini. Un aspetto interessante che accomuna i due pavimenti, prodotti da due botteghe diverse, corrisponde alla vena umoristica e caricaturale dei ceramisti esecutori, tipicamente propria della città di Viterbo amante di feste, giochi e spettacoli [28].

Nella tipologia del rivestimento pavimentale rientrano anche le tarsie ceramiche, di cui permane un bell'esempio nei pavimenti fiorentini del Cinquecento realizzati da Santi di Michele Viviani, meglio noto con il nome di Santi Buglioni dal nome del suo maestro Benedetto Buglioni. Personaggio di spicco dell'ambiente, collaborò anche con Giovanni della Robbia per la realizzazione del fregio della Loggia dell'Ospedale del Ceppo di Pistoia. A Palazzo Vecchio, nel Giardino dei Boboli e nella Biblioteca Laurenziana sono conservati pavimenti decorati con tarsie di terracotta a due colori. Caratteristica del Santi erano abilità e gusto nel creare decorazioni pavimentali per semplice accostamento di due tipi diversi di cotto, l'uno rosso impiegato per gli sfondi, l'altro bianco-ocra per la rappresentazione degli oggetti unitamente al fatto che la decorazione a terra veniva pensata e realizzata in modo che si accordasse perfettamente con quella del soffitto. Va sicuramente ricordato il caso della Biblioteca Laurenziana dove la decorazione del pavimento riprende quelle

del soffitto, in legno intarsiato dal Tasso e dal Carota; il progetto del pavimento è opera dello scultore Tribolo e la prima fase dei lavori venne eseguita da Buglioni maestro, per poi proseguire dopo la sua morte dal Santi. L'opera risale al 1549-1554 ed i soggetti raffigurati sono ghirlande tenute fra bucrani, candelabri, figure zodiacali, vasi e maschere. Nel Giardino dei Boboli, nella "Grotticina di Madonna", ambiente realizzato per la Duchessa Eleonora, Santi Buglioni creò una decorazione di tipo geometrico e forte dell'esperienza con il Tribolo la accordò perfettamente con il soffitto. Infine, in Palazzo Vecchio è custodito l'ultimo esempio di ampio utilizzo delle tarsie ceramiche che ritroviamo in più ambienti: la Sala delle Opi, la Sala di Leone X, la Sala di Cosimo I, la Sala di Clemente VII. Nella prima, il pavimento, molto complesso, riflette a specchio il soffitto; alla tecnica dell'intarsio è associata quella del niello e a terra troviamo rappresentati elementi essenzialmente geometrici come ovali, riquadri, cerchi e un cartiglio. La Sala di Leone X, realizzata prevalentemente con tecnica musiva, presenta un pavimento a partitura ottagonale dove è ancora presente il richiamo al soffitto; l'artista si servì di forme ottagonali, quadrate, triangolari, di formelle ovali e rotonde per realizzare motivi floreali, maschere e il pannello con l'emblema dell'anello diamantato. Nella sala di Cosimo la cornice rettilinea costituita da piastrelle ottagonali e triangolari fu eseguita con tecnica musiva, mentre in tarsia è narrata l'impresa della tartaruga con la vela e del capricorno. Infine, nella Sala di Clemente VII il pavimento è stato realizzato in prevalenza con tecnica musiva, mentre alla tarsia è riservata la composizione delle figurazioni simboliche [29].

Tra i pavimenti seicenteschi si ricorda quello in maiolica di Montelupo (circa 2000 pezzi) presente in origine nella Stanza della Stufa al piano nobile di Palazzo Pitti, del quale oggi restano alcuni elementi originali, mentre le parti mancanti sono state integrate grazie ad un "fedele" rifacimento prodotto dalla fabbrica Cantagalli di Firenze nel 1914. Le tipologie di piastrelle pervenuteci testimoniano la ricchezza del pavimento creato dalla serie di motivi floreali, dalle rosette ai boccioli alla rosa dei venti, dai nastri intrecciati e ondulati, che incorniciavano nove pannelli istoriati. Di questi, quattro posti agli angoli raffigurano grottesche che circondano un piccolo paesaggio, un pannello laterale presenta una figura femminile che è di spalle con la testa rivolta allo spettatore e che sorregge una cornucopia, quello centrale rappresenta invece una scena di trionfo con figura alata in assetto di guerra su un carro pieno di trofei, condotto da una coppia di cavalli, scudieri con fronde di palma e alloro e putti reggenti ghirlande [30].

Infine, nel Museo regionale delle Ceramiche di Caltagirone è conservato un pavimento in maiolica proveniente dalla chiesa di San Domenico, che venne realizzato nel 1802 da Ignazio Campocci. Di questo resta una parete di 759 piastrelle il cui centro è occupato da putti alati che cavalcano delfini (?), mentre fanno da cornice piastrelle con sfondo bianco e decorazioni geometriche-floreali di colore giallo-arancio, verde ramina e turchese, con contorni in bruno di manganese [31].

Questi casi testimoniano che le piastrelle decorative per pavimenti si erano affermate in campo architettonico, mentre lo stesso non si può dire per quelle utilizzate come rivestimenti parietali; in Italia gli esempi sono pochi e sembrano concentrarsi soprattutto in Liguria. In questa regione l'uso delle mattonelle da parete, chiamate laggioni, è stato strettamente collegato ai rapporti commerciali instaurati con gli arabi (dal X secolo). Un primo esempio è quello della Cappella Botto in Santa Maria di Castello a Genova, dove piastrelle cuenca di provenienza iberica sono accostate ad elementi rinascimentali e laggioni con le figure di San Giovanni Battista e San Giorgio. Ancora a Genova decorazioni a parete erano presenti nella dimora privata di Jacopo Spinola (1531); due pareti del palazzo erano decorate con laggioni policromi, di cui solo

uno mantiene il rivestimento originale, mentre il secondo ha subito nel corso dell'Ottocento un riuso come pavimentazione. Tali laggioni presentano otto tipologie di decorazione, usate singolarmente o accoppiate, che comprendono motivi floreali, nastri, motivi geometrici. Il complesso monumentale del Priamàr a Savona ed in particolare l'area del Maschio della fortezza ha fornito una serie di reperti ceramici facenti parte di rivestimenti parietali e pavimentali. Si tratta in tutto di circa 700 frammenti provenienti dalla Loggia del Castello Nuovo eretto nel 1417. La maggior parte delle piastrelle di colore verde, bianco, marrone e azzurro creava una decorazione a scacchiera; le restanti provengono da un pavimento in laggioni policromi decorati di cui una parte è ancora in situ e presente nei seminterrati retrostanti la Loggia. Il pavimento è stato datato intorno al 1512–1522 ed i soggetti rappresentati sono l'arma araldica della famiglia Campofregoso, l'arma del ducato di Aragona, carciofo o cardo, testa di Gorgone o Medusa. Attorno è presente un fregio decorativo con motivo a matassa e fiorellini stilizzati [32].

Nel Seicento e nel Settecento l'uso delle ceramiche come rivestimento continuo pavimentale su parete inizia una fase di declino, ma di questo periodo è certamente degno di nota il rivestimento parietale e pavimentale della Cappella di San Giorgio affiancata al convento di San Francesco a Sciacca. È meglio nota come cappella dei mercanti genovesi, eretta nel 1520 vicino al rione dei ceramisti noti come quartatari. E fu proprio il più famoso tra loro, il maestro Giuseppe Bonachia a realizzare 2470 mattonelle per la decorazione della Cappella. Le maioliche nei toni del blu e del bianco raffiguravano storie dell'Antico e del Nuovo Testamento, figure di Santi, i Comandamenti e le galee (velieri) genovesi [33].

Un altro monumento con documentato rivestimento parietale settecentesco è il chiostro maiolicato di Santa Chiara a Napoli, la cui decorazione con piastrelle in stile rococò fu commissionata dalla regina di Sassonia Maria Amalia che incaricò del progetto l'architetto Domenico Vaccaro, che a sua volta ne affidò la realizzazione a due noti riggiolari Donato e Giuseppe Massa, che conclusero l'opera nel 1742. Ventimila seicento novanta piastrelle decorano il chiostro con scene che descrivono la vita trionfante dei Napoletani portati nel chiostro per partecipare alla vita monastica [34].

1.5 I rivestimenti ceramici come decorazione di piccoli elementi architettonici

Nei secoli XVII e XVIII molto apprezzato è il rivestimento ceramico applicato su superfici di piccole dimensioni, come quelle dei camini o dei sottobalconi. In un monastero padovano risalente al 1100, San Daniele in Monte (località Abano, provincia di Padova), permangono alcuni esempi di impiego di materiali ceramici usati non solo come rivestimento pavimentale, ma anche come decorazione di caminetti. Tali elementi si trovano nella vecchia canonica che verso la metà del Settecento venne adibita a villa veneta per la famiglia veneziana Bonomi-Todeschini. La villa conserva anche due caminetti rivestiti con piastrelle: l'uno rivestito semplicemente da piastrelle bianche, l'altro decorato da 128 maioliche a fondo bianco e decorazione blu con stella a otto punte chiusa in un cerchio ondulato prodotto nella seconda metà del Settecento a Nove di Bassano. In località Piove di Sacco il soffitto del Santuario di Santa Maria delle Grazie è decorato con mattoni dipinti a motivi ondulati e diagonali. A Monselice, in una casa del Cinquecento sono conservati mattoni dipinti e maiolicati; soffitti e pavimenti sono costituiti da tavole raffiguranti scene di caccia, fiori e uccelli. Il pavimento, presente nella sala d'ingresso della villa, è in cotto veneziano ed è costituito da grossi mattoni lustrati a olio o cera. Grazie all'uso di argille, bianche e rosse, è stato creato un pavimento a imitazione dei tappeti orientali di tipo geometrico che al centro è decorato da un frullone di lunghi mattoni.

Come accennato sopra, le piastrelle venivano altresì utilizzate come rivestimento di sottobalconi, sopraporta, soprabalconi, soprattutto in periodo settecentesco; di questi rivestimenti alcuni esempi conducono alle finestre di un palazzo veneziano interamente decorate con cornici in maiolica e pannelli istoriati di manifattura bassanese Pasquale Antonibon (Nove, 1751); un altro esempio è il sottobalcone sempre di manifattura Antonibon (1770) composto da piastrelle invetriate che raffigurano una fanciulla che si affaccia da un loggiato aperto. In generale, è stato osservato che per questo tipo di elementi architettonici erano predilette scene arcadiche e pastorali. Come per questa manifattura, anche per altre bassanesi, veniva utilizzata la terra bianca delle cave del Tretto (Vicenza), che avevano anche una componente caolinica e che consentivano di ottenere un "impasto duro, biancastro e ben depurato" [35].

1.6 La ceramica nelle architetture moderne

L'Ottocento è un secolo profondamente segnato dall'interesse e dalla passione degli Europei nei confronti dell'Oriente, un paese diventato alla portata di tutti attraverso le rotte consolidate dagli antichi rapporti commerciali instaurati dalle Compagnie delle Indie Orientali. Artisti di ogni livello, da poeti a pittori, da architetti a ingegneri, partono alla volta dell'Oriente alla ricerca di nuove fonti ispiratrici, e nel momento in cui rientrano in patria arricchiti della nuova e totalizzante esperienza, producono testi che diverranno punti di riferimento per la produzione artistica sia ottocentesca sia novecentesca per la ricchezza dei contenuti. Così nell'Ottocento viene pubblicato "The Grammar of Ornament" di Owen Jones (1856) in cui l'autore indica le linee guida per l'impiego dei canoni artistici islamici; Giuseppe Castellazzi, ingegnere veneto, pubblica nel 1871 i "Ricordi di architettura orientale presi dal vero", Christopher Dresser scrive "The Technical Educator" nel 1870 dove individua il significato della "struttura organica e funzionale degli elementi vegetali" e "Japan, its Architecture, Art and Art Manufactures" (1876) [36]. In questo periodo dal clima fervente, il rivestimento ceramico parietale e pavimentale rientra in auge vivendo un'ondata positiva durante il periodo Art Nouveau, noto in Italia con il nome Liberty. Lo spazio temporale in cui prende vita l'Art Nouveau è breve (1880-1910), ma sufficiente a porre le basi dal punto di vista architettonico della progettazione contemporanea e del design. In tale periodo sulle superfici dei palazzi vennero inseriti elementi in ceramica colorata che erano riservate talvolta a porzioni limitate talvolta all'intera facciata.

Nell'Ottocento l'interesse per la cultura orientale si riflette in una serie di edifici dove vengono creati rivestimenti parietali in stile islamico-ottomano ed ispano-moresco. In Italia vi sono diversi esempi di architetture e decorazioni di tale tipo che da una prima analisi sembrano concentrarsi soprattutto nelle zone costiere, ricordiamo tra questi villa Pasca poi Sticchi e villa Bray (1880) a Lecce, la villa dedicata nel 1902 da Damaso Bianchi al padre Giuseppe ed al fratello Raniero a Brescia in località Selva di Fasano, palazzo Creti a Carovigno (Brescia), casa Grilli (1885) e palazzo Brouquier d'Amely (1875) a Trani; in Lazio ad Anzio e Ostia permangono esempi sul lungomare, a Napoli località Posillipo troviamo villa D'Abro, a Capri un edificio con decoro in stile ottomano ed un altro con mattonelle tunisine ad Anacapri, a Riola Vergate (Bologna) la roccetta Mattei, a Sammezzano Firenze una grande villa con decorazioni ispano moresche e molti rivestimenti ceramici parietali. La più famosa fabbrica italiana produttrice di questo tipo di piastrelle e grande protagonista dell'epoca è la nota ditta Cantagalli di Firenze, nel cui catalogo si legge che le mattonelle prodotte venivano usate non solo come rivestimento da interno per decorare scuderie, cucine, bagni, cliniche di ospedali, ma anche dagli architetti per decorare esterni di facciate, realizzare coperture dei tetti,

rivestimenti di stanze e caminetti. Nel napoletano erano presenti nella seconda metà dell'Ottocento varie fabbriche, tra cui ricordiamo quella di Henri Delange figlio, che eseguiva pavimenti e rivestimenti parietali ad imitazione di tessuti turchi e persiani, la cui preziosità era raggiunta con l'effetto traslucido dello smalto [37].

Nel Novecento ritroviamo alcuni edifici con facciate decorate con piastrelle ceramiche a Milano, Cesena e Venezia essenzialmente in stile Art Nouveau. L'esempio milanese è noto e trattasi di Casa Galimberti (1903-1905), progettata dall'architetto Giovanni Battista Bossi (1864-1924) su commissione dei fratelli Galimberti; elemento dominante l'intero edificio è la raffinata facciata con decorazione in piastrelle ceramiche dipinte a fuoco che rivestono circa 170 m². La decorazione fu pensata dallo stesso Bossi, che affidò poi la realizzazione delle ceramiche alla Società Ceramica Lombarda "Ing. A. Bertoni & C."; per quanto riguarda le stesure pittoriche intervennero due mani nel creare il piacevole ambiente pastorale, quella del sig. P. Pinzauti per le raffigurazioni fitomorfe vegetali e floreali, e quella del sig. Brambilla per le seducenti fanciulle intente a raccogliere fiori e frutta e per le figure maschili [38].

A Cesena Leonardo Castellani (1896-1984), forte dell'esperienza futurista romana dei primi anni '20 fatta con Giacomo Balla (1871-1958), realizzò nella sua fabbrica ceramiche a gran fuoco di stampo futurista per l'appunto; intervenne con pannelli ceramici sia su abitazioni sia su luoghi pubblici. Alcune di questi furono collocati nel Caffè del centro della città ed in alcune ville. Sull'abitazione di via Serra n°8 realizzò pannelli ceramici costituiti da piastrelle quadrate (1920-1921) come completamento degli archi sovrastanti le finestre del piano terra ed una porta; la decorazione, che stilisticamente si colloca nell'Art Nouveau pur con caratteristiche che anticipano il Déco emiliano, è di carattere fitomorfo e raffigura una ramificazione color marrone che ricorda un albero su sfondo azzurro intenso da cui sbocciano fiori e foglie dai colori viola, verde e giallo. Sul villino di via Pola n°10 realizza un pannello di dimensioni pari a 122x177 cm posto a decorazione della porta, una serie di pannelli più piccoli per le finestre ed un pannello laterale. La decorazione è ancora di carattere fitomorfo a nodo d'albero con forme tondeggianti che ricordano fiori o frutti; dagli alberi pendono linee ad imitazione dei salici piangenti il tutto su un fondo campito con il bianco, l'azzurro e il verde [39].

Galileo Chini, pittore e ceramista (Firenze, 1873-1956), realizzò diversi rivestimenti in ceramica come quelli per le pareti della Sala del Sogno della Biennale di Venezia (1907) decorate con putti reggi festone, le decorazioni delle Terme Berzieri a Salsomaggiore (1911-1913), i tondi e le formelle invetriate dei Bagni Balena (1928) [40].

A Venezia va sicuramente ricordato che nel 1909 l'ottava biennale di Venezia si arricchì di tre padiglioni tra cui quello dell'Ungheria, ideato dall'architetto scultore Géza Maróti, in cui si narrano i miti della storia e dell'arte magiara attraverso il mosaico e le ceramiche, eseguiti da Miksa Roth su disegno di A. Korösofi. Al Lido di Venezia, infine, nel biennio compreso tra il 1912 ed il 1914 venne realizzata una delle più imponenti decorazioni parietali in ceramica (700 m²) di carattere prevalentemente Liberty dal famoso pittore e ceramista locale Luigi Fabris (1883-1952), principalmente attivo tra la Lombardia ed il Veneto. Le ceramiche decorano la facciata di un edificio del 1907 adibito ad hotel e noto con il nome di Hotel Hungaria (fig.1.6.1). I motivi raffigurati sono principalmente a carattere fitomorfo e floreale, tra i quali trovano posto sei figure allegoriche femminili, mentre un fregio di fanciulli reggenti festoni decora la zona del sottosquadra [41].



Fig.1.6.1:la facciata del Grande Hotel Ausonia & Hungaria.

Concludo dicendo che questa breve panoramica riguardante l'uso della ceramica nelle architetture realizzate in un arco temporale che parte dal Medioevo per arrivare sino ai giorni nostri testimonia una serie di fatti: il primo è che la ceramica "da sempre" è stata un elemento decorativo protagonista delle architetture alla stregua della pietra e dei dipinti murali, il secondo è che sarebbe necessario un inventario delle architetture italiane decorate con tale materiale, per altro già invocato in sede di alcuni convegni dedicati (Albisola), infine, il terzo riguarda la sensibilità di coloro che si sono occupati di arte e di beni culturali intesi nella più ampia accezione che non hanno saputo comprendere la bellezza artistica del materiale ceramico frutto dell'ingegno umano capace di trasformare terra, acqua, aria e fuoco in opere di grande pregio, basti tra tutti citare i della Robbia, e per questo hanno declassato "l'arte del vasaio" ad arte minore abbandonandola alle ingiurie atmosferiche e contribuendo in tal modo alla perdita di molte di queste.

1.7 Le terraglie come materiali per l'architettura

La sperimentazione riguardante la produzione di terraglie, materiali caratterizzati da un corpo ceramico bianco e da una vernice piombifera, risale agli anni Venti del Settecento quando cinque città dello Staffordshire inglese, note con il nome di The Potteries (Burslem, Stoke on Trent, Hanley, Tunstall e Longton), iniziarono a competere tra loro per la realizzazione di un prodotto ad uso domestico di elevata qualità attraverso continue ricerche in campo tecnologico. Nel 1743 Enoch Booth produsse un prodotto caratterizzato da un corpo ceramico color crema, che una volta sottoposto a prima cottura, veniva rivestito per immersione con una vernice piombifera e cotto nuovamente. Nel 1756 Sadler & Green brevettano a Liverpool una nuova tecnica di decorazione meccanizzata detta "transfer printing" ovvero decalcomania. La decorazione monocroma poteva essere stampata su foglio di gelatina e poi applicata sul biscotto, dove in seconda cottura si scioglieva trasferendo il colore su di esso, oppure poteva essere realizzata appoggiando un foglio di carta velina prima su una lastra di rame incisa e cosparsa di colore ceramico misto a lino cotto e poi sul pezzo da decorare; accanto a tale tecnica nelle terraglie più ricercate si associava la tecnica "print and tint" in cui i contorni venivano stampati, mentre il resto veniva dipinto a pennello. Ma, sicuramente fu con

Joshia Wegwood (1730–1795) che le terraglie inglesi raggiunsero livelli qualitativi eccelsi. Wegwood fu il primo industriale a sfruttare la forza del vapore invenzione dell'amico James Watt all'interno della sua fabbrica e, attraverso continui investimenti e numerose ricerche sulle terre bianche, verso la seconda metà del XVIII secolo trionfò in tutt'Europa realizzando diverse opere anche tra i reali, tra cui le più celebri sono il Queen's ware (1765) prodotto per la regina Carlotta moglie di Giorgio III, il Portland Vase, ed il Frog service prodotto per Caterina II di Russia [42].

In Italia le prime prove di terraglia sono legate alla tradizione di maioliche con una prima fase sperimentale che dura circa un ventennio; la loro produzione si concentrò nelle zone in cui si trovava una materia buona da cavare, come nelle cave del Tretto in provincia di Vicenza dove si coltivavano argille di pregiatissima qualità, e caratterizzate da una secolare tradizione ceramica. In Veneto sorsero, quindi, diverse manifatture di terraglia e tra queste i migliori risultati li diede la fabbrica di Raffaele Passarin di Bassano del Grappa, dove si formò lo stesso Fabris che tra l'altro poi ne rilevò l'attività [42, 43]. Le terraglie venivano utilizzate, oltre che come materiale d'uso comune, anche per la produzione di piastrelle da rivestimento; in Inghilterra il fenomeno della decorazione assunse carattere così marcato che una casa poteva considerarsi completa solo quando possedeva un adeguato arredo ceramico. Le piastrelle venivano utilizzate non solo per rivestire pavimenti e pareti, ma anche per ricoprire colonne, stufe, caminetti, armadi a muro. In Italia è da ricordare la Manifattura Giustiniani che produsse diversi pavimenti a "tappeto" ad imitazione di quelli romani o ispirati alla cultura egizia, tra cui ricordiamo il pavimento per il Palazzo Primoli a Toma [44].

La caratteristica principale delle terraglie, come accennato, è quella di essere costituite da un corpo ceramico preparato con argille bianche accuratamente selezionate e prive di ferro. In funzione della porosità del corpo ceramico sono classificate in terraglie tenere con valori compresi tra il 18 ed il 20% e dure con valori compresi tra 8 e 12%. Il corpo ceramico viene preparato utilizzando un'argilla illitica o caolinitica, un fondente come il marmo, e una sabbia quarzifera o feldspatica. La cottura del corpo ceramico di una terraglia tenera è eseguito a 950-1000 °C, mentre nel caso della terraglia dura le temperature si collocano tra 1150-1250 °C fatto che permette lo sviluppo di una fase vetrosa. Per cottura si verifica la decomposizione dei materiali originali che reagiscono per formare fasi di neoformazione come wollastonite, ghelenite, diopside e anortite responsabili della coesione e della solidità del manufatto. Nelle terraglie tenere alla prima cottura segue l'applicazione del rivestimento vetroso, in genere in forma di frittata che cuoce a temperature inferiori. Nel caso di campioni con cromia la stesura pittorica viene applicata in seconda cottura (decorazione a gran fuoco), e si troverà poi all'interfaccia vetrina-corpo ceramico; a questo, nel caso di decorazioni complesse che necessitino di ulteriore colore, può seguire una terza cottura, detta a piccolo fuoco poiché le temperature di cottura sono inferiori rispetto ai precedenti casi ($T < 700$ °C) [45].

Scrive il Vasari raccontando dell'invenzione di Luca della Robbia,

"(...) considerando che la terra si lavorava agevolmente e con poca fatica, e che mancava solo trovare un modo mediante il quale l'opere che di quella si facevano si potessero lungo tempo conservare, andò tanto ghiribizzando che trovò modo da difenderle dall'ingiurie del tempo: perché dopo aver molte cose sperimentato, trovò che il dar loro una coperta d'invetriato addosso, fatto con stagno, terra ghetta, antimonio et altri minerali e misture cotte al fuoco di una fornace apostata, faceva benissimo questo effetto e faceva l'opere di terra quasi eterne (...)" [46].

L'estratto da Le Vite offre il primo spunto di riflessione riguardante la conservazione delle ceramiche. Il Vasari sta riferendosi all'invenzione della terracotta invetriata da parte di Luca della Robbia che, stanco della scultura in bronzo e in pietra che richiedeva tanta fatica e poco dava di ritorno, creò questo nuovo materiale partendo dalla terra ed escogitando poi un modo per renderla duratura nel tempo, l'invetriatura. Ed è facile da qui intuire come gli aspetti legati alla tecnologia ceramica siano determinanti nel preservarla dal tempo.

2.1 Degrado per tecnologia produttiva

Il materiale ceramico può subire degrado sin dai primi istanti di vita in funzione della sua composizione e del metodo di produzione. È stato infatti osservato che insorgono fenomeni di degrado quando le temperature ed i tempi di cottura non sono sufficienti a far reagire tra loro gli ossidi ottenuti per decomposizione delle materie prime in modo adeguato. La morfologia con cui questi fenomeni si manifestano corrisponde alla formazione di fratture e crepe nel biscotto, associate alla presenza a fine cottura di relitti di minerali argillosi e di ossido di calcio; le tensioni nel materiale si generano a causa di un aumento di volume, che è dovuto nel primo caso all'idratazione del relitto argilloso, mentre nel secondo alla presenza dell'ossido di calcio derivante dalla decomposizione del carbonato, che per idratazione forma il corrispondente idrossido, che poi ricarbonata per contatto con l'aria [47]. Fratture e crepe nel biscotto si possono formare anche quando la quantità di inerte nell'impasto è insufficiente a compensarne il ritiro.

Dal punto di vista tecnologico, una forma di degrado che interessa la vetrina è legata alla formazione di depressioni o piccoli fori (pinholes) causati dalle bolle di gas prodotte per decomposizione dei costituenti della vetrina e del corpo ceramico. Un altro tipo di degrado dipende dalla diversa contrazione della vetrina rispetto al corpo ceramico durante il raffreddamento in funzione del coefficiente di espansione termica. Questo aspetto influenza l'adesione vetrina-corpo ceramico; in particolare, quando la vetrina presenta una contrazione maggiore rispetto a quella del ceramico, sul rivestimento vetroso si formano fratture e cavilli determinati da tensioni e da sforzo a trazione. Nel caso in cui la contrazione del rivestimento sia minore, si verifica il fenomeno della frantumazione che consiste nella formazione di scaglie e nello spellamento della vetrina; nel caso estremo in cui la differenza in contrazione sia molto marcata si può arrivare anche alla frantumazione del biscotto [48].

Sulla conservazione della ceramica influisce, inoltre, il metodo di cottura. In particolare, fenomeni di degrado si manifestano nei processi di monocottura in cui la sospensione invetriante viene applicata su un corpo ceramico essiccato. In questo caso possono verificarsi rigonfiamenti per la presenza di bolle d'aria intrappolate nell'impasto argilloso e chiuse dal rivestimento, fratturazione determinata dall'espansione dell'argilla come conseguenza dell'assorbimento d'acqua dalla sospensione invetriante, eccessiva

contrazione del corpo ceramico con formazione di fratture e di scaglie [48]. Da quanto detto si intuisce che la buona adesione tra vetrina e ceramico, garantita tra l'altro anche dallo sviluppo di un'interfaccia costituita da cristalli di neoformazione (allumino silicati di potassio) di dimensioni micrometriche, è un requisito fondamentale per la durabilità del materiale. L'interfaccia, superficie di collegamento tra i due componenti, rappresenta la zona più sensibile poiché può rappresentare una via di accesso per l'acqua responsabile di reazioni chimiche, di degrado per azione fisica e di crescita biologica. Uno studio mediante microscopia elettronica a scansione condotto su azulejos portoghesi conservate in ambiente esterno ha evidenziato un fenomeno di delaminazione dell'interfaccia vetrina–corpo ceramico con presenza di fratture e craquelures generatesi in fase di raffreddamento e con diversa morfologia di propagazione nel rivestimento vetroso. Con lo scopo di determinare la causa–effetto di questo fenomeno, sono state effettuate alcune simulazioni in ambiente matematico MatLab che hanno dimostrato che nel caso in cui l'adesione vetrina – ceramico sia maggiore delle forze di coesione di quest'ultimo, le fratture si propagano in senso verticale verso il biscotto, mentre nel caso in cui le forze di adesione siano confrontabili con quelle di coesione le fratture seguono il percorso di minor resistenza propagandosi sotto vetrina e generando distacchi locali dal ceramico [49].

2.2 Degrado dovuto ad agenti esterni

Le ceramiche sono materiali lapidei artificiali [50] che poste in ambiente esterno subiscono, come i materiali lapidei naturali, fenomeni di alterazione e di degrado [51] legati principalmente alla loro porosità, che deriva dall'impaccamento cristallino, dalla decomposizione termica delle sostanze che producono una fase gassosa ed è favorita da basse temperature di cottura. Le ceramiche utilizzate in campo architettonico, di valore storico, sono mattoni e terrecotte con porosità compresa tra il 20 ed il 25%, maioliche e terraglie tenere con valori compresi tra il 18 e il 25% [52]. Si tratta, quindi, di materiali suscettibili di attacco da parte di agenti esterni come sali solubili ed inquinanti veicolati dall'acqua, che rappresenta una delle cause principali del degrado dei materiali lapidei, poiché è in grado di interagire con essi. L'acqua può essere assorbita dal materiale in forma liquida o come vapore secondo modi già noti in bibliografia [53–57].

L'acqua allo stato liquido può entrare in contatto con il materiale per risalita capillare, un fenomeno spontaneo grazie al quale riesce a risalire nei pori capillari quando l'attrazione verso la superficie del poro, dovuta alla formazione di legami a idrogeno (adesione) è superiore rispetto a quella tra le molecole d'acqua (coesione). Minore è il diametro del poro e maggiore è la forza di suzione. Di solito, la forza capillare è sufficiente a superare quella di gravità fino ad una certa altezza e, quando non intervengono altri fattori a perturbare il sistema, come l'evaporazione, l'acqua può risalire attraverso i materiali per diversi metri. Essa può penetrare in un solido poroso anche per diffusione, secondo la quale si verifica un movimento d'acqua da zone a più alto contenuto a zone a più basso contenuto, o per osmosi, un fenomeno di trasporto collegato alla presenza di sali solubili igroscopici nella soluzione acquosa di contatto, la cui caratteristica è quella di adsorbire molecole d'acqua dall'ambiente circostante. Infine, pioggia ed infiltrazioni dovute a scarsa manutenzione dei monumenti rappresentano un'ulteriore via di accesso per l'acqua all'interno delle ceramiche.

Allo stato gassoso, molecole d'acqua possono muoversi sulla superficie o all'interno del materiale nel momento in cui vengono raggiunte determinate condizioni termo–igrometriche. Ad esempio, se la temperatura della superficie è al di sotto del punto di rugiada dell'aria, si verifica la condensazione delle

molecole di acqua libera che si legano per formare un film liquido sulla superficie del materiale, da dove può muoversi secondo i meccanismi sopra descritti. Ma, la condensazione può avvenire anche all'interno dei pori della ceramica (condensazione interstiziale) quando la temperatura della superficie è al di sopra del punto di rugiada dell'aria vicina, mentre quella all'interno del materiale è più bassa. Un altro metodo di trasporto di acqua come vapore è per diffusione da zone d'aria dove ci sono molte molecole d'acqua a zone a più basso contenuto d'acqua, collegato a fenomeni di evaporazione e condensa. Molecole d'acqua possono essere anche adsorbite dalla superficie idrofilica della ceramica (adsorbimento igroscopico o igroscopicità), fenomeno possibile quando l'umidità relativa dell'aria è al di sopra di un valore limite funzione del tipo di materiale e della natura dei pori. Il processo è favorito in pori di piccolo diametro che possono riempirsi d'acqua anche per valori di umidità relativa inferiori al 100%. Così come l'acqua può penetrare in fase vapore nel materiale, allo stesso modo può uscire mediante evaporazione, che avviene quando l'aria in contatto con la superficie ha un'umidità relativa minore del 100%, quando c'è un movimento continuo di masse d'aria in prossimità della superficie, o mediante desorbimento, che si verifica solo quando l'umidità relativa dell'aria raggiunge valori molto più bassi di quelli tali per cui avviene l'adsorbimento.

Una volta che l'acqua è entrata in contatto con il materiale ceramico può indurre degrado in vari modi favorendo un'azione di tipo fisico mediante cicli di gelo/disgelo e dissoluzione/cristallizzazione di sali solubili che stressano il materiale, reazioni chimiche legate alla presenza di inquinanti e crescita biologica.

Nei cicli di gelo/disgelo il materiale viene disgregato grazie all'azione sinergica di due parametri. Il primo corrisponde alla pressione esercitata contro la parete dei pori dai cristalli di ghiaccio, controbilanciata dalla resistenza a compressione del materiale stesso; è un fenomeno che interessa in primis i pori di grandi dimensioni e che, poi, si estende a quelli di diametro più piccolo, tra cui quelli con dimensioni comprese tra 0,1 e 1 μm subiscono gli stress maggiori. Il secondo è collegato all'aumento di volume che l'acqua subisce nella transizione di stato liquido – solido e che interessa l'acqua in fase liquida intrappolata nei pori di zone ghiacciate del materiale, dove non c'è uno spazio sufficiente a sopportarne l'espansione in volume [53].

La presenza di sali solubili nella ceramica è responsabile di fenomeni di perdita di coesione, scagliatura, esfoliazione e polverizzazione sino alla caduta del supporto [58]. Sorgenti di sali sono i materiali da costruzione come sabbie, malte e mattoni o sorgenti esterne come, ad esempio, l'aerosol marino, i materiali usati negli interventi di restauro o il suolo su cui si trova l'edificio. I sali solubili più comuni sono solfati, nitrati, cloruri e carbonati di sodio, potassio, calcio, magnesio e ammonio. Quando l'acqua, che trasporta i sali, evapora a causa delle variazioni climatiche, raggiunge le condizioni di sovrasaturazione e si verifica la precipitazione dei sali in forma sia di efflorescenze sia di subflorescenze. L'azione distruttiva del sale è collegata alla sua solubilità; i sali poco solubili come il gesso sono pericolosi perché cristallizzano appena al di sotto della superficie dando luogo a fenomeni di bombatura sino al distacco. Sali molto solubili come cloruri e nitrati possono accumularsi, raggiungendo valori elevati di concentrazione e generando macchie scure nelle zone umide del supporto e possono apparire in forma di efflorescenze in condizioni di secco quando l'acqua evapora ed il sale precipita. Anche l'igroscopicità dei sali è un potenziale fattore di degrado perché contribuisce ad aumentare il contenuto di umidità nel materiale.

In conclusione, i sali solubili agiscono in tre modi nel determinare il degrado:

1. attirando molecole d'acqua e producendo fenomeni di osmosi ed igroscopicità che incrementano il contenuto di umidità;

2. producendo stress meccanici e fenomeni di sbriciolamento indotti da frequenti cicli di dissoluzione e di cristallizzazione;
3. producendo efflorescenze e subflorescenze quando la cristallizzazione avviene in vicinanza della superficie [53, 55].

L'acqua, oltre ai sali, può trasportare inquinanti atmosferici in contatto con le superfici, come documentato da alcuni studi sperimentali. Tra questi gli inquinanti più diffusi sulle superfici dei monumenti sono i solfati, che si formano prevalentemente in aria e vengono successivamente depositati sulle superfici; le incrostazioni gessose, che rappresentano il punto terminale di una serie di processi chimici e chimico-fisici, hanno solitamente un colore grigio-nero e la loro matrice include particelle praticamente insolubili di carbonati e silicati che si originano in atmosfera e che possono depositarsi per via secca o per via umida sulle opere [59, 60]. Prodotti di alterazione come calcite secondaria, tracce di gesso, tenardite e ossalati sono stati rivelati nei mattoni e nelle terrecotte ornamentali della Cà Granda a Milano; inoltre, indagini condotte mediante microscopia elettronica a scansione hanno messo in evidenza la presenza di uno strato nero di "deposito di fuliggine" costituito da calcio e zolfo sulle terrecotte ornamentali [61]. Il fregio decorativo in terracotta della cappella Portinari nella chiesa di S. Eustorgio a Milano presentava sulle finiture superficiali a cocciopesto tracce di gesso e su quelle a finto granito idromagnesite distribuita in forma di masse costituite da cristalli lamellari, entrambi riconducibili all'inquinamento [62]. Su un busto in terracotta, raffigurante Francesco Robortello e parte del suo monumento funerario conservato nel chiostro del noviziato della Basilica di Sant'Antonio (Padova), sono stati osservati fenomeni di esfoliazione, scagliatura e polverizzazione causati dall'azione dell'inquinamento atmosferico che ha depositato gesso e ossidi di ferro sulla superficie della terracotta [63]. L'effetto dell'inquinamento atmosferico è stato riscontrato anche sulla superficie della pala d'altare quattrocentesca in terracotta attribuita a Niccolò Pizolo e conservata nella Cappella Ovetari a Padova, sulla quale erano presenti depositi di colore grigio scuro costituiti da solfati, cloruri e nitrati [64].

L'acqua, infine, è essenziale per la crescita di microrganismi poiché permette che svolgano le specifiche funzioni metaboliche, e si può dire che non esistono materiali lapidei che ne siano totalmente immuni [65]. Alcuni batteri e funghi producono l'energia necessaria per la loro vita mediante reazioni chimiche di riduzione e di ossidazione di sostanze inorganiche; tali reazioni portano alla formazione di acidi (come il solforico da parte dei tiobacilli ed il nitrico da parte dei batteri del ciclo dell'azoto), che possono corrodere il materiale. In alternativa, altri tipi di funghi e batteri ricavano energia dall'ossidazione di sostanze organiche e portano alla formazione di acido ossalico. Le alghe, che necessitano della luce per la loro sopravvivenza, esercitano un degrado che si concentra maggiormente sulla superficie, mentre i muschi esercitano un'azione distruttiva penetrando fino a qualche centimetro nel substrato; i licheni, associazione tra un fungo ed un'alga, sono anch'essi molto diffusi sulle superfici esterne, e tra questi i licheni crostosi bianchi riescono a penetrare nel substrato per alcuni millimetri [53, 65].

A conclusione, le maioliche del chiostro di Santa Chiara a Napoli costituiscono l'unico esempio di materiale ceramico degradato dall'azione dell'ambiente esterno documentato in bibliografia. Il degrado si era manifestato sulla loro superficie in forma di "incrostazioni di colore marrone o verde oliva grigiastro" di spessore sottile. Sulla superficie sono state rilevate la presenza di efflorescenze costituite principalmente da solfato di sodio e di patina biologica costituita da alghe verdi tipo Muriella e blu tipo Cianophiceti, le cui

spore si sono insediate all'interfaccia vetrina-biscotto attraverso la fitta rete di cavilli e fratture della vetrina [66].

Nel caso dei rivestimenti vetrosi la caratteristica principale è la loro resistenza alla maggior parte dei composti chimici, e l'acido fluoridrico (HF) è indicato come l'unico reagente in grado di portare in soluzione il vetro secondo la reazione (1),

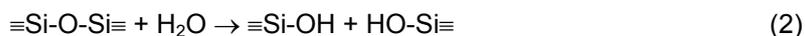


Tuttavia, diverse osservazioni sperimentali hanno evidenziato che il vetro, in realtà, è sensibile all'acqua. Già Boyle nel 1666 aveva notato che quando si distillava l'acqua in un recipiente di vetro si formava sulla superficie una polvere bianca, che interpretò come evidenza del fatto che i quattro elementi alchemici (acqua, aria, terra, fuoco) si potevano trasformare l'uno nell'altro. Alla fine del Settecento, Lavoiser, prima, e Scheele, poi, dimostrarono che la formazione della terra corrispondeva alla perdita in peso del recipiente in vetro. La resistenza del vetro verso le soluzioni acquose è, dunque, solo apparente. Tuttavia, la velocità di reazione è così lenta che esso risulta ai nostri occhi resistente e duraturo [67].

Il degrado del vetro è promosso da reazioni di dissoluzione e di scambio ionico, in particolare di lisciviazione, e dipende da diversi fattori come la composizione del vetro, dal tipo di soluzione con cui interagisce e di conseguenza dal pH, dall'ambiente in cui si trova e dalle condizioni termo-igrometriche. Le tipologie secondo cui si manifesta sono state classificate da Hench e Clark [66] che hanno identificato cinque livelli di corrosione corrispondenti a:

- formazione di un sottile strato di idratazione superficiale (tipo 1);
- formazione di un sottile strato di idratazione superficiale al di sotto del quale il vetro presenta una diminuzione in alcali (tipo 2);
- formazione sulla superficie di numerosi strati di reazione (tipo 3);
- dissoluzione del vetro con rilevante fenomeno di lisciviazione in atto (tipo 4);
- esclusivo fenomeno di dissoluzione così rapido da non consentire la lisciviazione (tipo 5).

L'acqua pura e, soprattutto, le soluzioni basiche sono responsabili del fenomeno di dissoluzione. Sebbene, la solubilità del vetro in acqua sia bassa, può verificarsi la rottura dei legami Si-O-Si, secondo la reazione (2):



Nel caso in cui tutti e quattro i legami Si-O di un tetraedro $[\text{SiO}_4]$ reagiscono, formalmente si arriva alla formazione dei monomeri dell'acido silicico $\text{Si}(\text{OH})_4$.

La dissoluzione del vetro è significativamente favorita in ambiente basico (3),



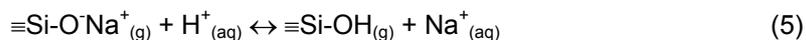
L'anione $\equiv\text{SiO}^-$ in presenza di acqua può reagire ulteriormente (4), e l'anione ossidrile può considerarsi catalizzatore della reazione.



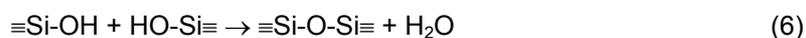
La dissoluzione del vetro aumenta all'aumentare del pH e come funzione lineare del tempo, secondo le reazioni riportate. Alcuni studi hanno evidenziato che questo comportamento può variare se nella soluzione e/o nel vetro vi sono ioni in grado di formare composti poco solubili; è il caso dei metalli alcalino terrosi come

calcio e berillio che hanno diminuito l'entità dell'attacco alcalino formando sulla superficie del vetro strati protettivi costituiti da calcio silicati idrati, chiamati fasi CSH [68].

Nel caso in cui il network del vetro venga in contatto con soluzioni acide, si verifica una reazione di scambio ionico tra i cationi modificatori di reticolo del vetro e i protoni della soluzione (5),



Tale reazione può avvenire grazie alla libertà di movimento dei cationi modificatori che possono migrare da spazi vuoti a spazi vuoti adiacenti sino ad arrivare alla soluzione di contatto. Studi sperimentali hanno evidenziato la formazione di uno strato particolare, paragonabile ad un gel, sulla superficie lisciviata; questo è risultato avere un contenuto in molecole d'acqua superiore rispetto a quello che si dovrebbe avere in base alla semplice reazione di scambio ionico, che è funzione della composizione del vetro. Tale presenza è stata imputata a vari fattori [69], quali la quantità di molecole d'acqua del protone (~ 0,45), la quantità di molecole d'acqua che accompagnano gli ioni, per cui studi sperimentali condotti su vetri binari alcali silicatici hanno evidenziato che essa aumenta passando dal litio al potassio, mentre decrementa con l'aumentare del contenuto dell'ossido alcalino, e la reazione di condensazione che coinvolge le unità Si-OH (6),



Conseguenza della formazione del gel è la fratturazione del rivestimento vetroso [68].

Esiste anche un degrado (weathering) associato all'acqua in fase vapore presente nell'aria, che viene assorbita sulla superficie del vetro. Il tipo di reazioni che si verifica è analogo a quelle che avvengono in soluzione e situazioni critiche si verificano quando l'umidità dell'aria è vicina al punto di rugiada o quando condensano piccole quantità di acqua sulla superficie del rivestimento. A questo, si aggiungono le variazioni delle condizioni climatiche; ad esempio, gli incrementi della temperatura determinano una diminuzione dei valori di umidità relativa, associata all'evaporazione dell'acqua, e portano ad un aumento dell'alcalinità e all'attacco della superficie, che assume un aspetto iridescente oppure opaca. L'effetto del weathering è spesso evidente sulle vetrate storiche del XVII-XVIII secolo delle chiese, che presentano la caratteristica patologia definita "vetro malato"; dal punto di vista compositivo sono vetri ad elevato contenuto di K₂O e basso di CaO con bassa resistenza chimica e con tendenza a formare incrostazioni superficiali costituite da gesso CaSO₄·2H₂O e singenite K₂SO₄·CaSO₄·H₂O, porose e in grado di trattenere acqua favorendo l'avanzare della corrosione [70].

Altre cause di degrado dei materiali ceramici possono, infine, essere ricercate nei movimenti strutturali, che generano tensioni nella struttura e possono provocare fessurazioni e rotture dei pezzi, perdite totali o parziali, nelle tensioni meccaniche dovute anche alle malte di allettamento per il loro rigonfiamento e assestamento, negli interventi di restauro eseguiti con metodologie non adeguate, gli urti accidentali, le cause naturali come i terremoti [71], l'usura come nel caso dei pavimenti dove il calpestio comporta prima la perdita del rivestimento, poi del corpo ceramico [57].

3.1 Luigi Fabris (1883-1952): biografia

Luigi Fabris, nato a Bassano del Grappa (Vicenza) il 23 agosto 1883, sin dalla giovinezza si distinse per le sue doti artistiche che lo portarono a frequentare il Regio Istituto di Belle Arti di Venezia, l'attuale Accademia, e a diplomarsi Maestro di Disegno e Arte. Le sue capacità erano tali che l'allora preside Antonio Dal Zotto gli fece mettere mano al calco in gesso della statua in bronzo di Carlo Goldoni, oggi conservata al Museo Civico di Bassano del Grappa. Nel 1908 sposò Eleonora Velo da cui ebbe due figli, Augusto e Gianantonio. Nel 1909 si trasferì a Ponte di Legno in Valcamonica, dopo aver vinto un concorso presso una scuola artigiana. Ma l'indole artistica del Fabris nella realtà di paese si sentiva soffocare per cui nel 1912 rientrò a Bassano, dove subentrò a Raffaele Passarin nella direzione della Scuola di Disegno; successivamente ne rilevò anche la fabbrica di terraglie nota con il nome di "Premiata Fabbrica Maioliche Artistiche profess. Passarin succ. Luigi Fabris". Di questo periodo è la decorazione della facciata del Grande Albergo Ausonia & Hungaria, unica opera monumentale del Fabris. La ceramica risultò essere per lui un materiale congeniale dal momento che gli offriva la possibilità di coniugare l'aspetto artistico con quello commerciale, molto più del disegno o della scultura. La prima produzione di ceramiche fu orientata verso la realizzazione di figure di gusto settecentesco come damine e cavalieri, soprammobili, centri tavola, alzate e lampadari, che vennero anche esportati all'estero. Con lo scoppio della Prima Guerra Mondiale per sfuggire ai bombardamenti sul fronte di Bassano decise di trasferirsi a Milano, dove aprì uno studio di disegno e scultura; non fece fatica ad ambientarsi nella nuova città dove riuscì ad integrarsi bene, tanto che gli furono commissionati alcuni monumenti come quello ad un Caduto dell'Aeronautica, il Monumento offerto dalle Province Venete all'opera Bonomelli, la Samaritana al pozzo e la Musa scrivente, opere che documentano bene le sue capacità di ritrattista grazie alle quali creava volti reali ed estremamente espressivi. Nella fase milanese non abbandonò l'arte della pittura e della ceramica ed iniziò, tra l'altro, ad interessarsi di porcellane a tal punto da aprire con i figli una fabbrica di porcellane policrome, che riscontrarono un discreto successo e vennero esportate anche al di fuori dei confini nazionali. La produzione restò tipologicamente simile a quella della fase bassanese con damine e cavalieri settecenteschi, gruppi di statue e pezzi complessi come fontane da centro tavola, specchiere, concerti, berline, talora impreziosite con oro zecchino. Il periodo fu così proficuo che decise di tutelarsi dai tentativi di imitazione creando il noto marchio di fabbrica, l'ancora rossa con il monogramma del nome. Nel 1929 partecipò alla fiera di Lipsia, che contribuì alla sua affermazione a livello internazionale, e sulla scia di questo successo personaggi illustri come Gabriele d'Annunzio e l'attore Ettore Petrolini gli commissionarono alcuni lavori. Le ceramiche di Fabris conquistarono addirittura il mercato estero in America del Nord e del Sud, Giappone, Australia, Persia oltre che in Europa; addirittura, la berlinese Rosenthal cercò di assicurarsene l'esclusiva per la Germania. Sfortunatamente, con lo scoppio della Seconda Guerra Mondiale la fabbrica di Milano andò distrutta durante un bombardamento nel 1942 e, così, i Fabris rientrarono a Bassano dove nel 1946 costruirono una nuova fabbrica. Nella città natale Luigi Fabris si dedicò anche alla vita pubblica e partecipò alla Commissione d'Ornato Comunale. Nel corso della sua vita ricevette vari riconoscimenti come targhe e diplomi, l'ultimo dei quali, un Diploma di Benemerenzza, gli fu consegnato il 14 maggio 1951. Luigi Fabris morì nel 1952 a Bassano del Grappa appena un anno dopo aver ricevuto l'ennesimo encomio [72].

3.2 II GRANDE ALBERGO AUSONIA & HUNGARIA

La decorazione ceramica della facciata del Grande Albergo Ausonia & Hungaria è l'opera maggiore di Luigi Fabris, progettata e realizzata tra il 1913 ed il 1916, quando l'artista si trovava alla direzione della fabbrica di maioliche rilevata al Passarin.

3.2.1 Storia di una nascita

Il Grande Albergo Ausonia & Hungaria si trova lungo il Gran Viale Santa Maria Elisabetta al Lido di Venezia. Voluta dall'imprenditore friulano Luigi Fabrizio, l'albergo è frutto di un progetto del 1905 dell'ing. Nicolò Piamonte (1855-1924) per l'ampliamento di un villino preesistente, noto come villino Tozzi, poi Brucker; l'edificio era semplice, su due piani, e si distingueva per lo spigolo arcuato ed una serie di trifore prospicienti il Gran Viale. L'impresa edile esecutrice dei lavori fu la Ditta Enrico Levi di Firenze con lo stesso Fabrizio alla direzione delle opere.

La costruzione dell'hotel fu ostacolata varie volte dal Comune, come si legge nei documenti d'archivio, preoccupato tra l'altro anche per l'altezza dell'edificio pari a circa 20 m poiché si sarebbe mal inserito nel contesto lidense costituito per lo più da alberi e villini. Per tale motivo l'inaugurazione arrivò due anni più tardi nel 1907. All'epoca la facciata dell'albergo era rivestita semplicemente da un intonaco di colore pastello verde-grigio, la cui monotonia era interrotta dalle lesene bianche, e nella zona di sottosquadra da un fregio a motivi floreali (fig.3.2.1.1), come si può ipotizzare da un progetto conservato nell'Archivio Storico di Venezia [73]; tuttavia, spiccava tra gli altri edifici per il carattere volutamente moderno sia dal punto di vista architettonico sia per l'apparato decorativo degli interni. Stucchi, marmorini, lesene e capitelli creavano un ambiente elegante in cui spiccava il soffitto della sala da tè e lettura dipinto da un pittore della cerchia di Giuseppe Cherubini o Alessandro Pomi, che raffigurò l'allegoria di Venezia come Fortezza ed una serie di puttini. Anche gli interni furono curati in ogni particolare e arredati con mobili di alta manifattura; al celebre ebanista milanese Eugenio Quarti (1867-1929) fu affidato l'arredo delle camere da letto, mentre a Jacob e Josef Khon, proprietari dell'omonima ditta, fu commissionato quello delle altre sale [41]. Nel 1914 il proprietario decise di rinnovare la facciata ed affidò l'incarico al noto artista bassanese Luigi Fabris.

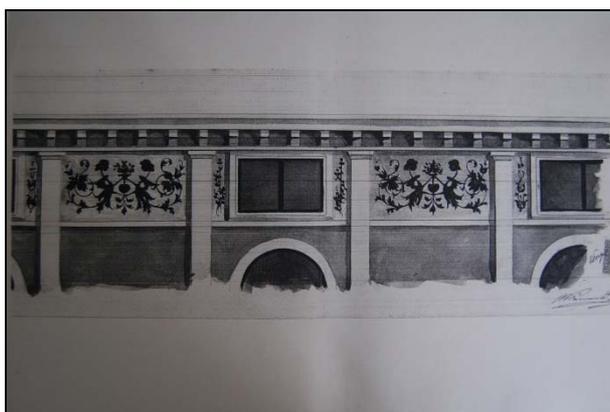


Fig.3.2.1.1: progetto per la decorazione della zona di sottosquadra, firmato dall'ing. Piamonte.

Prima di raccontare della facciata, è doveroso un inciso sul nome dell'hotel che è a suo modo una testimonianza dei rapporti che legavano la città di Venezia al Regno d'Ungheria. Il nome attuale, Grande

Albergo Ausonia & Hungaria, è solo l'ultimo di una serie di nomi che si sono succeduti dal primo decennio del Novecento sino ai giorni nostri, quando ai diversi appellativi di Hotel, Palace Hotel, Albergo, Grande Albergo erano accoppiati quelli di Hungaria, Ungheria e Ausonia. Il primo assegnato in assoluto fu il nome latino di epoca medievale Hungaria (1906), che il Fabrizio probabilmente scelse per diversi motivi come la vicinanza alla villa Pannonia e per omaggiare una terra da cui provenivano molti turisti per la villeggiatura, probabilmente anche come conseguenza dell'alleanza allora vigente tra l'Impero Austro-Ungarico e l'Italia. A testimonianza di ciò non solo il nome dell'hotel, ma anche un accurato depliant redatto in cinque lingue tra cui l'ungherese, l'insegna all'interno del suo ristorante "etterem", ed una serie di pietanze tipiche della cucina magiara. L'Hotel Hungaria non era l'unico che mostrava un occhio di riguardo per i turisti ungheresi, ed altri esempi testimoniati nelle cartoline dell'epoca sono l'hotel Excelsior, che su una balaustra aveva un'insegna che indicava la cucina al piano in lingua "konya asemeleten", e quella che compariva su diversi villini dove campeggiava la scritta casa ungherese "magiar haz".

Dopo la prima guerra mondiale venne preferito l'appellativo con cui i poeti latini chiamavano l'Italia, Ausonia, ed il nome diventò Albergo Ausonia o Ausonia Palace Hotel, che durante la seconda guerra mondiale, quando furono banditi i nomi stranieri, venne sostituito in Albergo Palazzo Ungheria.

Negli anni Trenta venne ripristinata la denominazione Ausonia Palace Hotel mantenuta fino al 1989 anno in cui fu cambiato in Hungaria Hotel. Dopo il restauro del 1999 venne aggiunto l'appellativo Palace (Hungaria Palace Hotel), mentre ai nostri giorni sono stati utilizzati entrambi, Ausonia e Hungaria, forse per mantenerne la memoria nel tempo [74, 75].

La decorazione della facciata dell'hotel Hungaria forse è ciò che meglio rappresenta dal punto di vista raffigurativo quel rapporto esistente tra Venezia e l'allora Regno di Ungheria, sancito con il patto della Triplice Alleanza.

Certamente, la realizzazione dell'opera non è stata meno facile della costruzione dell'hotel come ben documentato dalle fonti archivistiche conservate nell'Archivio Civico di Venezia [73], di cui si riportano di seguito alcuni estratti che testimoniano l'enorme lavoro progettuale del Fabris, intento a dover decorare una superficie di circa 700 m².

Il primo documento, datato 9/1/1913, corrisponde ad una lettera scritta dal prof. Luigi Fabris in carta intestata dove descrive il lavoro da fare per il rinnovo della facciata (fig.3.2.1.2-I). Questi scrisse di suo pugno: "Al pianterreno verranno applicate le piastrelle in ceramica come da campione consegnato sino all'altezza della pensilina; e gli altri piani verranno ricoperti nei fondi con piastrelle di tinta più chiara e a soggetti pure di frutta e tutte in bassorilievo. Il fregio della frutta a colori brillanti dividerà le piastre che stanno fra finestra e finestra tanto del primo come del secondo piano. Lo spazio libero del primo piano verrà occupato dal grande fregio a figure allegoriche più grandi del vero in rilievo e policrome (...). Tra il secondo e il terzo piano, (...) vi saranno negli spazi, fra finestra e finestra, dei medaglioni rappresentanti lo stemma di Venezia e d'Ungheria. Sopra le finestre del terzo piano vi sarà il fregio di putti e festoni corrente lungo tutta la facciata del fabbricato come dall'unito progetto" (fig.3.2.1.2-II).

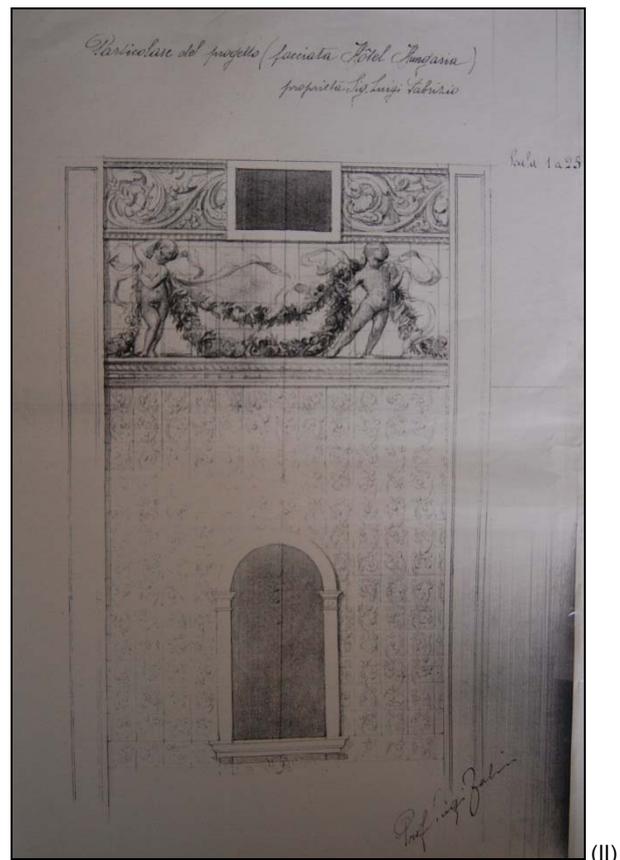
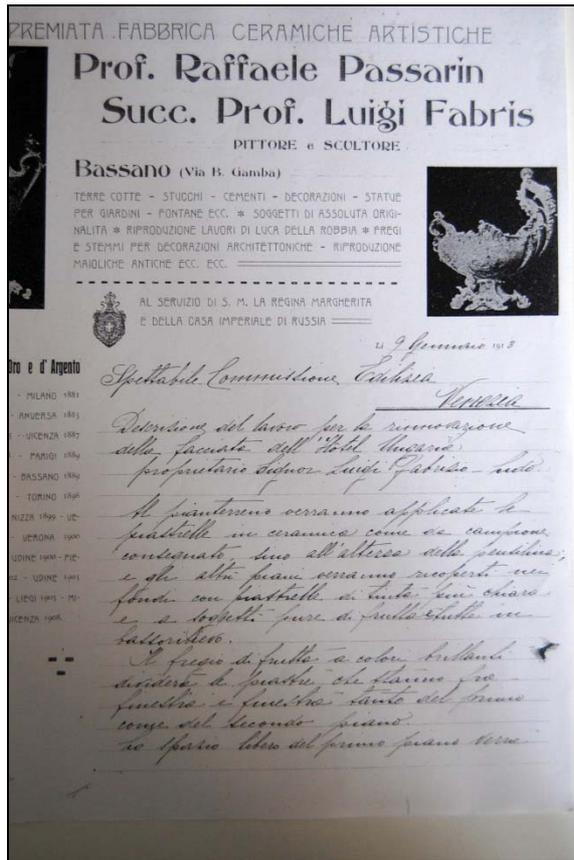


Fig.3.2.1.2: la lettera in carta intestata, inviata alla Commissione Edilizia, in cui il Fabris indica come intende eseguire la facciata dell'hotel Hungaria (I); progetto di dettaglio del fregio raffigurante putti reggenti festoni (scala 1 : 25) firmato dal Fabris(II) .

A distanza di un anno (7/1/1914) il prof. Luigi Fabris presentò alla Commissione Edilizia di Venezia il progetto di “decorazione in ceramica a gran fuoco” del prospetto dell’Hotel e dichiarò che esso sarebbe stato tutto coperto, ad eccezione delle pietre lavorate che contornano le finestre e le porte, di piastre tutte a bassorilievi variati.

La Commissione all’Ornato approvò in data 23/1/1914 la preparazione di un campione della decorazione da applicare in una porzione limitata; tuttavia, nel documento 18/3/1914 si apprende che la ditta esecutrice dei lavori iniziò una larga applicazione delle mattonelle in tutta la parte inferiore e che “in un reparto sull’alzata è stato completamente applicato il greggio di cemento”, pertanto la stessa venne invitata a sospendere subito i lavori. Il 15/4/1914 “Il Sig. Luigi Fabrizio proprietario dichiarò che per la corrente stagione sarebbe stata eseguita la decorazione soltanto del tratto di facciata sul Viale verso l’hotel Regina (...)”.

Tuttavia, nell’ultimo documento risalente al 5/6/1917 si legge che: “Contrariamente all’impegno assunto con la Commissione all’Ornato (...) di eseguire la decorazione soltanto del tratto di facciata sporgente sul Viale principale di S. Maria Elisabetta verso l’Hotel Regina, la ditta ha fatto eseguire la decorazione di tutte le facciate prospicienti il detto Viale. Inoltre non ha mantenuto l’impegno di sopprimere le fasce di ricorrenza fra le imposte delle finestre del secondo piano, né quelle fra le imposte delle finestre del primo piano. Non fu invece soppressa la decorazione con vasi. Il sig. Fabrizio non mantenne alcuno degli impegni assunti, e fece

eseguire arbitrariamente i lavori (...). Pertanto, l'ing. Capo decise di rimettersi al giudizio della Commissione all'Ornato che, infine, accettò il fatto compiuto.

La decorazione della facciata dell'Hungaria venne completata nel 1916, ma in quello stesso anno l'albergo fu costretto a chiudere a causa del Conflitto Mondiale.

Allegati alla documentazione d'Archivio vi sono anche i progetti della decorazione della facciata. Un primo, che Fabris indicò come campione dipinto, corrisponde ad un rilievo grafico della facciata sul quale vengono abbozzate le decorazioni "con vasi fiore e fronde" della fascia del primo piano e le sei figure femminili; sono riportate, inoltre, le decorazioni che intersecano le finestre ed una bozza degli stemmi. Il Fabris in questo progetto ben definì la decorazione a putti della fascia del terzo piano e quella a motivi floreali della zona di sottosquadra. Nel secondo rilievo grafico sono raffigurate con dettaglio maggiore le sei figure femminili, la cui postura in fase di esecuzione fu modificata rispetto al progetto originale. Viene disegnata con maggiore dettaglio anche la fascia del primo piano decorata con vasi e lo stemma con il leone di San Marco. Ultimo progetto allegato è un particolare in scala 1 a 25 del terzo piano corrispondente alla zona circostante le finestre decorata con motivi vegetali (melette selvatiche), il dettaglio della teoria di putti e il motivo floreale a girali del sottosquadra.

L'osservazione dei disegni preparatori del Fabris permette di apprezzare le sue capacità artistiche che rivelano sin dall'inizio la sua formazione di pittore. In particolare, i volti delle figure femminili seppur abbozzati sono carichi di espressività e l'insieme compositivo dell'intera facciata risulta essere armonioso e raffinato nonostante la complessità del progetto. Da quanto si intuisce leggendo i progetti, appare chiaro che alla base vi fosse uno studio dettagliato dei particolari e dei colori, il che fa presupporre che l'artista avesse realizzato un numero di disegni preparatori superiore a quanto consegnato alla Commissione all'Ornato. Progetto ardito per un ceramista che usualmente produceva oggetti di dimensioni contenute e che il Fabris aveva accettato probabilmente per affermarsi in modo definitivo in territorio veneziano, ma del quale non fu mai adeguatamente ricompensato se si considera che venne pagato dal Fabrizio solo con un soggiorno gratuito per lui e famiglia [74].

3.2.2 Lo schema compositivo della facciata

La facciata è stata in gran parte decorata con motivi vegetali e floreali all'interno dei quali hanno trovato spazio alcune figure muliebri e putti reggenti festoni (fig.3.2.2.1-I, II). In particolare, al piano terra è stato realizzato un rivestimento monocromo marrone di tralci di vite, mentre al primo piano mantenendo lo stesso colore è stato rappresentato un intreccio di rami di melo. La decorazione del secondo e terzo piano è ancora monocroma, ma di color "giallognolo chiaro" (come Fabris stesso indica nel progetto) di rami di melo.

L'insieme compositivo dell'intera facciata risulta ben scandito da una serie di lesene bianche che interessano tutta l'altezza e da elementi decorativi come:

- i vasi adornati da ghirlande di fiori da cui traliciano rami di melo ed inseriti come cornice marcapiano tra il primo ed il secondo livello,
- cinque medaglioni raffiguranti uno lo stemma del regno di Ungheria sormontato dalla corona di Santo Stefano, due le caravelle, due gli stemmi di Venezia costituiti dal leone di San Marco con il libro aperto,
- la raffigurazione monocroma a girali d'acanto presente nella zona di sottosquadra.



(I)



(II)

Fig.3.2.2.1: Grande Hotel Ausonia & Hungaria, ingresso principale (I) e parte centrale dove insistono le sei figure allegoriche (II).

La scena è dominata in modo preponderante dalle sei figure femminili presenti tra il secondo ed il terzo piano (fig.3.2.2.1-II), tra le quali le allegorie di Venezia e dell'Ungheria risultano essere le più importanti. Entrambe le figure rivelano le notevoli abilità di pittore dell'artista partendo dall'espressività dei volti sino all'eleganza delle vesti e ai chiaro-scuro che movimentano le figure, il tutto avvolto da una certa austerità e fierezza, chiaramente legate a ciò che esse rappresentano. Le due sono state raffigurate con postura differente rispetto a quella disegnata nei progetti custoditi in archivio; il Fabris, inizialmente, aveva posizionato le due fanciulle sedute l'una accanto all'altra e rivolte nella stessa direzione (fig.3.2.2.2), mentre in facciata sono sedute distanti, rivolte in direzioni opposte e con espressioni diverse (fig.3.2.2.3). Venezia ha uno sguardo fiero, indossa un peplo di colore rosa intenso e ha ai suoi piedi il leone di San Marco che tiene in mano il libro aperto (segno di pace). Ungheria ha un volto malinconico, indossa la corona di Santo Stefano, maglia in ferro, tiene in mano spada e scudo (che raffigura una parte dello stemma dei reali di Ungheria) e pesta un fascio di spighe; le spighe di grano spesso raffigurate in forma di covoni rappresentano abbondanza, ricompensa al lavoro e pace. Questo simbolo di prosperità qui è calpestato, e forse potrebbe rispecchiare il sentimento del Fabris per gli eventi politici dell'epoca (vedi poi). Risulta, inoltre, diverso il sedile su cui poggiano, che colloca Venezia su una scala di importanza superiore rispetto all'Ungheria: la prima è, infatti, seduta su un pilastro di colore bianco presumibilmente ad imitazione della Pietra d'Istria

ben definito e decorato nella parte alta della seduta da un fregio, la seconda, invece, poggia su un sedile appena accennato e avente lo stesso colore delle piastrelle di fondo.



Fig.3.2.2.2: allegorie dell'Ungheria (a sinistra) e di Venezia (a destra), progetto originale.

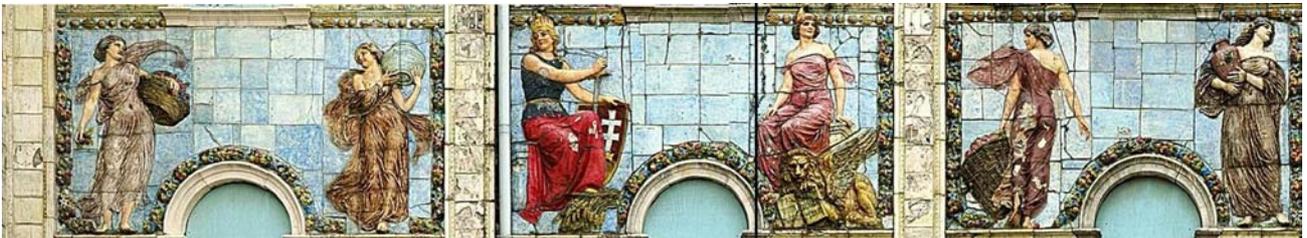


Fig.3.2.2.3: particolare della decorazione della facciata, dove nella parte centrale si trovano Ungheria e Venezia, mentre ai lati sono raffigurate le Quattro Stagioni.

Accanto all'Ungheria e a Venezia il Fabris ha collocato due figure femminili per lato, ancora una volta con disposizione diversa rispetto a quella presentata nel progetto originale (fig.3.2.2.2), in cui le fanciulle, a coppie, erano sedute vicine proprio come lo erano le figure principali. In facciata, invece, le quattro fanciulle, che raffigurano l'allegoria delle Quattro Stagioni, sono in piedi; anche in questo caso il Fabris dà piena dimostrazione delle sue abilità di pittore, arricchite dalle capacità di scultore che traspaiono soprattutto nella ricchezza del drappeggio delle vesti.



Fig.3.2.2.4: allegoria delle Quattro Stagioni, dove a sinistra è presente la primavera e a destra l'estate.

Muovendosi da sinistra verso destra, la prima figura muliebre è l'allegoria della Primavera: questa indossa una veste di colore rosa, la testa, con i capelli neri, è rivolta verso destra, nella mano sinistra tiene dei frutti, mentre in quella destra un cesto contenente uva e mele. Accanto l'Estate con i capelli biondi (l'unica), il volto abbronzato, rivolta verso la Primavera; indossa una veste color nocciola, che lascia un seno scoperto e sorregge sulla spalla destra un'ampia otre di colore azzurro con decorazioni a stelle (fig.3.2.2.4). Segue l'Autunno, dai capelli neri e la testa cinta da una fascia rossa; la veste è di colore rosa e con la mano sinistra tiene il manico di un cesto contenente mele, mentre guarda l'Estate, ma è raffigurata di schiena rispetto alle altre stagioni. Infine, l'Inverno dai capelli neri e la testa circondata da una fascia azzurra con un fiore giallo, lo sguardo è lontano rivolto verso destra, la carnagione è molto pallida rispetto a quella delle altre figure, indossa una veste color nocciola e tiene tra le braccia un vaso di colore rosso (fig.3.2.2.5).



Fig.3.2.2.5: allegoria delle Quattro Stagioni, dove a sinistra è presente l'autunno e a destra l'inverno.

La scena nel suo insieme incorniciata dai motivi floreali e vegetali è pervasa da una sensazione generale di movimento che scaturisce dalla linea che genera le diverse posture assunte dalle fanciulle, il modo in cui sono rivolte le teste, le vesti che cadono leggere sui loro corpi e dall'alternanza del colore delle stesse.

Le altre figure rappresentate in facciata sono i putti della fascia del terzo piano, reggenti festoni ricchi di frutti e fiori intrecciati a nastri svolazzanti di colore azzurro, con sonagli infilati alle estremità. La postura delle figure, l'andamento dei festoni e lo svolazzare dei nastri contribuiscono ancor più a quel senso generale di movimento che tra l'altro ben si armonizza con la struttura curvilinea del palazzo.

Infine, degna di nota è anche la scelta cromatica dell'artista rispetto all'estensione della facciata. Sicuramente non era semplice creare un gioco di colori che non appesantisse i 700 m² di superficie e il Fabris ne è stato pienamente capace, scegliendo per il piano terra ed il primo piano un colore scuro e caldo, che dà un senso di stabilità e solidità all'edificio e colori chiari come l'azzurro e il "giallognolo chiaro" per i piani superiori che conferiscono un senso di leggerezza alla struttura che ben si eleva verso il cielo.



Fig.3.2.2.6: fregio con la teoria di putti reggenti festoni.

3.2.3 Aspetti storici e iconografia

Considerando la scena centrale nel suo insieme, è facile chiedersi se la scelta del Fabris sia stata semplicemente di carattere stilistico-figurativo, specchio della “moda del tempo”, oppure se sia eventualmente correlabile agli eventi politici, riflessi nell’espressione e nelle posture delle figure allegoriche. Chiaramente non è possibile escludere l’una o l’altra possibilità, e diventa facile fantasticare avanzando alcune ipotesi.

Dal punto di vista storico, l’opera si contestualizza in un momento tra i più critici in assoluto e coincidente con lo scoppio della Prima Guerra Mondiale. Ricordiamo che nel 1882 Bismark aveva perfezionato l’asse austro-tedesco attraverso la Triplice Alleanza, coinvolgendo anche l’Italia, che in questo modo veniva inclusa fra le potenze nell’orbita degli Imperi centrali. Quando il 28 giugno 1914 a Sarajevo l’assassinio dell’arciduca Francesco Ferdinando, erede al trono di Vienna, e di sua moglie da parte di un giovane serbo fornì all’Austria un pretesto per dichiarare guerra, l’Italia si divise fra neutralisti ed interventisti, che volevano sottrarre all’Austria Trento e Trieste in modo da completare l’unità nazionale [76].

Riflettendo sulle bozze dei disegni presenti in Archivio e sulla rappresentazione effettiva fatta dal Fabris in facciata, si potrebbe avanzare l’ipotesi che questo cambiamento sia stato dettato dai sentimenti politici del Fabris, che probabilmente in una prima fase aveva visto di buon occhio l’alleanza con tedeschi e austriaci, mentre al momento della dichiarazione della guerra, maturò un cambiamento di idee nei confronti della Triplice Alleanza e forse un distaccamento dal sistema di alleanze. Un’altra riflessione riguarda il fatto se vi fosse o meno un nesso tra le allegorie centrali e le Quattro Stagioni e qui si potrebbe ipotizzare che il Fabris le avesse inserite come simbolo del trascorrere del tempo, e forse per esprimere quel cambiamento di posizione dell’Italia rispetto alla politica austro-ungarica.

In merito all’aspetto stilistico-figurativo, offrono lo spunto per una riflessione le Quattro Stagioni ed è naturale pensare che il Fabris si potesse essere ispirato alle “Stagioni” di Alfons Maria Mucha (1860-1939), uno dei maggiori esponenti del movimento artistico Art Nouveau all’interno dell’Impero Austro-Ungarico. Mucha rappresentò infatti per ben due volte le Quattro Stagioni: una prima versione è del 1896, una seconda del

1900 [77]. In particolare, si osserva un'analogia con quest'ultima per quanto riguarda la disposizione dei corpi delle fanciulle (Primavera ed Estate sono rivolte l'una verso l'altra, mentre Autunno ed Inverno volgono lo sguardo in direzione opposta), perciò si può ipotizzare che all'epoca il Fabris avesse in mente proprio la produzione artistica di uno degli esponenti migliori del Secessionismo.

Concludo dicendo che le idee espresse sono chiaramente semplici supposizioni e come tali vanno prese, tenendo bene a mente che non sarà mai possibile conoscere la vera intenzione dell'artista.

3.3 L'Art Nouveau

Sia l'hotel Hungaria sia la decorazione della facciata sono inquadrabili proprio all'interno del movimento artistico Art Nouveau, nella connotazione del Liberty italiano.

L'Art Nouveau è stato, probabilmente, il primo movimento artistico inteso in senso moderno, e prese vita nell'Europa della fine Ottocento. Tale corrente sin dalla sua nascita fu indissolubilmente legata al concetto di stile con finalità decorativa, lo stile ornamentale, come testimoniano le varie allocuzioni con cui venne identificato nei vari paesi europei: *Modern Style* in Gran Bretagna, stile *Coup de Fouet* o *Velde Stile* in Belgio, *Jugendstil* in Germania, *Sezessionstil* in Austria, *Liberty* o *stile Floreale* in Italia, *Modernismo* in Spagna. Ma, qui il concetto di stile deve essere inteso in senso moderno, ovvero come insito nella natura umana ed espresso attraverso una forma di linguaggio, sia essa letterario o figurativo.

In questo periodo nel campo architettonico, della decorazione d'interni e delle arti applicate furono ottenuti molti risultati innovativi. Horta e Van de Velde in Belgio, Guimard in Francia, Endell in Germania, Otto Wagner, Olbrich e Hoffmann in Austria, Gaudì in Spagna e Mackintosh in Inghilterra firmarono architetture dalle linee morbide e curve caratterizzate dall'uso ragionato del colore e con decorazioni di tipo floreale almeno nella prima fase Art Nouveau.

Nel campo delle arti applicate l'arte nuova in prima battuta proseguì gli intenti delle Art & Crafts britanniche che volevano la rivincita dell'artigianato sull'industria, ma successivamente furono superati nell'ottica di instaurare un accordo perfetto tra arte e industria, dando così la possibilità di creare oggetti eleganti, studiati dal punto di vista estetico e funzionale, ma alla portata di tutti. In tal modo le arti applicate furono sottratte alla sfera dell'artigianato e conquistarono un posto tra le arti maggiori gettando le basi del moderno design [6, 36].

3.3.1 Origine del movimento: fonti ispiratrici, figure chiave e luoghi

Il "rivestire l'idea di una forma sensibile" è stato il motivo guida di questa corrente, che si distinse non solo per il programma di rinnovamento estetico, ma anche per la volontà di vivere l'arte come esperienza totale sia sul piano etico sia su quello culturale.

Il linearismo strutturale, ovvero il concetto secondo il quale la linea si fa struttura dando corpo e volume all'opera e generando così la materia, è stato il principale elemento caratterizzante di questa corrente, unitamente a quello di fluidità ed eleganza data ai corpi dalla linea per la sua stessa natura.

Il concetto della linea e tutto il movimento artistico fondano le proprie origini innanzitutto nelle opere di Heinrich Füssli (1741-1825) e, poi, nel Manierismo, nel Barocco, nelle volute Rococò e nelle poetiche prerafaellite. Fonte certa di ispirazione furono i testi di William Blake (1757-1827), poeta e scrittore messianico, che si esprimeva attraverso i simboli, e *Songs of Innocence* (1789), il suo primo testo miniato, è

un esempio di perfetta simbiosi tra il testo (la linea delle parole) e l'illustrazione (la linea delle figure). Tuttavia, il legame più diretto fu quello instaurato con la corrente preraffaellitica di Dante Gabriel Rossetti (1828-1882), che per la sua produzione artistica si ispirò allo stesso Blake dal momento in cui nel 1847 acquistò un suo taccuino di poesie e disegni. Per i Preraffaelliti il modello stilistico di riferimento era quello del periodo antecedente a Raffaello, sinonimo di classicismo naturalistico ed intellettuale e perciò rifiutato, ed era rappresentato dall'arte primitiva, dalla mitologia classica medievale, dal mondo cristiano cavalleresco delle Crociate.

Al pittore americano James Abbot McNeill Whistler (1834-1903), amico di Rossetti, si deve la diffusione a Londra della cultura orientale, di cui era estremamente innamorato. In particolare, egli era profondamente attratto dal Giappone e riflesse questa passione in tutte le sue opere, la più celebre delle quali è la Peacock Room di Palazzo Leyland a Londra (1876-1877) creata come cornice per il suo quadro "La Princesse du Pays de la Porcelaine". Grazie a quest'opera il soggetto del pavone diventò uno di quelli chiave di tutta la produzione pittorica e illustrativa dell'Art Nouveau. Accanto ad esso quello della farfalla ed il colore giallo che con il blu, il verde, il viola ed il turchese sono stati tra i preferiti da tale corrente. Questi motivi, poi, con Beardsley (1872-1898) acquistarono sempre più rilievo nelle rappresentazioni, insieme a quelli del cigno, del giglio e della ninfea.

Infine, il Gothic Revival, nato in Inghilterra nella seconda metà del XVIII secolo, fu accanto al linearismo e all'orientalismo, un'altra fonte di ispirazione. Il Gothic Revival altro non era che la ripresa dello stile gotico, quello imperante nel Medioevo, un'epoca che era vista come profondamente contrassegnata dalla spiritualità e dalle battaglie sociali per l'affermazione dei popoli. L'Art Nouveau promosse in questo senso un'opera di moralizzazione dei costumi, essendo l'arte una forma di attività artigianale dell'uomo (oggetto come frutto di cultura, esperienza e perizia) e di contatto diretto con le esperienze della vita (oggetto inteso nel senso della fruizione).

Linea, Oriente e Gothic Revival in Art Nouveau determinarono una nuova concezione dello spazio e dell'architettura, concepiti come opere create dall'esterno dall'uomo che con il movimento della sua mano genera la linea in grado di conferire ritmo alla struttura, spesso caratterizzata da una asimmetria d'insieme. Le architetture strutturate come nastri si contorcevano e avvolgevano lo spazio, quasi implodendo, per elevarsi verso l'alto. Un esempio, fra tutti, la Sagrada Família di Antoni Gaudí (1883-1926) (fig.3.3.3.1).



Fig.3.3.3.1: Tempio della Sagrada Familia, Antoni Gaudí (Barcellona, 1883-1926); facciata della Nascita (I) e Crocifissione (II).

Architettura ed arti applicate Art Nouveau si manifestarono dapprima in Belgio, dove gli architetti Horta e Van de Velde progettaron edifici, mobili, tappezzerie e suppellettili con decorazioni naturalistiche funzionali al loro uso, per approdare quindi nei paesi di lingua tedesca all'epoca dominati dall'Impero Austro-Ungarico. A Monaco, Berlino, Vienna gruppi indipendenti di giovani artisti diedero vita al fenomeno delle Secessioni, che sancivano una separazione rispetto al naturalismo ed alla cultura accademica, manifestando un nuovo approccio all'arte, promossa attraverso una serie di riviste, quali *Jugend*, *Pan*, *Ver Sacrum*. Il loro credo fu quello di promuovere il dibattito culturale in prospettiva della libertà di espressione; l'interdisciplinarietà che mirava al coinvolgimento in campo artistico delle diverse tecniche come pittura, scultura, architettura, illustrazione fu un elemento caratterizzante.

In Austria il movimento Art Nouveau nacque a Vienna nel 1897 quando Gustav Klimt fondò la rivista *Vereinigung Bildender Künstler Österreich Sezession*, fu aperta la mostra internazionale degli esponenti Art Nouveau ed uscì la rivista *Ver Sacrum*. In architettura il padre fondatore è stato Otto Wagner che firmò la stazione della metropolitana di Vienna (1897), la chiesa di Nussdorfer (1897) e la *Majolikahaus* (~1898). Il suo testo *Modern Architektur* del 1895 divenne un classico di ampia divulgazione che contribuì alla diffusione dello stile viennese dapprima in Germania e poi in Italia. Adolph Loos segnò il distacco dal decorativismo per arrivare ad uno stile "cubico levigato" che aprì la strada all'architettura moderna, che trapela in alcuni esempi come il *Bar Kramer* (Vienna, 1907), la casa di Tristan Tzara (Parigi, 1926), la casa di Josephine Baker (Parigi, 1898).

In Germania il movimento visse due fasi: la prima di tipo naturalistico floreale e la seconda di astratto geometrico vicina al modello austriaco del secondo periodo Art Nouveau. Simbolo del movimento tedesco fu l'opera di Hermann Obrist nota come *Peitschenhieb* (*La Frustata* o *Ciclamini*, 1895), carica di forza esplosiva ed esemplificante al meglio l'idea dell'Art Nouveau. In architettura, invece, è August Hendell ad emergere con il celebre rifacimento dell'*Atelier Elvira* (Monaco, 1897-1898) dominato da una raffigurazione a

colpo di frusta che ricorda una conchiglia, poi distrutto nel 1944 dai nazisti. Ma la figura di maggior spicco è quella di Peter Behrens, esponente della seconda fase dell'Art Nouveau, il cui nome è principalmente legato alla progettazione e realizzazione della fabbrica di turbine Aeg (1909), edificio pensato come un grande contenitore architettonico per le attività umane. In campo grafico, non è possibile non citare Otto Eckmann, fondatore della rivista Jugend (1896) e collaboratore anche della rivista Pan, che contribuì alla propagazione dello stile viennese di Van de Velde anche in Germania.

In Italia il movimento Art Nouveau fu da sempre collegato al nome Liberty, come conseguenza del successo riscosso degli oggetti e delle opere, essenzialmente di tipo esotico, esportate nel nostro paese dai magazzini di Arthur Lasenby Liberty di Londra. Ma, tale movimento si manifestò in una fase più tarda rispetto al resto d'Europa per le diverse condizioni sociali, economiche e culturali del Paese, unitamente al ritardo con cui si manifestò la rivoluzione industriale. La data di nascita è considerata il 1902, l'anno dell'Esposizione Internazionale di Arte Decorativa di Torino, e della fondazione della rivista "L'arte decorativa moderna" che si prefiggeva lo scopo di divulgare la nuova tendenza artistica, alla ricerca del giusto connubio tra arte industria e artigianato.

In campo architettonico, la prima vera opera inquadrabile nello stile Art Nouveau, è stato il padiglione per l'Esposizione di Torino, opera di Raimondo D'Aronco architetto udinese, che riuscì a svincolarsi totalmente dalla tradizione architettonica che guardava al recupero stilistico classico. E Torino, per il suo carattere di città internazionale, è stata una di quelle città in cui il Liberty è stato accolto con entusiasmo culturale. Un altro edificio da ricordare è la sede Fiat di Premoli, espressione seppur in forma più lieve del concetto di "contenitore architettonico" elaborato da Peter Behrens.

L'architettura Liberty si affermò, poi, nei centri che come Torino erano riusciti ad emergere dal punto di vista sia politico che economico e sociale, come Milano, Roma e le città dell'Emilia Romagna. A Milano l'esempio più rappresentativo è Palazzo Castiglioni (1903), opera di Giuseppe Sommaruga, che progettò anche Villa Romeo (1908), attuale Clinica Colombo. Spostandosi verso Roma, le figure più attive e in grado di rappresentare lo stile Liberty inteso in senso internazionale sono Ernesto Basile, autore di Palazzo Montecitorio, lo stesso Sommaruga con Villa Aletti (1897) e Gino Coppedè che creò un intero quartiere che porta il suo nome. A Bologna si ricorda Paolo Sironi, milanese, che lottizzò un'intera tenuta agricola dove costruì una serie di villette liberty. A Palermo è il nome di Ernesto Basile ad emergere non solo in campo architettonico, ma anche in quello degli arredamenti; tra le sue opere più note Villino Florio (1899-1903), Villa Igea (1899-1903) e Palazzo Utveggiò (1901-1903). Infine, a Firenze le architetture Liberty trovarono consenso nella realizzazione di strutture turistiche come gli hotel e le stazioni termali e, tra le figure chiave, sono da ricordare l'architetto Giovanni Michelazzi e Galileo Chini, forse gli unici ad avere compreso la lezione di Otto Wagner, ben rielaborata nell'architettura e nella decorazione del Villino Broggi-Caraceni (1910-11).

3.3.2 Un'ultima riflessione: Il Fabris e l'Art Nouveau

È lecito riflettere su come Fabris potesse aver accolto la nuova arte e quali influenze potesse aver subito, oltre al già menzionato Mucha. La decorazione della facciata, progettata ed eseguita tra il 1913 ed il 1916, si inserisce nel pieno periodo Liberty italiano, quando in Europa erano stati realizzati alcuni tra i più significativi edifici in stile Art Nouveau, come quelli tedeschi e austriaci di cui sopra. Sicuramente il Fabris non fu

estraneo al nuovo movimento artistico che stava prendendo piede in Italia e lo reinterpretò, secondo il suo gusto facendo un ampio uso della linea curva, delle figure femminili e dei motivi della natura. Ma, accanto a questa sua apertura, forse più una curiosità verso la nuova arte, fece trapelare la sua formazione accademica legata allo stile neorinascimentale, in cui è inquadrabile il fregio decorato con putti, festoni e nastri, un soggetto tanto caro alla scuola veneta di tradizione mantegnesca. Tale soggetto tra l'altro fu proposto anche da Chini nelle ceramiche per il villino Broggi-Caraceni e per le pareti della Sala del Sogno della Biennale, pertanto si può ipotizzare che il Fabris avesse visto anche i suoi lavori; tuttavia, a differenza di Chini, egli non volle o forse non riuscì a conferire a questa raffigurazione una connotazione in chiave Art Nouveau.

L'opera d'arte in quanto tale definisce uno spazio autonomo in cui essa si determina, inserendosi ed insistendo nello spazio fisico in cui l'uomo vive [78]. Questa condizione costituisce di fatto la fonte di un'infinità di problemi legati al luogo in cui è collocata.

Conoscere lo spazio in cui si trova un'opera diventa, così, un aspetto di fondamentale importanza poiché aiuta a comprendere le possibili interazioni tra la materia che la costituisce e ciò che la circonda, valutando in via preliminare le cause di un potenziale degrado ed i suoi effetti. Il rilevamento dei fattori fisici di un luogo e l'analisi dei dati diventano per tale motivo strumenti utili a contestualizzare l'ambiente in cui un'opera sussiste.

Nel caso del Grande Hotel Ausonia & Hungaria è stata effettuata una valutazione del luogo in cui è presente, il Lido di Venezia, considerando una serie di fattori fisici rilevati e resi disponibili dalla stazione agrometeorologica ARPAV installata nella località Cavallino, Treporti (Venezia); la sua vicinanza al Lido di Venezia ha consentito di avere a disposizione parametri molto rappresentativi dell'area di interesse. La sua posizione agli effetti delle osservazioni meteorologiche è ottima poiché, per un largo raggio all'intorno, non esistono edifici di mole tale da pregiudicare le misurazioni di taluni fattori climatici quali la direzione e velocità del vento. Inoltre, l'osservatorio è lontano da fabbriche od opifici che con i loro fumi potrebbero parimenti perturbare le manifestazioni dei fenomeni meteorici. È da notare, a tale proposito, che la zona industriale di Marghera si trova a Nord-Ovest della stazione, ed i venti del 4° quadrante (da Ovest a Nord) sono tra i meno frequenti nella zona di osservazione. Inoltre, per quanto riguarda la direzione e la velocità dei venti sono stati considerati anche i dati provenienti dalla stazione posta nell'Istituto Cavanis, in Rio Terà Foscarini (Venezia) in modo tale da ottenere un quadro il più completo possibile.

4.1 Caratterizzazione meteo-climatica

Prima dell'intervento di restauro eseguito nel 2007, la facciata del Grande Hotel Ausonia & Hungaria presentava evidenti segni di degrado che si manifestavano con sviluppo orizzontale e verticale, e che interessavano sia la vetrina sia il corpo ceramico. Pertanto, nella ricerca delle cause che l'hanno determinato sono stati analizzati i principali fattori meteo-climatici che caratterizzano il Lido di Venezia.

Il Lido di Venezia è una striscia di terra che si estende all'incirca per 12 km dal porto di San Nicolò a quello di Malamocco, compresa tra la laguna di Venezia ed il Mare Adriatico. Lo stretto litorale si formò in tempi antichi per l'apporto di sabbie dal fiume Piave in parte affiancate e sovrapposte ad antichi depositi provenienti dal Brenta. Dal punto di vista compositivo queste sabbie sono caratterizzate da un alto contenuto in clasti carbonatici, da bassi contenuti in quarzo e feldspati, e dall'abbondanza di augite come minerale pesante [79]. L'ambiente è stato contestualizzato dal punto di vista climatico raccogliendo i dati riferiti a misure di temperature medie minime e massime, percentuale di umidità relativa, radiazione solare totale, precipitazioni, direzione e velocità dei venti. I dati corrispondono ai fattori climatici rilevati più di frequente nel campo della conservazione e, ad eccezione di quelli relativi alla direzione prevalente dei venti, sono espressi in termini di medie mensili ed annuali.

4.1.1 La temperatura

La temperatura e le sue variazioni giornaliere e stagionali costituiscono un fattore fisico fondamentale poiché influenzano il comportamento fisico-meccanico del materiale. In particolare, il suo effetto si esplica in una graduale disgregazione meccanica collegata a fenomeni di espansione termica differenziale, a variazioni del contenuto d'acqua assorbita e del grado di saturazione del vapor acqueo, a cicli di gelo e disgelo, con conseguente perdita delle caratteristiche originali di coesione all'interno di uno stesso materiale - ovvero la vetrina, il corpo ceramico, ecc. - e di adesione tra il rivestimento vetroso ed il biscotto, ma anche tra quest'ultimo e la malta. Dipendono altresì dalla temperatura dell'aria anche i fenomeni di precipitazione dei sali solubili e la possibilità di creare un habitat favorevole per la crescita biologica. [80].

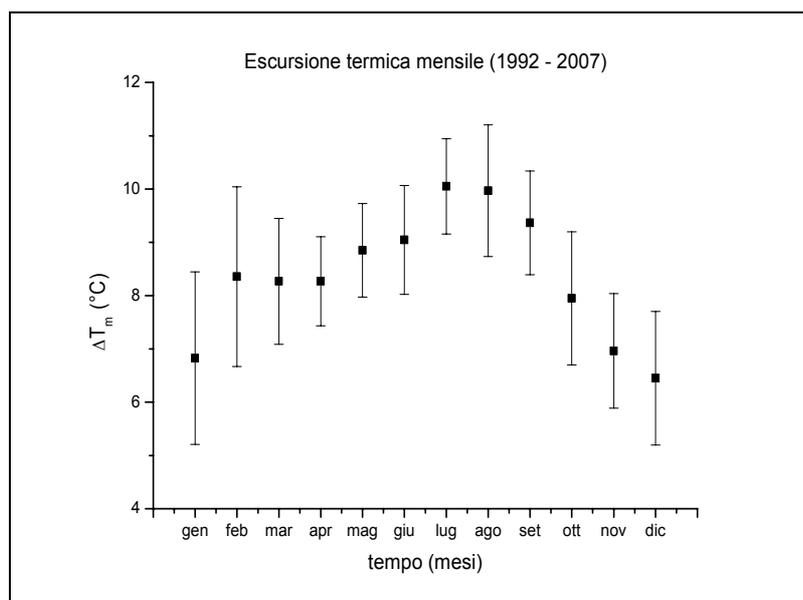
Nelle tavole 1-4 sono riportati i dati corrispondenti alla temperatura dell'aria - minima, media e massima - rilevata a 2 m da terra, espressi in °C, e l'andamento delle temperature nell'arco temporale compreso tra il 1992 ed il 2007. In particolare, nella fig. a (tav.4) che rappresenta la distribuzione dei valori medi delle temperature minime, è possibile osservare che temperature vicino a 0 °C o appena inferiori sono state raggiunte nei mesi più freddi corrispondenti a dicembre, gennaio e febbraio; di conseguenza, è ragionevole ipotizzare che in questo periodo l'acqua abbia potuto determinare un degrado di tipo fisico determinato dallo sviluppo di pressioni associate a transizioni liquido-solido (cicli di gelo e disgelo).

Un ulteriore contributo all'invecchiamento del materiale proviene dalle escursioni termiche, qui calcolate su base mensile e su quella annuale.

Nella tavola 5 sono riportati i valori relativi all'escursione termica mensile ΔT_m , definita come differenza tra il valore medio della temperatura massima di uno specifico mese (T_{max}) e il valore medio della temperatura minima dello stesso mese (T_{min}),

$$\Delta T_m = (T_{max} - T_{min})_{mese}$$

La distribuzione dei dati (fig.4.1.1.1) indica che l'escursione termica su base mensile presenta un andamento abbastanza costante con valori compresi tra 6,5 e 10 °C.



Mese	ΔT_m	Dev. St.
gen	6,8	1,6
feb	8,4	1,7
mar	8,3	1,2
apr	8,3	0,8
mag	8,9	0,9
giu	9,0	1,0
lug	10,1	0,9
ago	10,0	1,2
set	9,4	1,0
ott	8,0	1,2
nov	7,0	1,1
dic	6,5	1,3

Fig.4.1.1.1: la figura rappresenta i valori di escursione termica mensile per il periodo compreso tra il 1992 ed il 2007; i valori medi sono compresi tra 6,5 e 10,1 °C.

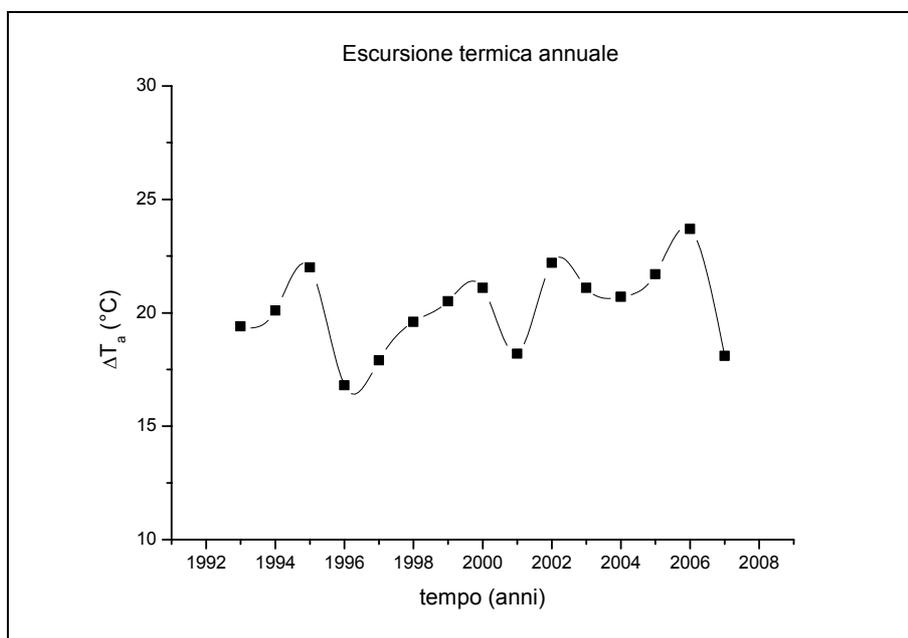
Tab.4.1.1.1: valori medi di escursione termica mensile (ΔT_m) e relativa

L'escursione termica annuale è definita come la differenza tra la temperatura media calcolata per il mese più caldo dell'emisfero boreale, luglio, e quella del mese più freddo dello stesso emisfero, gennaio,

$$\Delta T = (T_{Lug} - T_{Gen})$$

I dati calcolati indicano che il salto termico è in media pari a ~ 20°C (fig.4.1.1.2, tab.4.1.1.2).

Sia all'interno di uno specifico mese sia su scala annuale le escursioni termiche sono significative e sufficienti a determinare sollecitazioni meccaniche, che possono essere ulteriormente enfatizzate durante i mesi estivi grazie al surriscaldamento dei materiali favorito dall'azione della radiazione solare.



Anno	ΔT
1992	>>
1993	19,4
1994	20,1
1995	22
1996	16,8
1997	17,9
1998	19,6
1999	20,5
2000	21,1
2001	18,2
2002	22,2
2003	21,1
2004	20,7
2005	21,7
2006	23,7
2007	18,1
Media	20,2
Dev. St.	1,9
Min	16,8
Max	23,7

Fig.4.1.1.2: la figura rappresenta i valori di escursione termica annuale per il periodo compreso tra il 1992 ed il 2007; i valori sono compresi tra 16,8 e 23,7 °C con un'escursione termica media pari a ~ 20 °C.

Tab.4.1.1.2: escursione termica annuale (ΔT = T_{Lug} - T_{Gen}). Il simbolo >> indica che i dati non sono disponibili

Le osservazioni macroscopiche eseguite sulla facciata hanno evidenziato un degrado che sembra essere iniziato all'interfaccia vetrina-corpo ceramico e con morfologia caratterizzata da fessurazioni e fratture, lacune della vetrina sino a vere e proprie mancanze conseguenti al suo distacco dal corpo ceramico (fig.4.1.1.3-I,II). È stata, infine, osservata una forte attività biologica (fig.4.1.1.3-II,III) presente sia all'interfaccia tra la vetrina ed il corpo ceramico sia nella fitta rete di cretture della vetrina, favorita dalle temperature del Lido che, quando raggiungono valori compresi tra 20 e 35 °C (maggio-settembre), creano un habitat favorevole per la crescita dei microrganismi in sinergia con altre condizioni opportune di pH, pressione osmotica, pressione ionica, attività dell'acqua [81].



(I)



(II)



(III)

Fig.4.1.1.3: frammento di piastrella monocroma bianca facente parte di una lesena che presenta attacco microbiologico (I). Particolare della vetrina che all'interno della fitta rete di crettatura è colonizzata da microrganismi (II). Particolare della superficie che mostra la presenza di microrganismi anche sul corpo ceramico (III).

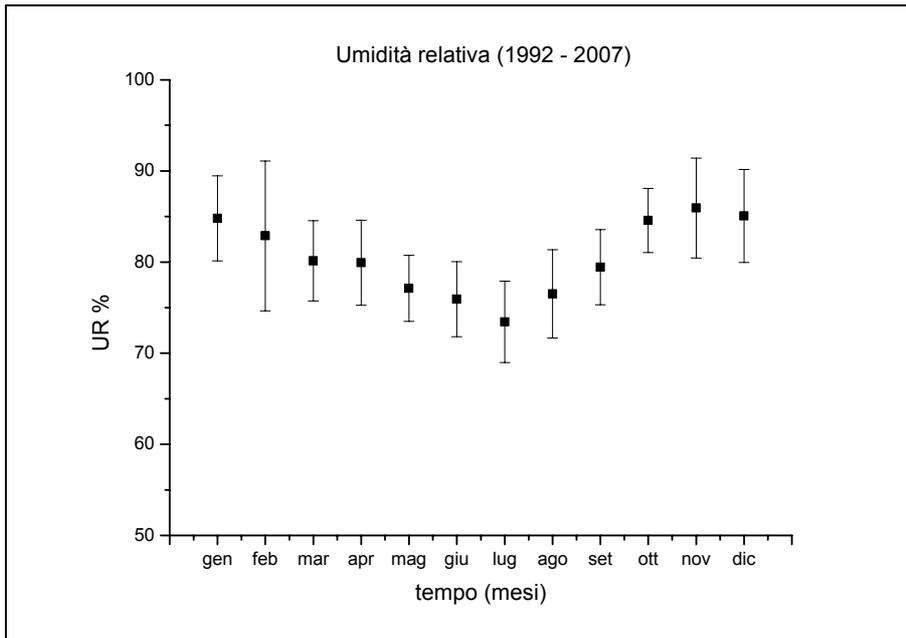
4.1.2 L'umidità relativa (UR)

L'umidità relativa percentuale (UR) dell'aria è definita come il rapporto, moltiplicato per cento, tra l'umidità assoluta dell'aria (UA) e l'umidità assoluta dell'aria saturata di vapore (UA*) nelle stesse condizioni di pressione totale e di temperatura:

$$UR = 100 * \frac{UA}{UA^*} = 100 * \frac{pw}{pw^*}$$

I diversi materiali, dalle pietre sino al legno, sono sensibili al loro contenuto in acqua a sua volta in equilibrio con l'umidità relativa dell'aria. Livelli elevati di umidità relativa creano importanti problemi dal punto di vista conservativo poiché l'acqua allo stato liquido può subire trasformazioni di stato e promuovere reazioni chimiche [82].

L'ambiente del Lido di Venezia è caratterizzato da valori elevati di umidità relativa che si collocano tra il 60 ed il 90% in funzione del periodo dell'anno (tav.6). Dalla figura fig.4.1.2.1 è possibile osservare che per l'ambiente del Lido i valori più elevati (superiori all'80%) sono stati rilevati nei mesi di dicembre, gennaio e febbraio, che corrispondono anche ai mesi caratterizzati dalle temperature medie più basse, durante i quali come detto si possono verificare cicli di gelo e disgelo.



Mese	UR%	Dev. St.
gen	84,8	4,7
feb	82,9	8,2
mar	80,1	4,4
apr	79,9	4,7
mag	77,1	3,6
giu	75,9	4,1
lug	73,4	4,5
ago	76,5	4,8
set	79,4	4,1
ott	84,6	3,5
nov	85,9	5,5
dic	85,1	5,1

Fig.4.1.2.1: la figura riporta i valori medi di umidità relativa registrata per uno specifico mese dal 1992 al 2007.

Tab.4.1.2.1: escursione termica annuale ($\Delta T = T_{Lug} - T_{Gen}$) e relativa deviazione standard. Il simbolo >> indica che i dati non sono disponibili

Inoltre, la presenza di acqua ha potuto e può tuttora agire sul fronte vetrina e sul corpo ceramico attraverso un'azione di tipo fisico-chimico. Nel caso della vetrina, come visto in precedenza, l'acqua promuove sia dissoluzione sia reazioni di scambio ionico tra i cationi del vetro in funzione della sua composizione e della soluzione di contatto. Dal punto di vista macroscopico il degrado per lisciviazione si manifesta come iridescenza superficiale di colore violetto come riscontrato su alcuni campioni di piastrelle (fig.4.1.2.2). Riguardo il corpo ceramico, il problema è collegato alla sua porosità ed al fatto che il Lido così come Venezia è un ambiente ricco di specie saline presenti non solo nell'acqua e nell'aria, ma anche nei terreni di fondazione degli edifici; i valori di UR registrati favoriscono la loro mobilità unitamente a processi di dissoluzione e cristallizzazione [82].



Fig.4.1.2.2: frammento di piastrelle con basso rilievo a forma di mela, caratterizzato da iridescenza superficiale evidente soprattutto sul lato sinistro.



Fig.4.1.2.3: piastrelle con lavorazione a bassorilievo raffiguranti i rami con mele selvatiche, il cui colore è alterato dalla presenza di una patina biologica di colore scuro riconducibile alla presenza di funghi e batteri.

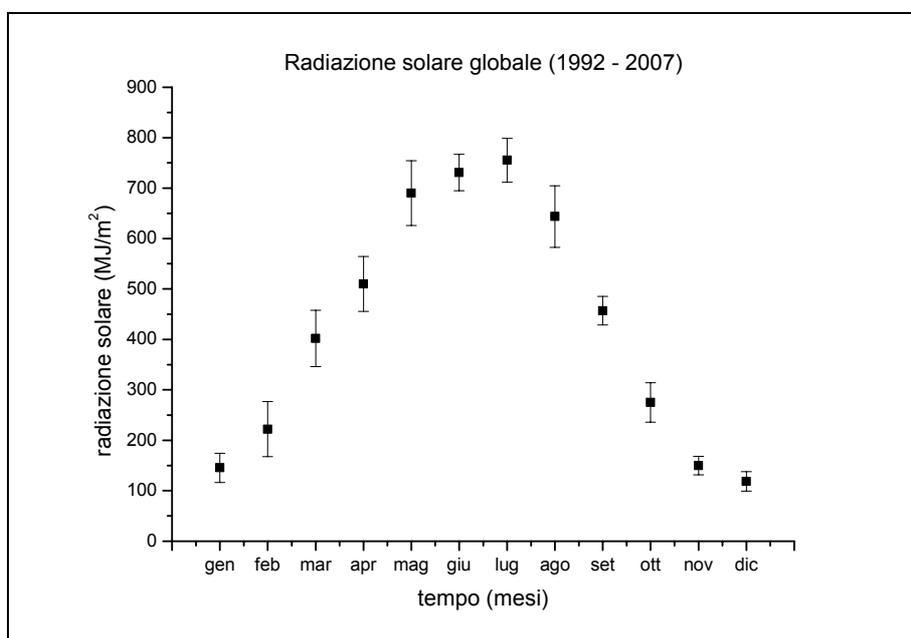
Infine, a tali valori di umidità relativa, soprattutto se associati a temperature superiori a 20°C, è favorita la colonizzazione di microrganismi come alghe, funghi e batteri. L'intensità dell'attacco biologico dipende oltre che dalla temperatura e dall'UR anche dalla struttura e dalla chimica del substrato (porosità, superficie interna, biosuscettibilità del materiale) e, in secondo luogo, dai livelli di inquinamento dell'aria, così come dalla presenza di sali, materiali organici, ventilazione, luce, pH e potenziali redox. L'attacco microbiologico determina la formazione di macchie di vario colore funzione del microrganismo colonizzante; in particolare, sulla superficie delle piastrelle, nelle crettature della vetrina e all'interfaccia vetrina-corpo ceramico erano presenti macchie di colore bruno associate alla presenza di funghi e batteri (fig.4.1.2.3) e di colore verde dovute a quella delle alghe (fig.4.1.1.3-III).

4.1.3 La radiazione solare diretta

Un altro fattore climatico rilevato è stata la radiazione solare globale sul piano orizzontale, espressa in MJ/m², che è data dalla somma delle frazioni di radiazione diretta (quella che raggiunge direttamente la superficie terrestre) e diffusa (in tutte le direzioni per urto con molecole di N₂, O₂, vapore, CO₂, O₃). La misura è importante dal momento che la radiazione solare promuove diversi fenomeni di degrado che vanno dalla foto-ossidazione di inquinanti gassosi allo sviluppo di microrganismi. L'entità del danno dipende da diversi fattori quali l'energia dei fotoni, il numero totale dei fotoni e la risposta del materiale. Inoltre, esso varia con la composizione chimica e la struttura cristallina, tipo e concentrazione delle molecole, proprietà ottiche della superficie e dello strato sotto-superficiale, profondità della penetrazione, interazione con la struttura molecolare e lo stato elettronico. La sensibilità di un materiale aumenta con l'energia del fotone, con danni maggiori per lunghezze d'onda più corte. Tra gli effetti più evidenti dell'invecchiamento promosso

dalla luce vi sono il degrado dei polimeri nel momento in cui la quantità di energia assorbita da una molecola eccede l'energia di legame, la riduzione delle proprietà plastiche ed elastiche e la perdita di colore [83].

Nel caso in esame, i dati (fig.4.1.3.1, tav.7) indicano che i valori maggiori di radiazione solare globale sono stati raggiunti nei mesi di maggio, giugno, luglio ed agosto. Dal punto di vista macroscopico, come già evidenziato sopra, è stata osservata sulle piastrelle la presenza diffusa di microrganismi di diverso tipo e di vegetazione, il cui sviluppo probabilmente è stato favorito durante questo periodo poiché la radiazione solare promuove la fotosintesi clorofilliana. In particolare, i microrganismi fototropici come le alghe ed i cianobatteri usano la luce del sole come fonte di energia per la crescita e rilasciano ossigeno durante il processo fotosintetico. La loro infestazione genera dannosi effetti estetici a causa dell'accumulo di pigmenti (clorofilla, carotinoidi) e fornisce in certi casi una base nutriente per seguenti infestazioni di batteri e funghi e loro attività biodeteriogene.



Mese	Rad. Sol.	Dev. St.
gen	145,4	29,1
feb	222,0	54,5
mar	401,9	55,7
apr	509,9	54,2
mag	690,2	64,4
giu	730,8	36,0
lug	755,2	43,7
ago	643,8	61,2
set	457,0	28,3
ott	275,0	39,1
nov	149,9	18,3
dic	118,3	19,3

Fig.4.1.3.1: rappresentazione grafica dei valori medi mensili della radiazione solare globale per il periodo compreso tra il 1992 – 2007.

Tab.4.1.3.1: valori medi della radiazione solare globale (MJ/m²), registrati in uno specifico mese dal 1992 al 2007, e relativa deviazione standard.

4.1.4 Le precipitazioni

Al fine di conoscere le caratteristiche climatiche di una regione ed evidenziare quale lato dell'opera sia esposto a frequente wetting, dilavamento e così via, è utile misurare le precipitazioni. La precipitazione è definita come un idrometeorite costituito da un aggregato di particelle acquose, liquide o solide, cristallizzate o amorfe, che cadono da una o da un gruppo di nuvole e raggiungono il suolo [Camuffo]. In questa definizione sono incluse le pioggerelle (precipitazioni molto liquide composte da piccole gocce, con diametro compreso tra 0,2 e 0,5 mm, che cadono lentamente sul suolo), la pioggia (le gocce che cadono hanno un diametro maggiore di 0,5 mm), il temporale (improvviso e di breve durata, è una precipitazione liquida violenta da nuvole convettive, caratterizzata da gocce molto grandi fino al diametro massimo di 6 mm), la grandine (precipitazione solida in forma di sfere o pezzi di ghiaccio, chiamati chicchi, con diametro compreso

tra 5 e 50 mm), la neve (precipitazione solida che si manifesta in forma di fiocchi ad una temperatura vicina a 0°C, o in forma di minuti cristalli di ghiaccio quando la temperatura è al di sotto di 0°C), la nebbia (composta da fini goccioline più o meno sospese in aria, che riducono la visibilità a meno di 1 km). L'acqua meteorica può agire in diversi modi, che possono essere di natura semplicemente fisica o chimico-fisica. In particolare, l'invecchiamento chimico è correlato all'azione dell'acqua meteorica e degli inquinanti che possono essere depositati sulla superficie dei monumenti per via secca o umida [84].

La misura delle precipitazioni corrisponde alla quantità di acqua caduta ed è espressa in mm. I dati rilevati (fig.4.1.4.1, tav.8) indicano che i mesi più piovosi corrispondono a quelli primaverili (aprile-maggio) e quelli autunnali (settembre-novembre) associate alla penetrazione delle perturbazioni atlantiche; le precipitazioni invernali sono, invece, episodiche e legate a venti sciroccali o all'incontro tra masse d'aria polare o artica e l'aria più umida del Mediterraneo.

Questi dati permettono di ipotizzare che durante questi mesi vi sia stata una probabilità maggiore di attacco attraverso un'azione di dilavamento delle superfici e di interazione con gli inquinanti atmosferici.

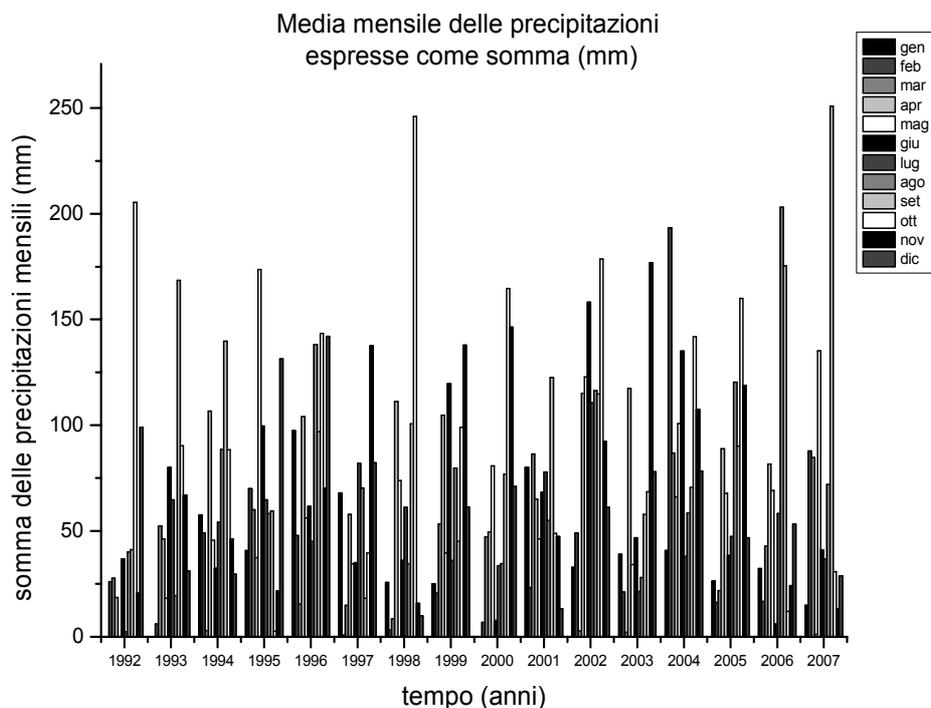


Fig.4.1.4.1: rappresentazione grafica dei valori medi della precipitazione per il periodo compreso tra il 1992-2007.

4.1.5 Direzione e velocità dei venti

Il vento è un fenomeno naturale generato da moti convettivi (verticali) e advettivi (orizzontali) di masse d'aria in atmosfera, e che consiste nel movimento ordinato di masse d'aria da zone ad alta pressione (anticicloniche) a zone di bassa pressione (cicloniche).

I dati rilevati indicano che due sono le direzioni prevalenti dei venti che spirano al Lido di Venezia: nord e nord-est (tav.9, 10.), che corrispondono rispettivamente al vento di Tramontana e a quello di Bora; le velocità

dei venti sono costanti e si collocano tra 1,2 e 1,7 m/s. Saltuariamente, nel periodo tra maggio e giugno spira anche lo Scirocco che proviene da sud-est.

Il monumento e la relativa facciata sono orientati coerentemente con la direzione di questi venti (fig.4.1.5.1), pertanto è totalmente esposto alla sua azione, che si esplica in due aspetti. Il primo corrisponde a un'erosione superficiale promossa dalle particelle sospese in aria, il secondo consiste nel favorire la penetrazione dell'acqua attraverso un meccanismo definito *a pompa*, che promuove l'interazione dei venti con il monumento esercitando una pressione superficiale secondo la legge di Bernoulli,

$$\frac{1}{2}\rho(u)^2 + p = cost$$

dove ρ è la densità dell'aria e il termine $\frac{1}{2}\rho u^2$ espresso con le dimensioni di pressione è la pressione dinamica [85].

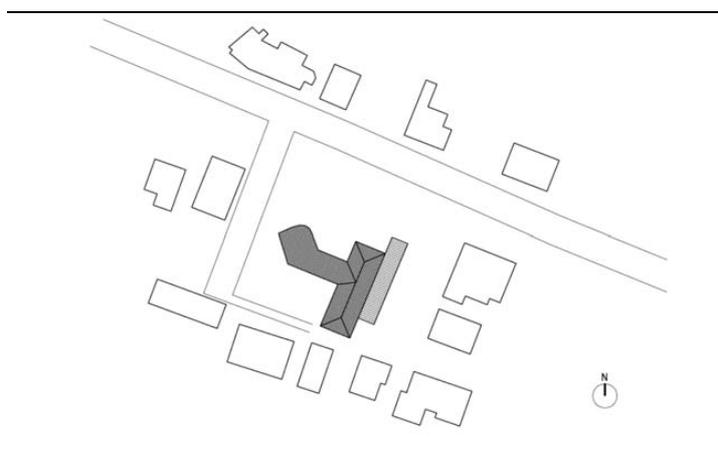


Fig.4.1.5.1: rilievo dell'hotel Hungaria, che evidenzia l'orientamento della facciata rispetto al nord.

La presenza del monumento con la sua posizione, forma e dimensioni contribuisce all'instabilità in velocità e direzione del vento e questo aspetto è ancor più amplificato in prossimità della superficie dove si verificano continue deviazioni locali, insieme a effetti di ritardo nel moto d'aria e di variazioni nella pressione esercitata dal vento sulla superficie; inoltre, la turbolenza dell'aria vicino alla superficie influenza l'evaporazione dell'acqua. Il carattere fluttuante del vento è un ulteriore aspetto da prendere in considerazione poiché folate di vento alternate a pause generano una differenza di pressione tra interno ed esterno del monumento che possono forzare l'acqua dello strato superficiale a penetrare nelle cavità restando intrappolata nei pori e arrivando fino in profondità per processi prolungati. Infine, i venti esplicano anche un'azione di trasporto degli inquinanti atmosferici dentro il materiale che possono degradare l'opera ogni volta che si verificano le condizioni microclimatiche adatte. Nel caso del Lido di Venezia l'inquinamento presenta due contributi: l'uno derivante dalle attività antropiche del luogo e l'altro dalla zona industriale di Marghera. Quest'ultimo, data la posizione di Marghera, può esistere quando spirano i venti di nord-ovest; al Lido essi hanno carattere saltuario e nel periodo analizzato dalla stazione posta all'Istituto Cavanis (Venezia) si sono presentati tra il 2000 ed il 2003 (tav.11). In particolare, gli inquinanti costituenti il particolato atmosferico, pur presentando una composizione piuttosto eterogena, sono principalmente costituiti da ioni inorganici (come F^- , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , NH_4^+), dalla componente carboniosa che comprende il carbonio organico e quello

elementare, e da elementi cristallini, aerosol marini, acqua; a questi, poi, vanno aggiunti altri elementi essenzialmente derivanti dalle attività antropiche (tab.4.1.5.1) [84]. L'effetto del trasporto del particolato atmosferico è ben visibile sulla superficie di diversi frammenti di piastrelle dove si sono formate incrostazioni con morfologia irregolare di colore grigio-nero (fig.4.1.5.2) a tratti porose.

Elemento	Fonte
zinco	processi di combustione del legno o dalla combustione di additivi usati nella produzione di plastiche e di gomme
piombo	combustione di sostanze ricche in piombo o di rifiuti che lo contengono
vanadio, zinco, nichel	elementi in tracce presenti nel particolato delle centrali elettriche alimentate a petrolio; il vanadio è emesso anche dai veicoli alimentati a diesel
nichel, vanadio, manganese, rame	spesso emessi in processi di fusione

Tab.4.1.5.1: alcuni elementi presenti in tracce nel particolato atmosferico



Fig.4.1.5.2: frammento di piastrella facente parte di una lesena bianca, sulla cui superficie si è depositata e solidificata un'incrostazione di colore grigio – nero.

TAVOLA 1 Bollettini dei valori mensili pluriennali della temperatura (°C)

Stazione Cavallino (Treporti)

Parametri Temperatura aria a 2 m (°C) espressa come media dei valori di temperatura minimi

Periodo di misura dal 1 gennaio 1992 al 31 dicembre 2007

Il simbolo >> indica che i dati non sono disponibili

Il valore mensile è il valore medio delle minime giornaliere del mese

Il valore medio mensile è il valore medio dei valori mensili

Il valore medio annuale è il valore medio dei valori mensili dell'anno

Anno	GEN	FEB	MAR	APR	MAG	GIU	LUG	AGO	SET	OTT	NOV	DIC	Media an.
1992	>>	0,1	3,5	7,6	13,4	15,8	17,9	19,8	14,2	9,9	5,6	1,7	10
1993	-0,2	-1,4	2,1	7,7	13,8	16,8	16,9	18,6	14,3	11,1	4,2	0,4	8,7
1994	1,4	1,2	6,1	7,4	12,5	16,1	19,5	19,6	15,5	9	8	2,4	9,9
1995	-0,9	1,7	3,2	6,8	11,7	14,7	19,5	17,1	12,7	9,6	3,8	2,5	8,5
1996	2,7	-0,7	2,6	8,2	12,5	16,1	16,1	17,3	12,2	9,9	6,9	1,5	8,8
1997	2	1,1	3,6	5,2	12	16,1	17	18,2	14,1	9,4	5,7	2,8	8,9
1998	1,3	0,3	2,5	8,2	12,3	16,5	18,5	18,8	13,7	9,9	3,3	-1,3	8,7
1999	-0,5	-2,1	4,1	8,3	14	15,7	17,9	18,4	15,8	10,6	3,8	-0,5	8,8
2000	-3,4	0	4,6	9,7	14,1	16,3	16,1	18,2	14,7	12	6,8	3,3	9,4
2001	3,1	1,2	6,4	6,9	14,6	14,9	18	18,8	12,3	12,6	3,2	-2,8	9,1
2002	-2,7	2,5	5,7	8,5	14	17,9	18,8	18,1	14,3	10,6	8,7	4,2	10
2003	0	-1,8	3,4	7,4	13,5	19,6	19,4	21	13,4	9,2	7,2	2,2	9,5
2004	-0,3	0,5	4,2	9,1	11,5	16,4	18,2	18,7	14,5	13,1	5,2	2,4	9,5
2005	-0,9	-1,3	3,3	7,7	13,5	17,4	19,4	17,3	16	11,3	6,4	0,5	9,2
2006	-0,4	0,6	3,8	9,1	12,6	17,4	20,8	16,7	16,4	12,3	6,2	3,5	9,9
2007	3,3	3,9	6,5	10,7	14,7	18	18,4	18,3	13,5	10,2	4,3	1	10,2
Media mensile	0,5	0,4	4,1	8	13,2	16,6	18,3	18,4	14,2	10,7	5,6	1,5	8,9

TAVOLA 2 Bollettini dei valori mensili pluriennali della temperatura (°C)**Stazione** Cavallino (Treporti)**Parametri** Temperatura aria a 2 m (°C) espressa come media dei valori di temperatura medi**Periodo di misura** dal 1 gennaio 1992 al 31 dicembre 2007

Il simbolo >> indica che i dati non sono disponibili

Il valore mensile è il valore medio delle medie giornaliere del mese

Il valore medio mensile è il valore medio dei valori mensili

Il valore medio annuale è il valore medio dei valori mensili dell'anno

Anno	GEN	FEB	MAR	APR	MAG	GIU	LUG	AGO	SET	OTT	NOV	DIC	Media an.
1992	>>	4	7,5	11,7	18,1	20,2	23	25,2	19,2	12,8	8,8	4,6	14,1
1993	2,6	3,6	6,3	11,9	18,8	21,4	22	23,8	18,7	14,3	7,2	4	12,9
1994	5,2	4,4	10,3	11,7	17	20,7	25,3	24,8	19,5	12,9	10,4	4,9	13,9
1995	2,6	5,4	7,5	11,2	16,2	19,1	24,6	21,9	17,2	14,3	7,7	5,1	12,7
1996	4,8	3,2	6,4	12,3	17,4	21,5	21,6	22	16,4	13,6	9,8	4	12,8
1997	4,7	5	9,3	10,7	17,2	20,6	22,6	22,9	19,4	13,4	8,7	5,3	13,3
1998	4,4	5,2	7,8	12	17,4	21,8	24	24,4	18,4	13,8	6,9	2	13,2
1999	3	2,7	8,3	12,8	18,2	21,1	23,5	23,1	20,7	14,3	7	2,9	13,1
2000	0,8	4,4	8,7	14,1	19	22,6	21,9	23,9	19,5	15,2	10,3	6,3	13,9
2001	5,4	5,9	9,9	12,1	19,6	20,5	23,6	24,7	17,1	16,3	7	1,3	13,6
2002	1,1	5,5	9,8	12,5	17,8	22,6	23,3	22,2	18,1	14,1	11,3	6,1	13,7
2003	3	2,5	7,9	11,3	18,4	24,1	24,1	26	18,1	13	9,8	5,1	13,6
2004	2,4	3,2	7,4	12,6	15,7	20,7	23,1	23,5	19,1	15,8	8,8	5,5	13,2
2005	2,1	2,5	7	11,7	17,7	22,1	23,8	21,4	19,7	14	9,1	3,4	12,9
2006	2,2	3,8	7,2	12,8	17	21,8	25,9	20,8	20,3	16	9,7	6,3	13,6
2007	5,9	7	10,4	15,5	19	22,2	24	22,5	17,9	13,8	7,9	3,9	14,2
Media mensile	3,5	4,3	8,2	12,3	17,8	21,4	23,5	23,3	18,7	14,2	8,8	4,4	12,9

TAVOLA 3 Bollettini dei valori mensili pluriennali della temperatura (°C)**Stazione** Cavallino (Treporti)**Parametri** Temperatura aria a 2 m (°C) espressa come media dei valori di temperatura massimi**Periodo di misura** dal 1 gennaio 1992 al 31 dicembre 2007

Il simbolo >> indica che i dati non sono disponibili

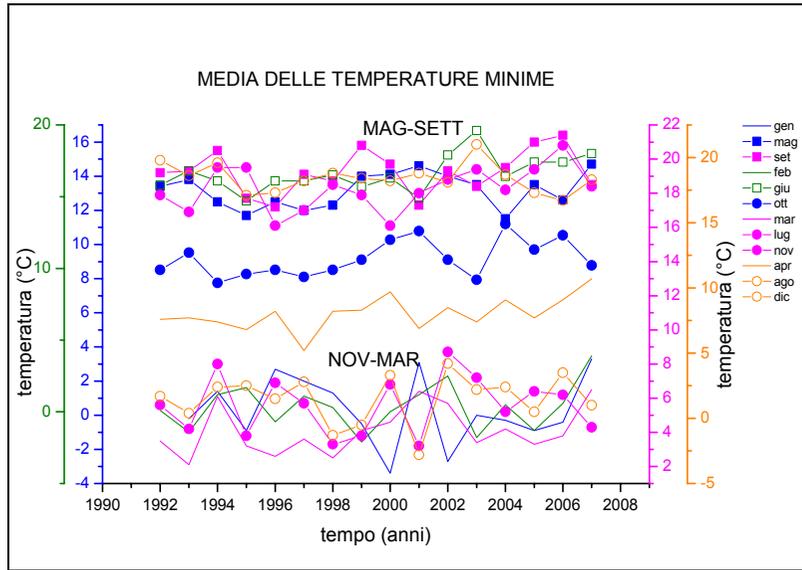
Il valore mensile è il valore medio delle massime giornaliere del mese

Il valore medio mensile è il valore medio dei valori mensili

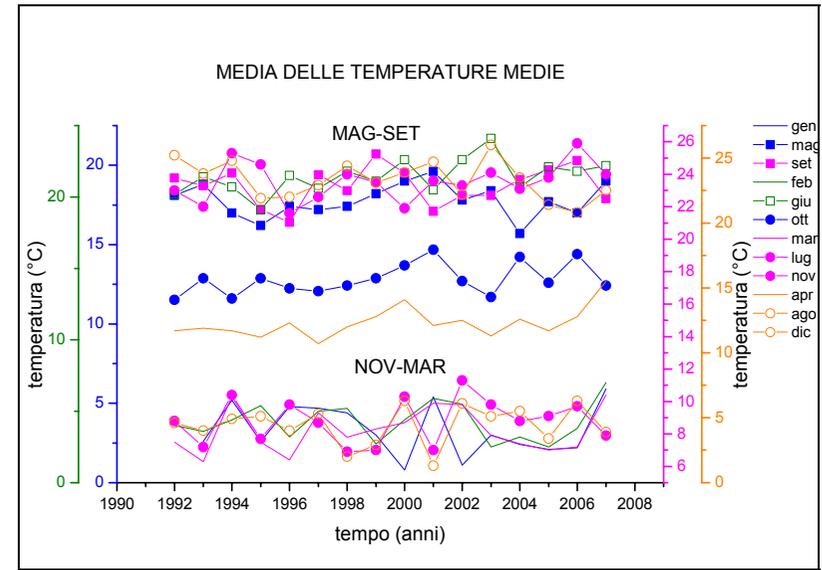
Il valore medio annuale è il valore medio dei valori mensili dell'anno

Anno	GEN	FEB	MAR	APR	MAG	GIU	LUG	AGO	SET	OTT	NOV	DIC	Media an.
1992	>>	8,2	11	15,2	22,6	24,5	27,4	30,6	24,2	16,6	12,6	7,7	18,2
1993	6	9,5	10,2	15,9	23,1	25,4	26,5	29,1	23,1	18,3	10,5	8	17,1
1994	9,1	8,1	14,8	15,8	20,4	24,8	31	29,8	24	17,5	13,1	7,8	18
1995	6,7	9	11,4	15	20,2	22,9	29,2	27,3	21,9	20,6	12	8	17
1996	7,4	7,6	10,2	16,3	21,6	26,2	26,6	27,2	21	17,8	13,1	7,1	16,8
1997	8,4	9,3	14,9	15	21,9	24,7	27,7	28,1	25,3	18,3	12,3	8,5	17,9
1998	7,6	11,8	12,6	16	22,1	26,3	29	30,2	23,4	18,8	11,2	6,4	18
1999	7,8	8	12,6	16,9	22,2	25,9	28,7	27,9	26,2	19	11,5	6,8	17,8
2000	6,7	9,4	12,7	18,5	23,9	27,6	27,2	30,1	25,2	19,5	14,4	9,6	18,7
2001	7,9	11,2	13,7	16,7	24,8	25,5	29	31,1	22,6	21,7	12,1	6,8	18,6
2002	7	8,7	14,5	16,4	21,3	26,7	28	26,7	22,6	18,4	14,2	8,2	17,7
2003	6,8	7,3	12,4	15,3	23	28	28,4	30,9	23,1	17	13,2	8,4	17,8
2004	5,2	6,3	10,9	16,1	19,3	24,3	27,3	28,1	24	18,9	12,9	9,3	16,9
2005	6,1	6,8	11,1	15,2	21,5	26	27,7	25,5	23,7	17,4	12,2	6,8	16,7
2006	5,5	7,7	10,5	16,4	20,9	25,6	30,8	24,9	24,5	20,2	13,4	9,8	17,5
2007	8,7	10,6	14,4	20,1	23,5	26	28,7	26,9	22,6	17,9	12	7,8	18,3
Media mensile	7,2	8,7	12,4	16,3	22	25,6	28,3	28,4	23,6	18,6	12,5	7,9	17,2

TAVOLA 4



(a)



(b)

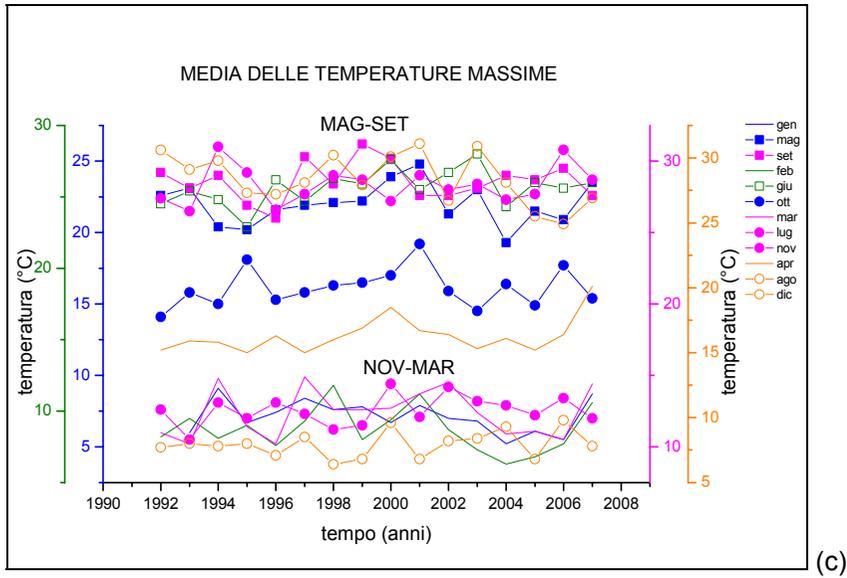


Fig. I: rappresentazione grafica dei valori medi delle temperature minime (a), medie (b) e massime (c)

TAVOLA 5: Escursione termica mensile

Anno	ΔT (°C)											
	GEN	FEB	MAR	APR	MAG	GIU	LUG	AGO	SET	OTT	NOV	DIC
1992	>>	8,1	7,5	7,6	9,2	8,7	9,5	10,8	10	6,7	7	6
1993	6,2	10,9	8,1	8,2	9,3	8,6	9,6	10,5	8,8	7,2	6,3	7,6
1994	7,7	6,9	8,7	8,4	7,9	8,7	11,5	10,2	8,5	8,5	5,1	5,4
1995	7,6	7,3	8,2	8,2	8,5	8,2	9,7	10,2	9,2	11	8,2	5,5
1996	4,7	8,3	7,6	8,1	9,1	10,1	10,5	9,9	8,8	7,9	6,2	5,6
1997	6,4	8,2	11,3	9,8	9,9	8,6	10,7	9,9	11,2	8,9	6,6	5,7
1998	6,3	11,5	10,1	7,8	9,8	9,8	10,5	11,4	9,7	8,9	7,9	7,7
1999	8,3	10,1	8,5	8,6	8,2	10,2	10,8	9,5	10,4	8,4	7,7	7,3
2000	10,1	9,4	8,1	8,8	9,8	11,3	11,1	11,9	10,5	7,5	7,6	6,3
2001	4,8	10	7,3	9,8	10,2	10,6	11	12,3	10,3	9,1	8,9	9,6
2002	9,7	6,2	8,8	7,9	7,3	8,8	9,2	8,6	8,3	7,8	5,5	4
2003	6,8	9,1	9	7,9	9,5	8,4	9	9,9	9,7	7,8	6	6,2
2004	5,5	5,8	6,7	7	7,8	7,9	9,1	9,4	9,5	5,8	7,7	6,9
2005	7	8,1	7,8	7,5	8	8,6	8,3	8,2	7,7	6,1	5,8	6,3
2006	5,9	7,1	6,7	7,3	8,3	8,2	10	8,2	8,1	7,9	7,2	6,3
2007	5,4	6,7	7,9	9,4	8,8	8	10,3	8,6	9,1	7,7	7,7	6,8

Descriptive statistics							
Month	N total	Mean	St. Dev	Sum	Minimum	Median	Maximum
gen	15	6,83	1,62	102,4	4,7	6,4	10,1
feb	16	8,36	1,69	133,7	5,8	8,15	11,5
mar	16	8,27	1,18	132,3	6,7	8,1	11,3
apr	16	8,27	0,84	132,3	7	8,15	9,8
mag	16	8,85	0,88	141,6	7,3	8,95	10,2
giu	16	9,04	1,02	144,7	7,9	8,65	11,3
lug	16	10,05	0,89	160,8	8,3	10,15	11,5
ago	16	9,97	1,23	159,5	8,2	9,9	12,3
set	16	9,36	0,97	149,8	7,7	9,35	11,2
ott	16	7,95	1,25	127,2	5,8	7,85	11
nov	16	6,96	1,07	111,4	5,1	7,1	8,9
dic	16	6,45	1,25	103,2	4	6,3	9,6

TAVOLA 6 Bollettini dei valori mensili pluriennali dell'umidità relativa (%)

Stazione Cavallino (Treporti)

Parametri Umidità relativa (%) espressa come media dei valori di umidità relativa medi

Periodo di misura dal 1 gennaio 1992 al 31 dicembre 2007

Il simbolo >> indica che i dati non sono disponibili

Il valore mensile è il valore medio delle medie giornaliere del mese

Il valore medio mensile è il valore medio dei valori mensili

Il valore medio annuale è il valore medio dei valori mensili dell'anno

Anno	GEN	FEB	MAR	APR	MAG	GIU	LUG	AGO	SET	OTT	NOV	DIC	Media an.
1992	>>	88	84	76	72	77	78	77	79	87	92	86	81
1993	86	75	82	86	77	79	78	71	80	85	81	88	81
1994	83	78	84	78	76	75	68	79	87	81	94	90	81
1995	79	94	76	82	80	79	73	82	86	87	83	87	82
1996	89	80	75	85	83	78	80	84	82	88	92	89	84
1997	91	91	82	78	82	86	82	82	79	79	89	90	84
1998	84	83	76	86	75	76	72	67	81	89	80	91	80
1999	93	83	87	87	81	80	77	81	84	84	86	85	84
2000	80	88	82	80	75	70	72	73	76	86	92	91	80
2001	85	77	89	73	71	73	72	71	76	88	78	74	77
2002	82	87	74	73	81	76	74	76	74	82	87	79	79
2003	82	66	76	74	74	75	68	71	74	78	90	78	76
2004	84	91	80	81	75	76	73	76	74	88	80	83	80
2005	81	71	79	80	75	69	72	78	80	86	87	82	78
2006	80	80	78	83	80	72	67	80	82	85	87	87	80
2007	93	94	78	77	77	74	69	76	77	80	77	81	79
Media mensile	85	83	80	80	77	76	73	76	79	85	86	85	81

TAVOLA 7 Bollettini dei valori mensili pluriennali della radiazione solare globale (MJ/m²)**Stazione** Cavallino (Treporti)**Parametri** Radiazione solare globale (MJ/ m²) espressa come media dei valori**Periodo di misura** dal 1 gennaio 1992 al 31 dicembre 2007

Il simbolo >> indica che i dati non sono disponibili

Il valore mensile è la somma dei valori giornalieri

Il valore somma annuale è la somma dei valori mensili

Il valore medio mensile è il valore medio dei valori mensili dell'anno

Anno	GEN	FEB	MAR	APR	MAG	GIU	LUG	AGO	SET	OTT	NOV	DIC	Somma
1992	>>	230,218	327,664	433,977	772,63	727,908	789,782	725,994	504,995	254,681	143,354	114,648	5025,851
1993	135,615	290,467	411,145	557,066	801,078	764,521	793,754	740,158	446,943	271,771	161,78	124,175	5498,473
1994	158,573	210,142	446,937	497,357	687,385	724,456	816,178	712,676	465,557	348,5	128,938	104,795	5301,494
1995	185,415	171,947	454,085	516,988	650,765	718,626	836,838	674,701	477,5	361,999	176,189	93,812	5318,865
1996	103,527	278,668	430,375	521,695	742,857	785,288	779,596	710,549	468,08	271,024	146,994	109,389	5348,042
1997	152,247	215,156	508,572	645,462	784,416	701,248	771,814	602,215	513,675	293,912	131,825	91,345	5411,887
1998	114,372	252,315	449,309	445,864	674,921	731,485	752,829	660,436	429,753	276,227	181,203	129,71	5098,424
1999	147,012	237,379	375,624	500,934	601,047	720,565	663,103	574,582	472,015	250,991	144,402	106,119	4793,773
2000	184,335	155,874	409,131	499,579	694,608	796,503	704,562	654,047	460,681	215,495	126,227	110,035	5011,077
2001	103,797	243,448	291,013	544,539	698,587	734,127	721,519	638,721	405,679	285,609	170,98	161,466	4999,485
2002	161,867	139,481	398,65	469,831	565,997	695,022	713,95	620,164	422,392	292,613	118,244	89,845	4688,056
2003	177,607	335,49	444,828	488,201	706,005	753,633	762,701	647,206	460,957	272,003	152,265	130,331	5331,227
2004	127,84	144,741	355,072	482,465	658,792	710,806	753,074	657,398	459,62	230,011	160,688	138,195	4878,702
2005	167,899	249,631	417,666	507,267	715,306	739,088	729,194	536,575	437,316	228,047	139,287	127,67	4994,946
2006	157,28	211,849	351,217	457,669	636,029	743,987	746,121	591,28	432,793	286,695	154,18	132,666	4901,766
2007	104,048	184,714	359,721	589,01	652,233	644,815	748,964	553,639	453,382	260,832	161,328	129,02	4841,706
Media mensile	143,289	219,919	401,938	509,869	690,166	730,755	755,249	643,771	456,959	275,026	149,868	118,326	4808,357

TAVOLA 8 Bollettini dei valori mensili pluriennali della precipitazione espressa come somma (mm)**Stazione** Cavallino (Treporti)

Parametri Precipitazione (mm) espressa come somma delle medie dei valori

Periodo di misura dal 1 gennaio 1992 al 31 dicembre 2007

Il simbolo >> indica che i dati non sono disponibili

Il valore mensile è la somma dei valori giornalieri

Il valore somma annuale è la somma dei valori mensili

Il valore medio mensile è il valore medio dei valori mensili dell'anno

Anno	GEN	FEB	MAR	APR	MAG	GIU	LUG	AGO	SET	OTT	NOV	DIC	Somma
1992	>>	26	27,6	18,6	>>	36,8	2,4	40	41,2	205,4	20,6	99	517,6
1993	0	6	52,4	46,2	18,2	80	64,8	19,4	168,4	90,4	67	31	643,8
1994	57,6	49,2	3	106,6	45,6	32,4	54,2	88,6	139,8	88,4	46,2	29,6	741,2
1995	40,8	70	60	37,4	173,6	99,6	64,8	58,2	59,4	2,6	21,6	131,4	819,4
1996	97,4	47,8	15,4	104	56,2	61,6	45	138,2	97	143,4	70,4	142	1018,4
1997	68	0,8	14,8	57,8	34,4	35	82	70,4	18,2	39,6	137,6	82,2	640,8
1998	25,6	3,2	8,6	111,2	73,8	36	61,2	34,6	100,6	246	15,8	9,8	726,4
1999	25	20,6	53,2	104,8	39,6	119,6	36	79,8	45,2	99	137,8	61,4	822
2000	0	6,8	47,2	49,6	80,8	7,6	33,6	34,6	76,8	164,6	146,4	71	719
2001	80	23,2	86,4	65	46,4	68,2	77,8	55	122,6	48,8	47,4	13,2	734
2002	32,8	49	2,8	115	122,8	158,2	110,6	116,4	114,8	178,6	92,2	61,2	1154,4
2003	39	21,2	2	117,4	34,2	46,8	21,4	28	57,8	68,6	176,8	78	691,2
2004	40,8	193,4	86,8	66	100,8	135	38	58,6	70,6	141,8	107,4	78,2	1117,4
2005	26,4	16,2	21,8	88,8	67,8	38,4	47,4	120,4	90,2	160	118,8	46,8	843
2006	32,2	16,6	42,8	81,6	69,2	6	58,2	203	175,4	12	24,2	53,2	774,4
2007	14,8	87,8	84,8	1,2	135,2	41	36,8	72	250,8	30,8	13,2	28,8	797,2
Media mensile	41,2	39,7	38,1	73,2	73,2	62,6	52,1	76,1	101,8	107,5	77,7	63,6	757,4

TAVOLA 9 Bollettini dei valori mensili pluriennali della direzione prevalente dei venti

Stazione Cavallino (Treporti)

Parametri Direzione vento prevalente a 10 m (settore)

Periodo di misura dal 1 gennaio 1992 al 31 dicembre 2007

Il simbolo >> indica che i dati non sono disponibili

Calcoli effettuati ogni 10 minuti

La direzione è quella di provenienza del vento, il settore è ampio 22,5° con asse nella direzione indicata

Anno	GEN	FEB	MAR	APR	MAG	GIU	LUG	AGO	SET	OTT	NOV	DIC	Media an.
1992	>>	N	NE	ENE	E	NE	NE	S	NNE	NE	N	N	NE
1993	N	N	NE	NE	SSE	NE	NE	NE	NNE	NE	NE	N	NE
1994	N	NE	SE	NE	SSE	S	NE	S	NE	NE	NE	NE	NE
1995	NNE	NE	NE	S	SSE	S	NE	NE	NE	NE	NE	NNE	NE
1996	NNE	NNE	NNE	NNE	SE	SE	NNE	NNE	NNE	NNE	N	NNE	NNE
1997	N	N	NE	S	SSE	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NO	NE
1998	NE	NE	N	ENE	E	S	NE						
1999	NE	NE	N	NE	N	NE							
2000	NE	NE	SSE	NE	NE	S	NE						
2001	NE	NE	NE	NE	NE	NE	S	NNE	NNE	NNE	N	N	NE
2002	N	NE	NE	NE	NE	SSE	NE	NE	NE	NE	NE	ENE	NE
2003	NE	NE	SSE	NE	NE	S	SSE	NNE	NE	NE	ENE	ENE	NE
2004	ENE	NE	NE	NE	SSE	SSE	SSE	SSE	NNE	NNE	NNE	N	NE
2005	N	NE	NNE	NE	NE	SSE	SSE	NNE	NNE	NE	NNE	NNE	NNE
2006	NNE	NNE	NNE	NE	SSE	SE	NNE	NNE	NNE	NNE	N	N	NNE
2007	N	NNE	NE	SSE	NNE	NNE	SSE	NNE	NNE	NNE	NNE	N	NNE
Media mensile	NNE	NE	N	NE									

TAVOLA 10 Bollettini dei valori mensili pluriennali della direzione prevalente dei venti

Stazione Cavallino (Treporti)

Parametri Velocità vento 10 m media (m/s) espressa come valore medio delle medie

Periodo di misura dal 1 gennaio 1992 al 31 dicembre 2007

Il simbolo >> indica che i dati non sono disponibili

Il valore mensile è la somma dei valori giornalieri

Il valore somma annuale è la somma dei valori mensili

Il valore medio mensile è il valore medio dei valori mensili dell'anno

Anno	GEN	FEB	MAR	APR	MAG	GIU	LUG	AGO	SET	OTT	NOV	DIC	Media an.
1992	>>	1,1	1,7	2,5	2	1,7	1,5	1,4	1,5	1,8	1,1	2,1	1,7
1993	1,4	1,6	1,9	1,7	1,8	1,8	1,8	1,7	1,7	2	1,8	1,2	1,7
1994	1,6	2	1,5	2,1	1,8	1,6	1,5	1,4	1,6	1,5	1	1,4	1,6
1995	1,4	1	1,9	1,6	1,5	1,4	1,3	1,3	1,3	0,7	1,1	1,7	1,4
1996	1,7	1,7	2	1,5	1,4	1,6	1,4	1,3	1,4	1,4	1,6	1,8	1,6
1997	1,4	0,9	1,5	2,1	1,6	1,6	1,4	1,2	1,3	1,7	1,4	1,3	1,4
1998	1,2	1,1	1,9	1,6	1,6	1,5	1,5	1,6	1,3	1,1	1,7	0,9	1,4
1999	0,7	1,2	1,6	1,9	1,7	1,7	1,6	1,6	1,4	1,5	1,7	1,2	1,5
2000	1,1	0,9	1,8	1,7	1,7	1,6	1,7	1,3	1,5	1,4	1,3	1,1	1,4
2001	1,7	1,4	1,5	1,6	1,6	1,5	1,3	1,3	1,3	0,8	1,4	1,3	1,4
2002	0,8	1,3	1,4	1,7	1,3	1,4	1,3	1,2	1,4	1,2	1,5	2,1	1,4
2003	1,3	1,7	1,1	1,7	1,2	1,3	1,3	1,3	1,3	1,5	1,4	1,6	1,4
2004	1,2	1,5	1,6	1,6	1,5	1,5	1,3	1,3	1,3	1,1	1,3	1,1	1,4
2005	1,2	1,6	1,3	1,7	1,4	1,4	1,3	1,2	1,3	1,1	1,3	1,5	1,4
2006	1,5	1,4	1,4	1,4	1,3	1,3	1,1	1,3	1,2	0,9	0,8	1,4	1,2
2007	1,1	1	2	1,4	1,4	1,5	1,6	1,3	1,4	1,3	1,3	1,2	1,4
Media mensile	1,3	1,3	1,6	1,7	1,5	1,5	1,4	1,4	1,4	1,3	1,4	1,4	1,4

TAVOLA 11 Bollettini dei valori mensili pluriennali della direzione prevalente dei venti

Stazione Istituto Cavanis (Venezia)

Parametri Direzione vento prevalente a 10 m (settore)

Periodo di misura dal 1 gennaio 2000 al 31 dicembre 2007

Il simbolo >> indica che i dati non sono disponibili

Calcoli effettuati ogni 10 minuti

La direzione è quella di provenienza del vento, il settore è ampio 22,5° con asse nella direzione indicata

Anno	GEN	FEB	MAR	APR	MAG	GIU	LUG	AGO	SET	OTT	NOV	DIC	Media an.
2000	>>	>>	NO	N	ONO	OSO	N	NNO	N	N	NNO	NNO	N
2001	N	N	NNE	N	NNE	NNE	N	N	N	NNO	N	NNO	N
2002	NNO	NNE	N	NNE	NE	ESE	NNO	NNO	N	N	N	N	N
2003	NNE	NNE	SE	NE	NNE	SE	NNE						
2004	NNE	NE	NE	NE	SE	SE	SE	SE	NNE	NNE	NNE	NNE	NNE
2005	N	N	N	N	NE	NE	N	N	N	N	N	N	N
2006	N	N	N	N	NE	ESE	N	N	N	N	N	N	N
2007	N	N	NE	N	N	N	N	N	N	>>	>>	>>	N
Media mensile	N	N	NNE	N	NNE	NNE	N	N	N	N	N	N	N

5.1 Progettazione e metodologia di campionamento

Le piastrelle in terraglia tenera policroma, presenti sulla facciata del Grande Hotel Ausonia & Hungaria, decorano come già detto una superficie di circa 700m². Data la grande estensione della decorazione, dopo un'attenta analisi macroscopica delle superfici, è stato necessario progettare un campionamento finalizzato alla raccolta di campioni rappresentativi tanto della tecnica esecutiva del manufatto quanto del degrado dei materiali. È stato, inoltre, realizzato un fotopiano della facciata (fig.5.1.1), suddivisa per parti (registri) orizzontali e verticali, in modo da facilitare la localizzazione del punto di campionamento. La suddivisione in registri orizzontali è stata fatta individuando il soggetto principale raffigurato e la campitura cromatica dominante; in totale, ne sono stati individuati cinque (tab.5.1.1). I registri verticali sono stati attribuiti secondo la suddivisione della facciata creata dall'artista, che aveva inserito una serie di decorazioni bianche ad imitazione di lesene tra le decorazioni in bassorilievo; in totale ne sono stati identificati dodici. Il campionamento, autorizzato dalla Soprintendenza per i Beni Architettonici e Paesaggistici di Venezia e Laguna, è stato effettuato a mezzo meccanico, con bisturi e micro scalpelli, in accordo con la normativa vigente [86].

Registro	Motivo	Campitura cromatica
1	A frutti	Marrone
2	Floreale	Azzurro
3	A frutti	Beige
4	Figure femminili e putti	Azzurro
5	Floreale	Verde chiaro

Tab.5.1.1: descrizione dei registri orizzontali.

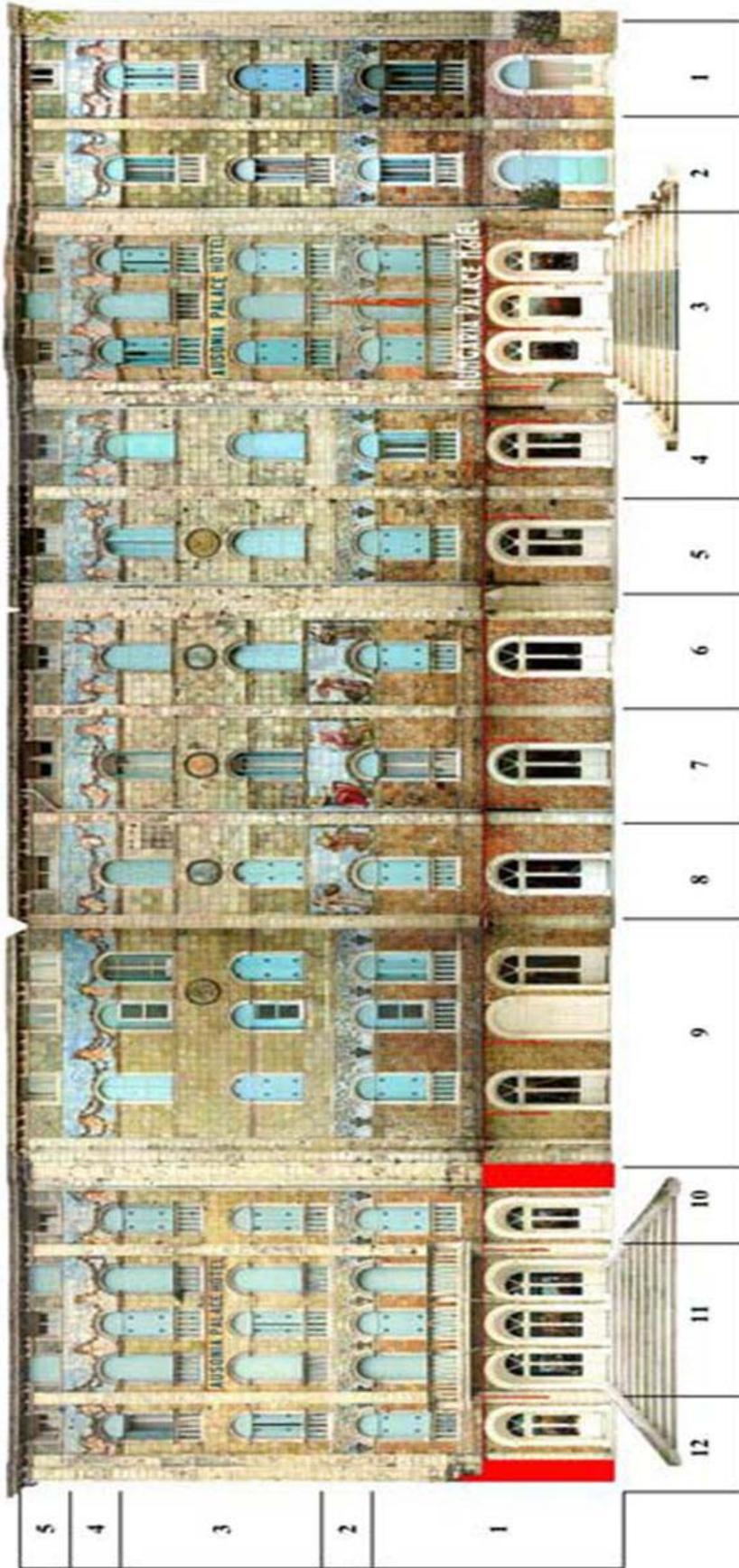


Fig. 5. 1. 1: fotopiano della facciata del Grande Hotel Ausonia & Hungaria, suddivisa secondo registri orizzontali (1-5) e verticali (1-12)

5.2 Elenco e descrizione dei campioni

I campioni di piastrelle e di malte sono stati denominati in funzione del "tipo" di campionamento eseguito. La prima serie è rappresentata dai campioni prelevati in forma di micro frammenti, ed è stata denominata "prelievo". Questi campioni sono esattamente identificabili sul fotopiano della facciata. La seconda serie corrisponde ad un gruppo di campioni costituita da porzioni di piastrelle fornite dai restauratori, perché non recuperabili con l'intervento conservativo, ma comunque utilizzabili per uno studio scientifico; questi campioni sono stati identificati con la dicitura "stacco". Infine, la terza serie è rappresentata da alcuni campioni conservati nei magazzini dell'hotel, e pertanto ad essa è stata assegnata la dicitura "deposito". I diversi campioni sono stati siglati associando alle serie un numero progressivo partendo dall'uno. La serie indica il tipo di campione ed in particolare "P" si riferisce al campione piastrella, "M" a malta, "C" al corpo ceramico, "V" alla vetrina. Campioni di piastrelle e di malte sono stati studiati con un approccio multi tecnica in modo tale da ottenere un quadro esaustivo inerente la tecnologia produttiva del manufatto e il degrado dei materiali. Questi campioni sono stati utilizzati per la caratterizzazione delle malte, di quello delle piastrelle e per lo studio della tecnologia produttiva. Nelle tabelle seguenti (tab.5.2.1-5.1.4) è riportato l'elenco dei campioni rappresentativi selezionati dopo uno studio preliminare mediante microscopia ottica e spettroscopia infrarossa eseguito su un'iniziale campionatura più vasta.

Sigla	Descrizione	Ubicazione (R.O., R.V.)
PC1	Frammento di corpo ceramico	3, 3
M1-a	Frammento di malta	3, 3
M1-b	Frammento di malta	3, 3
M1-c	Frammento di malta	3, 3
M1-d	Frammento di malta	3, 3
PV2-a	Frammento di vetrina annerita	3, 3
M3-a	Frammento di malta	3, 3
M6-a	Frammento di malta	3, 7
M6-b	Frammento di piedino	3, 7
M7-a	Frammento di piedino	3, 4
M9	Frammento di malta	3, 1

Tab.5.2.1: elenco dei campioni corrispondenti alla serie "prelievo".

Sigla	Descrizione
S5	Porzione di piastrella piana (lesena) di colore bianco
S7	Porzione di piastrella con melette verdi
S11	Porzione di piastrella con frutto di colore marrone

Tab.5.2.2: elenco dei campioni corrispondenti alla serie "stacco".

Sigla	Descrizione
D2	Porzione di piastrella di colore marrone con decorazione a melette
D3	Porzione di fregio policromo <ul style="list-style-type: none"> • D3-a cromia con sfumature gialle e azzurre • D3-b cromia blu • D3-c cromia rosso chiaro • D3-d cromia rosso scuro • D3-e cromia marrone • D3-f cromia verde chiaro • D3-g cromia verde scuro • D3h cromia violetto • D3-i cromia gialla • D3-l cromia bianca

Tab.5.2.3: elenco dei campioni corrispondenti alla serie "deposito".

In questo lavoro di ricerca è stato progettato, inoltre, uno studio dell'invecchiamento di alcuni polimeri promosso dall'azione degli agenti atmosferici, e a questo scopo sono stati preparati:

- campioni semi piani di area pari a 4 cm² e 0,5 cm di spessore (fig.5.2.1), denominati A1, A2, B1, B2, C1, C2;

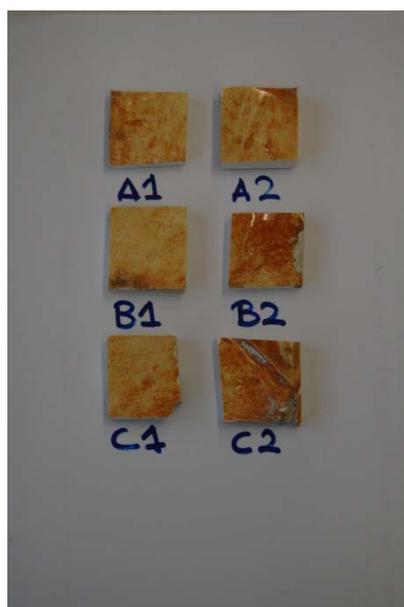


Fig.5.2.1: campioni di piastrella utilizzati per la

- nove campioni di forma pressoché quadrata ciascuno di area pari a $\sim 25 \text{ cm}^2$ (fig.5.2.2) e ricavati dal taglio di due piastrelle originali poste in facciata. Un set di tre campioni - denominati rispettivamente A, B, C - rappresenta un tassello; i tasselli sono stati denominati con numero romano crescente da I a VI.

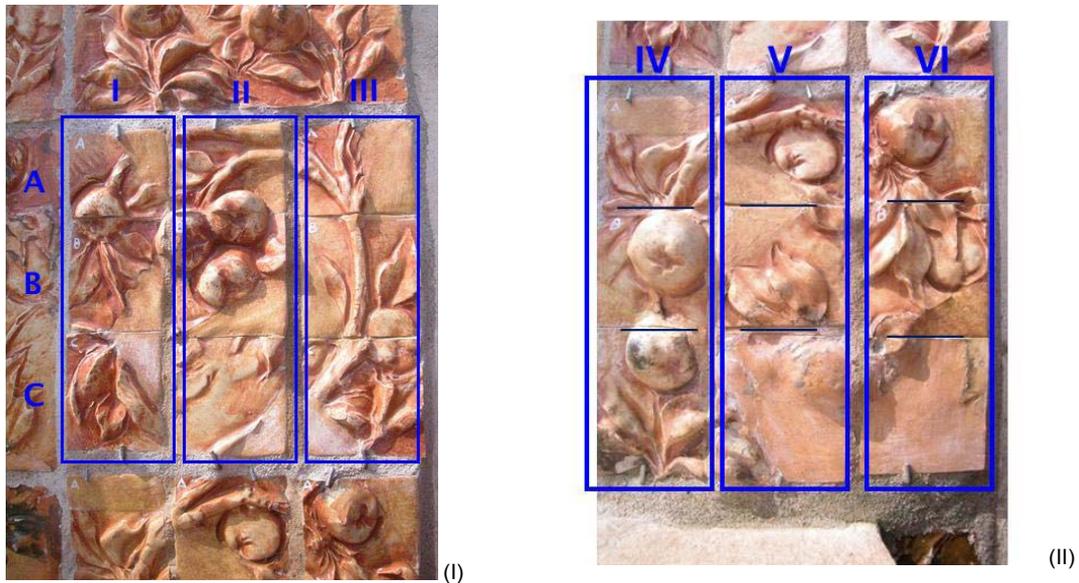


Fig.5.2.2: le due piastrelle suddivise in nove campioni e ricollocate in facciata. (I) corrisponde alla piastrella 1, (II) alla piastrella 2.

I polimeri studiati sono stati:

- polimero acrilico Paraloid B72 (etilmacrilato – metilacrilato),
- una miscela acril-siliconica preparata con Paraloid B72 e un polimero a base di silicio Rhodorsil RC90 (etilsilicato associato con un catalizzatore e una resina metil fenil silossanica),
- silice preparata con processo sol – gel.

Il Paraloid B72, prodotto da Rhom & Haas, i solventi diluente nitro e il White Spirit, prodotti commerciali, sono stati forniti da CTS, Altavilla Vicentina (Vicenza). Il Rhodorsil RC90, anch'esso prodotto commerciale prodotto da BLUESTAR SILICONI ITALIA SpA, è stato fornito da Siliconi Padova. Il coating a base di silice è stato preparato nei laboratori del Dipartimento di Scienze Chimiche (Padova) dal dr. Andrea Poli via processo sol – gel utilizzando etanolo (solvente), tetraetilortosilicato (TEOS), acqua deionizzata per l'idrolisi e acido cloridrico come catalizzatore [87, 88].

I trattamenti con tali polimeri sono stati effettuati a pennello con le seguenti concentrazioni:

- Paraloid B72 soluzione al 3% in diluente nitro,
- Miscela acril-siliconica preparata con soluzione al 3% di Paraloid B72 e una di Rhodorsil RC90 al 10% in una miscela di acetone,
- Silice prepared by sol – gel process.

Ogni trattamento è stato applicato in totale su sei campioni, che sono stati, poi, ricollocati in facciata in modo tale da ricreare l'aspetto della piastrella d'origine. In tale modo i polimeri hanno potuto subire e tuttora subiscono l'azione diretta del sole, del vento, della pioggia e dell'aerosol marino. Tali campioni sono stati prelevati con cadenza annuale dal 2008 in poi (tab. 5.2.4).

Trattamento polimerico	Campioni								
	AIO	AIO	AIII	BIO	BIIO	BIII	CIO	CIIO	CIII
Paraloid B72	2008	2009	2010						
Miscela acril-siliconica				2008	2009	2010			
Silice _(sol-gel)							2008	2009	2010

Tab. 5.2.4: schema dei tempi di prelievo dei campioni trattati con i diversi polimeri.

5.3 Preparazione dei campioni

Campioni di malta e di ceramica sono stati preparati come sezioni sottili lucide presso il Laboratorio di Sezioni Sottili del Dipartimento di Geoscienze. I campioni sono stati quindi inglobati in resina epossidica (Araldite 2020), incollati su vetri con dimensioni 10 x 10 cm² e lucidati su panni di seta con sospensione diamantata a granulometria decrescente da 6 a 1 µm.

Per lo studio della policromia i campioni di materiale ceramico sono stati preparati come sezioni trasversali lucide presso il Dipartimento di Scienze Chimiche. I campioni sono stati inglobati in resina epossidica (Araldite 2020) e lucidati su dischi a carburo di silicio con granulometria decrescente da 400 a 1000 mesh.

Per lo studio mediante microscopia elettronica a scansione dell'invecchiamento dei film polimerici applicati sulla superficie delle piastrelle, i campioni sono stati preparati nei laboratori dell'Istituto di Chimica Inorganica e delle Superfici (ICIS-CNR, sezione di Padova) come sezioni trasversali lucide, inglobandoli in resina epossidica e lucidandoli su dischi a carburo di silicio con granulometria decrescente da 400 a 1400 mesh. I campioni sono stati metallizzati depositando sulla superficie un coating di grafite.

I campioni di piastrelle da utilizzare per la misura dell'angolo di contatto sono stati tagliati in forma quadrata (2 x 2 cm²) presso l'istituto ICIS-CNR di Padova (fig.5.2.1).

5.4 Tecniche analitiche

La microscopia ottica è una tecnica di osservazione che consente di produrre immagini a colori bidimensionali e ingrandite di un campione, opportunamente preparato, e dei suoi particolari. È un'analisi di tipo qualitativo che permette nello specifico di definire la successione stratigrafica di un campione unitamente alla morfologia degli strati che lo costituiscono. Le osservazioni dei campioni di malta e di ceramiche allestite come sezioni sottili lucide sono state effettuate con microscopio ottico Zeiss Axiotech HAL 100. Lo studio dei film polimerici applicati sulla superficie delle piastrelle, allestite come sezioni trasversali lucide, sono state eseguite con microscopio ottico Olympus BX 51 dotato di sorgente UV

Olympus U-RLF-T e filtri UV presso l'Istituto di Chimica Inorganica e delle Superfici (ICIS-CNR, sezione di Padova).

La microscopia elettronica a scansione è una tecnica che consente di osservare ad elevati ingrandimenti campioni tali e quali o opportunamente allestiti come sezioni lucide.

In questo lavoro le misure, eseguite dalla dott.ssa Sara Bianchin e dalla dott.ssa Arianna Gambirasi, sono state effettuate con strumentazione FEG-ESEM FEI Quanta 200F in dotazione presso l'Istituto di Chimica Inorganica e delle Superfici (ICIS-CNR, sezione di Padova). Lo strumento è dotato di una sorgente di elettroni ad alta brillantezza di tipo Field Emission Gun. Il rivelatore per gli elettroni secondari (LFD) e quello per gli elettroni retrodiffusi (BSE) permettono di ottenere informazioni di tipo morfologico; lo strumento è, inoltre, dotato di un rivelatore di raggi X che consente di effettuare l'analisi semi quantitativa (EDS) rivelando gli elementi aventi numero atomico maggiore di 10 (dal sodio in poi), e di un rivelatore con schermo al fosforo per la raccolta dei pattern generati dalla diffrazione degli elettroni retro diffusi da composti cristallini (EBSD). Tale strumento consente di eseguire le misure in modalità alto vuoto, basso vuoto, e ambientale. Gli spettri EDS sono stati raccolti acquisendo 15000 conteggi rispetto al picco più alto. In tabella 5.4.1 sono riportate le condizioni operative con cui sono state eseguite le misure.

Modalità	Working distance (mm)	Potenziale (kV)	Spot size	Scopo
Basso vuoto	10,0	20 - 25	4,0 – 4,5	Studio morfologico e caratterizzazione di campioni di malta e di ceramiche
Basso vuoto	9,2 – 10,8	20 - 25	4,0 – 5,0	Studio del degrado delle malte e delle ceramiche
Alto vuoto	10,7	25	4,0	Studio di polimeri applicati sulla superficie delle ceramiche

Tab.5.4.1: condizioni operative per le misure eseguite mediante microscopia elettronica a scansione

La microsonda elettronica consente di caratterizzare un materiale dal punto di vista elementare fornendo un dato quantitativo. Le analisi sono state effettuate per studiare la diffusione di elementi presenti nella vetrina e per la caratterizzazione delle inclusioni della vetrina e dei cristalli presenti all'interfaccia vetrina- corpo ceramico. Le misure sono state eseguite dal sig. Raul Carampin presso il Dipartimento di Geoscienze con strumento Cameca SX50, gestito con software Xmas Plus (www.samx.com) con le seguenti condizioni sperimentali (tab.5.4.2):

Potenziale (kV)	Corrente (nA)	Scopo
20	2	Studio delle inclusioni della vetrina
	10	Studio della diffusione degli elementi e caratterizzazione dei cristalli all'interfaccia vetrina - corpo ceramico

Tab.5.4.2: condizioni operative per le misure eseguite mediante microsonda elettronica

Con tale tecnica sono stati studiati alcuni campioni di piastrelle allestiti in sezione sottile lucida e resi conduttori mediante deposizione superficiale di coating di grafite. Le misure sono state eseguite lungo sezioni trasversali di dimensioni comprese tra 20 e 30 μm e su aree di dimensioni comprese tra 100 e 250 μm^2 , effettuando una misura ogni μm .

La spettroscopia infrarossa permette di identificare composti inorganici ed organici, rivelando i gruppi funzionali che li costituiscono. In questo lavoro è stata utilizzata per la caratterizzazione delle malte e dei prodotti di degrado dei materiali. Le misure sono state eseguite presso il Dipartimento di Scienze Chimiche con uno spettrometro FT-IR Nicolet dotato di detector DTGS e gestito con software OMNIC 32. I campioni sono stati dispersi in forma di polvere in KBr anidro (Aldrich, 99+%), con un rapporto di diluizione 1:100. Gli spettri sono stati raccolti nella regione compresa tra 4000-400 cm^{-1} , espressi in assorbanza ed è stata effettuata la correzione della linea di base.

La micro spettroscopia infrarossa è stata utilizzata per lo studio del degrado dei film polimerici applicati sulla superficie delle piastrelle liberty. Il vantaggio del suo uso consiste nel fatto che il micro spettrometro permette di analizzare quantità di materiale dell'ordine del μg . Le misure $\mu\text{-FT-IR}$ sono state effettuate con spettrometro Nicolet 560 FT-IR, equipaggiato con detector MTC (Mercury Cadmium Telluride) e collegato al microscopio Nicolet; lo strumento, gestito con software OMNIC 32, permette di raccogliere gli spettri in trasmissione, riflessione e per contatto ATR. I campioni analizzati sono stati raccolti in forma di polveri e prelevate con micro strumenti (micro raschietti). Gli spettri sono stati raccolti in riflessione, nella regione compresa tra 4000-650 cm^{-1} , con risoluzione di 4 cm^{-1} ; essi sono stati espressi in assorbanza ed è stata eseguita la correzione della linea di base.

La diffrazione dei raggi X è stata utilizzata per la caratterizzazione delle fasi mineralogiche costituenti il corpo ceramico e le malte. Le misure sono state eseguite dal dott. Federico Zorzi presso il Dipartimento di Geoscienze utilizzando un diffrattometro Philips X'Pert Pro, con geometria θ - θ , usando una sorgente di radiazione $\text{Cu}\alpha$ (40 kV, 40 mA), monocromatore ad elevata risoluzione in grafite e detector gas proporzionale, gestito con software X'Pert High Score. I dati sono stati raccolti tra 3° e 70° 2θ in modalità continua con incremento di 0,02° e step di conteggio pari a 1 s.

La misura dell'angolo di contatto consente di valutare l'idrofobicità dei materiali. In questo lavoro è stata eseguita per valutare l'idrofobicità del rivestimento vetroso del corpo ceramico e dei film polimerici applicati sulle piastrelle. Le misure sono state eseguite dal dott. Tommaso Cavallin presso l'Istituto di Chimica Inorganica e delle Superfici (ICIS-CNR, Sezione di Padova). La strumentazione per la misura dell'angolo di contatto consiste di un portacampioni piano, una sorgente luminosa a LED, di una camera CCD Dinolite per la raccolta delle immagini che sono state eseguite con ingrandimenti compresi tra 10-50 x e 200 x, una microsiringa collegata ad una pompa e controllata via software con capacità di 100 μl . Le misure sono state eseguite utilizzando acqua distillata e il volume della goccia sospesa era compreso tra 3 e 5 μl .

L'angolo di contatto, θ , è stato calcolato dalle dimensioni della goccia nell'immagine in accordo con il metodo standard ASTM D 724 and ASTM D 5946,

$$\theta = 2 \times \arctan(H/R)$$

dove θ è l'angolo di contatto della goccia con la superficie del campione, H è l'altezza dell'immagine della goccia ed R è la metà dell'ampiezza dell'immagine della goccia.

Le misure sono state eseguite in accordo con quanto riportato nella normativa International Standard ISO 15989:2004 (corr. 2007), su campioni prima e dopo trattamento superficiale, condizionati per 24 h in stufa a 60 °C e 24 h in essiccatore [89, 90].

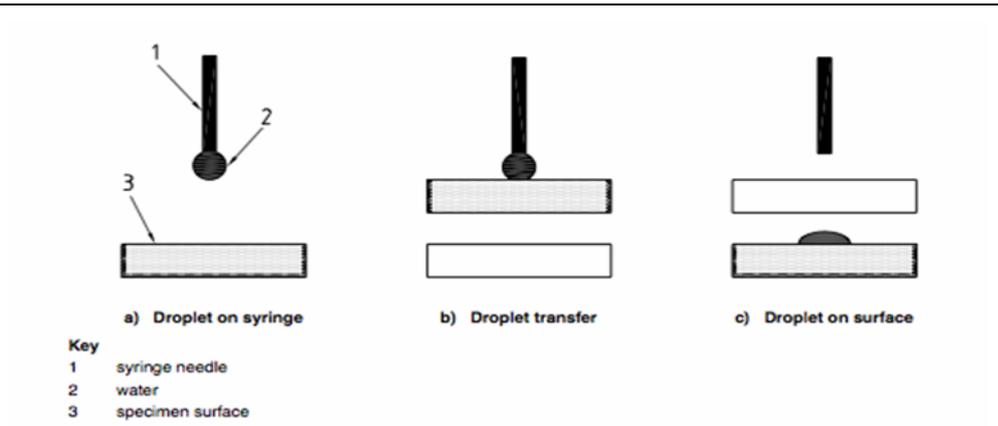


Fig.5.4.1: schema della misura dell'angolo di contatto

Nello studio della tecnologia ceramica lo studio delle fonti storiche può fornire informazioni di carattere generale mentre la caratterizzazione dei materiali costitutivi può offrire informazioni più specifiche riguardanti i materiali originali, la tecnica artistica utilizzata per la realizzazione delle decorazioni e le temperature di cottura [48].

Il presente lavoro è uno tra i primi riguardanti le ceramiche italiane di periodo Liberty, insieme a quello inerente le ceramiche faentine novecentesche esposte all'aperto [91]; il suo scopo è stato, innanzitutto, quello di caratterizzare i materiali costitutivi della facciata del Grande Albergo Ausonia & Hungaria corrispondenti alle malte di allettamento e alle piastrelle, costituite dal corpo ceramico, dalle stesure pittoriche e dalla vetrina. I campioni, opportunamente preparati, sono stati studiati in via preliminare al microscopio ottico, cui è seguita l'analisi mediante spettroscopia infrarossa (FT-IR), diffrazione dei raggi X (XRPD), microscopia elettronica a scansione (ESEM – EDS – EBSD), e microsonda elettronica (EMPA) con lo scopo di arrivare ad una completa caratterizzazione.

I risultati verranno presentati secondo la sequenza della loro applicazione in facciata, partendo dalle malte per arrivare alle piastrelle.

6.1 Le malte

Le malte sono state analizzate mediante diffrazione dei raggi X, microscopia ottica ed elettronica, e spettroscopia infrarossa al fine di definire le caratteristiche generali dell'impasto, il tipo di legante e di sabbia, identificandone la provenienza.

Le malte utilizzate per la posa delle piastrelle dell'hotel Hungaria presentano un aspetto dimensionale arenaceo e struttura eterogenea (fig.6.1.1, 6.1.2).

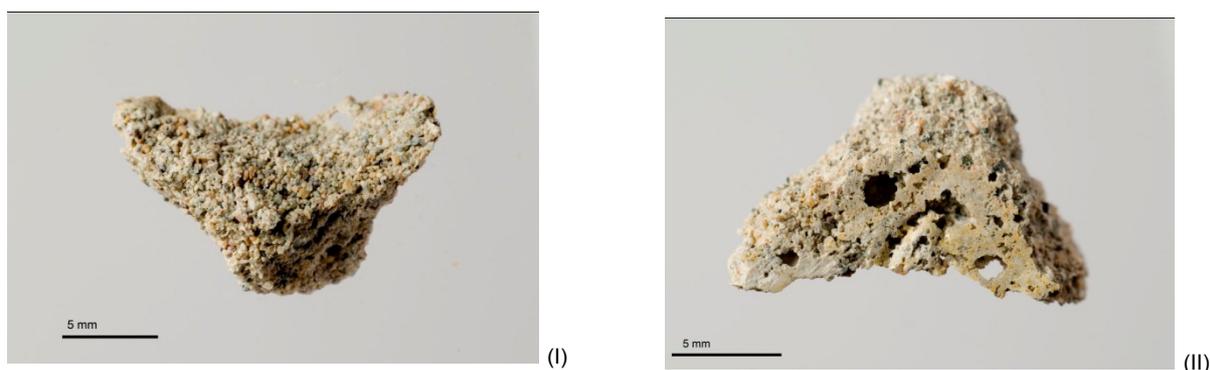


Fig.6.1.1: fotografia di un campione di malta visto frontalmente (I) e dal retro (II), dove sono ben visibili i pori del cemento.

L'impasto di fondo, corrispondente alla componente legante, è caratterizzato da pori di origine primaria, chiusi e con morfologia pseudo – circolare, formati sia in fase di lavorazione della malta sia a causa del processo di carbonatazione dell'idrossido di calcio; sono presenti anche pori aperti, di forma ramificata, e di origine secondaria formati a causa di processi di degrado (fig.6.1.2). I risultati ottenuti mediante analisi

XRPD hanno rivelato che in questo impasto sono presenti le fasi mineralogiche di quarzo, albite, calcite, dolomite, clorite e muscovite.

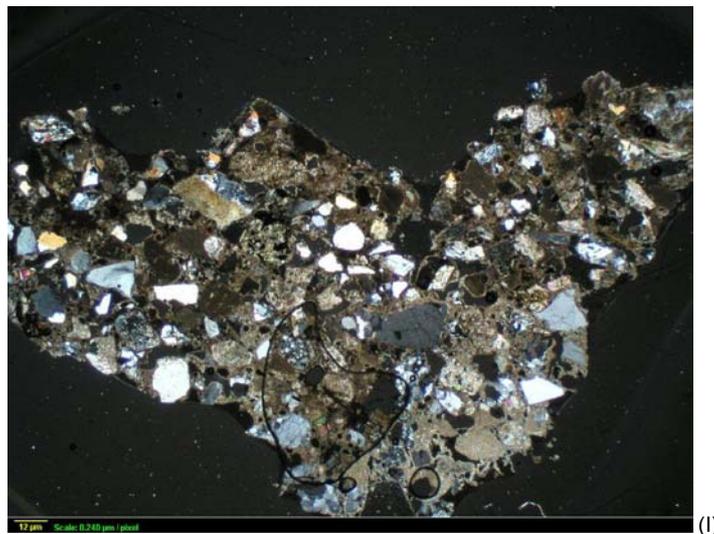
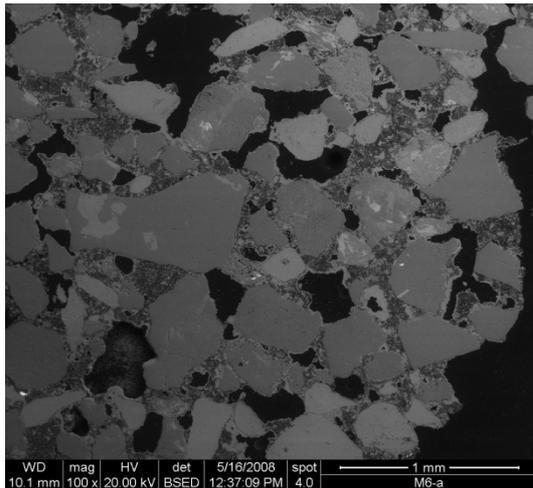


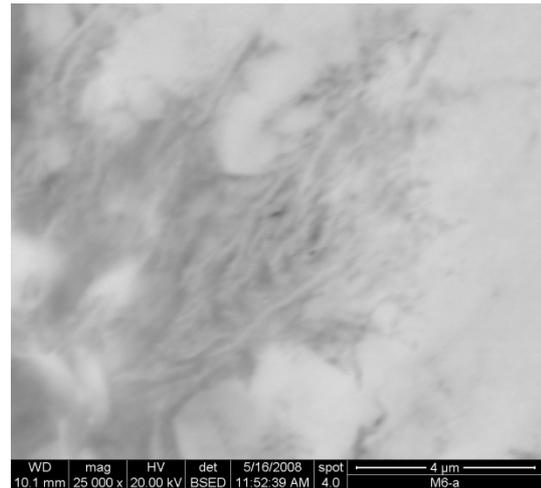
Fig.6.1.2: microfotografia (20x) di un campione di malta allestito in sezione sottile lucida

Il legante è di tipo cementizio ed è costituito in prevalenza da una frazione carbonatica con tessitura micritica (dimensioni dei cristalli inferiori a $5\ \mu\text{m}$) e da silico-alluminati che formano aggregati cristallini di dimensioni sparitiche (superiori a $10\ \mu\text{m}$) (fig. 6.1.3-I). Mediante analisi ESEM – EDS è stato possibile identificare alcuni prodotti di idratazione del cemento e, in particolare, del clinker. Nell'impasto di fondo, che dal punto di vista elementare è costituito da calcio e silicio, è stato identificato il C-S-H (fig.6.1.3.II), un prodotto di idratazione che presenta tessitura irregolare e che si deposita negli spazi in origine riempiti d'acqua, e l'idrossido di calcio (CH), che nella pasta di cemento completamente indurita, sarebbe stato completamente trasformato in carbonato [92]. Nei campioni di malta analizzati l'impasto si presenta sia in forma di "patches" (lett. toppe) di piccole dimensioni sia come massa irregolare che circonda gli aggregati. Sono stati identificati anche altri composti caratteristici del cemento come l'allumino silicato di calcio C3A idrato di aspetto amorfo ed il calcio monosolfato (fig.6.1.3, III-IV) [92-95].

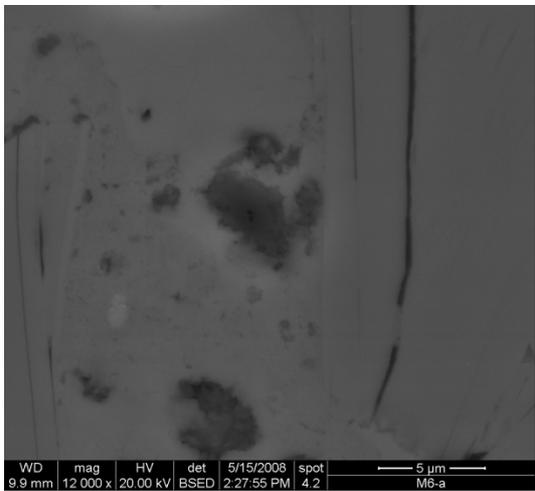
Nel legante sono dispersi aggregati, con sfericità in alcuni casi elevata ed in altri bassa, che presentano aspetto dimensionale arenaceo ed un assortimento medio, con forma variabile da angolare a sub - angolare. Al microscopio ottico sono stati identificati come grani di quarzo, K-feldspati, selce, vulcaniti acide, miche, biotite, anfibolo e plagioclasio, minerali che caratterizzano le sabbie del fiume Brenta [79], dove tra l'altro si trovava la fabbrica di terraglie del Fabris.



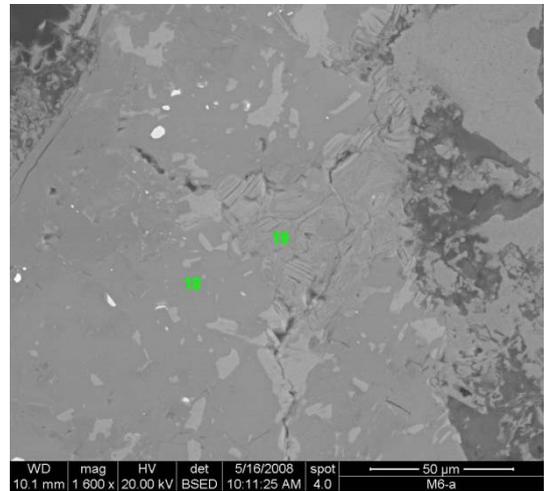
(I)



(II)



(III)



(IV)

Fig.6.1.3: microfotografia all'ESEM (100x) del campione di malta (I); microfotografia all'ESEM (25000x) del legante cementizio (II); microfotografia del legante (III) al centro della quale è presente il silicato di calcio idrato (C3A) (IV).

I campioni di malta sono stati analizzati anche mediante spettroscopia FT-IR; in figura 6.1.4 è riportato uno spettro tipico in cui sono presenti i picchi di assorbimento caratteristici dei silicati (ν OH a 3618 e 3425 cm^{-1} ; ν Si-O a 1036 e 730 cm^{-1} ; δ Si-O a 530 e 466 cm^{-1}), quarzo (ν Si-O a 1083 cm^{-1} ; δ Si-O a 796 , 779 e 460 cm^{-1}), e dei carbonati (ν C-O a 1437 - 1424 cm^{-1} , δ C-O a 875 e 712 cm^{-1}) a conferma dei risultati ottenuti mediante le analisi XRPD [96]. Tuttavia, dalla loro interpretazione sono emerse ulteriori informazioni; la prima riguarda la presenza di picchi caratteristici di materiale organico (2982 - 2979 cm^{-1} (ν_{as} CH₃), 2955 cm^{-1} , 2928 - 2923 cm^{-1} (ν_{as} CH₂), 2875 cm^{-1} (ν_{s} CH₃), 2856 - 2850 cm^{-1} (ν_{s} CH₂)) [97, 98], che potrebbe essere riconducibile ad un pregresso intervento di restauro eseguito nel 2000 [74]. La seconda si riferisce alla presenza di nitrati (ν NO₃⁻ a 1385 cm^{-1}) e, in alcuni campioni, di gesso (ν OH a 3500 cm^{-1} , ν SO₄²⁻ a 1624 cm^{-1} , 1142 , 1116 cm^{-1} , 670 e 603 cm^{-1}) imputabili a processi di degrado.

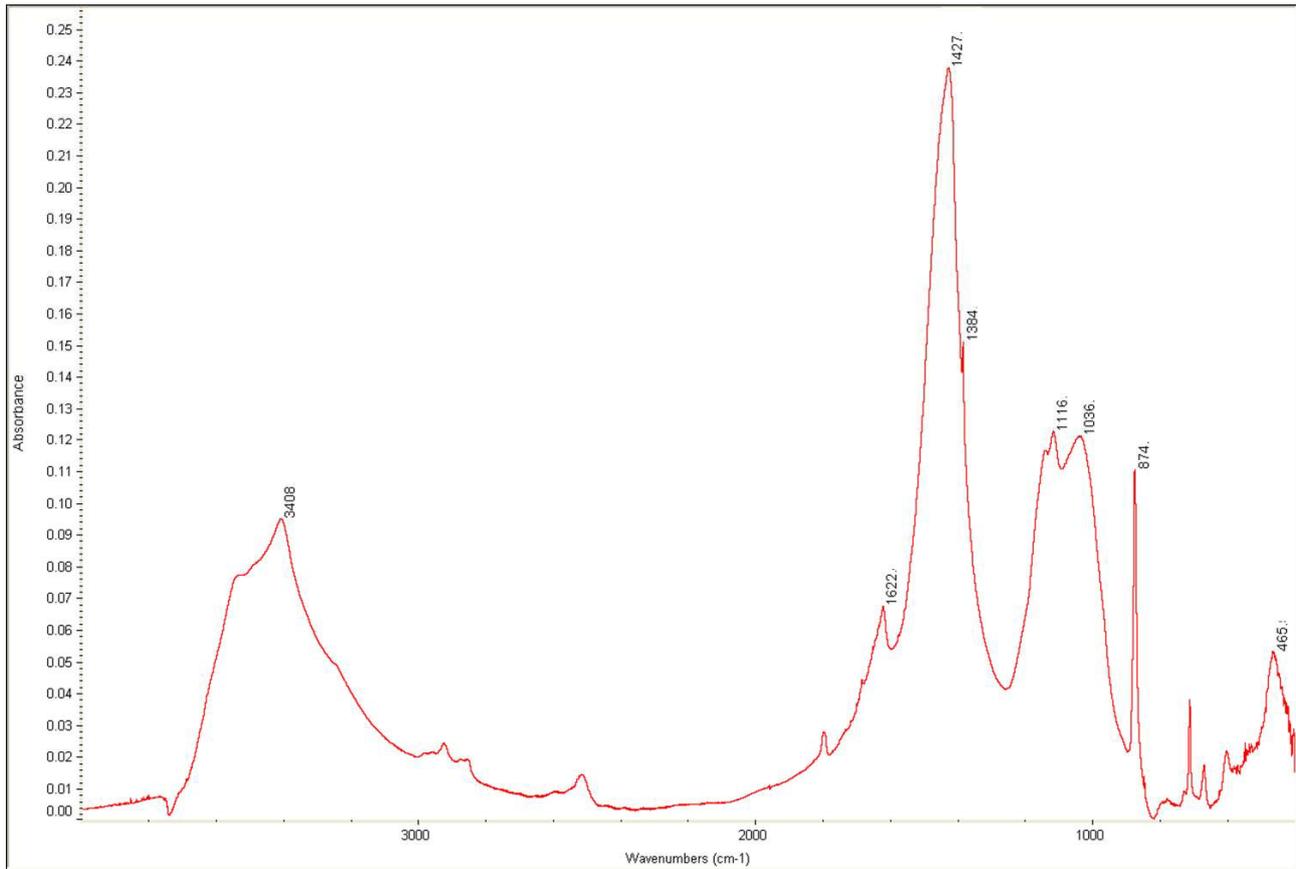


Fig.6.1.4: spettro FT-IR di un campione di malta (M6-a)

6.2 Le piastrelle invetriate

Alcune piastrelle intere di forma rettangolare piane monocrome bianche e in bassorilievo marroni sono state sottoposte ad un'attenta osservazione preliminare, che ha messo in luce due aspetti caratteristici. Il primo riguarda l'invetriatura, che riveste interamente il corpo ceramico e che forse è stata eseguita con l'intenzione di proteggere il corpo ceramico poroso posato sulle malte dal fenomeno della risalita capillare, la seconda riguarda il retro delle piastrelle dove sono stati applicati una serie di piedini ceramici anch'essi invetriati (fino ad un massimo di nove per le piastrelle esaminate) probabilmente per facilitarne la messa in opera (fig.6.2.1, 6.2.2).

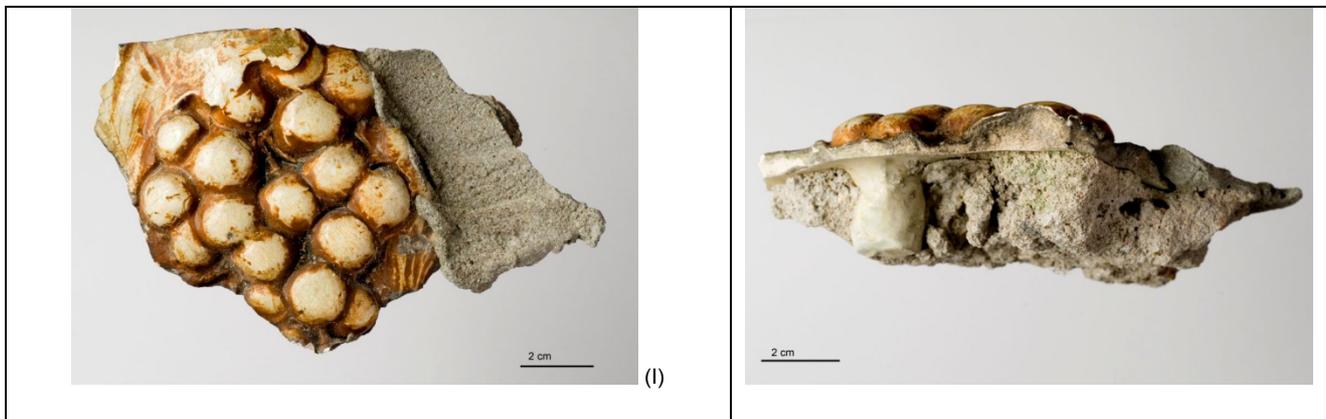


Fig. 6.2.1: fotografia di un campione monocromo di uva visto dal fronte (I) ed in sezione (II) dove si vede un tipico piedino invetriato.

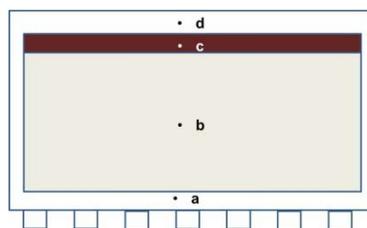


Fig.6.2.2: rappresentazione schematica della sequenza stratigrafica di una piastrella; • a e • d indicano la vetrina, • b indica il corpo ceramico, • c la stesura pittorica.

È seguito, poi, uno studio preliminare al microscopio ottico di campioni monocromi e policromi al fine di definire la sequenza stratigrafica generale ed i relativi spessori. I campioni monocromi bianchi risultano costituiti da due strati identificabili con il corpo ceramico e la vetrina, mentre i campioni monocromi colorati presentano al di sopra del biscotto una stesura pittorica in genere costituita da una miscela di almeno due pigmenti; gli spessori sia dello strato policromo sia della vetrina risultano diversi in funzione della lavorazione della piastrella (tab.6.2.1).

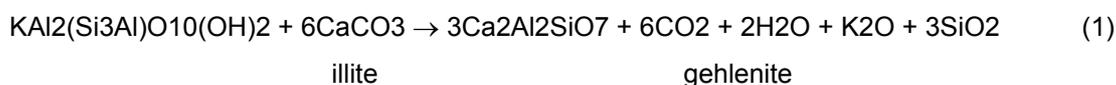
campione	spessore (µm)	
	strato pittorico	vetrina
PV2-b	7.5-50	135-175
S7	7.5-15	50-200
S11	50-150	135-1500
D2	20-50	125-250

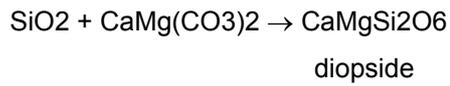
Tab.6.2.1: spessori dello strato pittorico e della vetrina misurati per alcuni campioni monocromi.

6.2.1 Il corpo ceramico

Quarzo, albite, gehlenite, diopside e olivina sono le fasi mineralogiche costituenti i corpi ceramici delle piastrelle e rivelate mediante analisi XRPD (fig.6.2.1.1); la presenza di queste fasi permette di ipotizzare che sia stata utilizzata un'argilla illitica, usualmente impiegata nella produzione di ceramiche ad impasto bianco [99].

Gehlenite e diopside sono due fasi di neoformazione che possono essere considerate indicatori delle temperature di cottura. In particolare, studi sperimentali hanno evidenziato che la gehlenite inizia a formarsi a 800 °C attraverso una reazione che avviene ai bordi di grano di CaO, Al₂O₃ e SiO₂ (1), mentre il diopside, che si ottiene per reazione all'interfaccia dolomite – quarzo, inizia a formarsi a 900 °C (2) [100 - 103]. Nel campione S11 è stata identificata, inoltre, la calcite che potrebbe essere correlata ai materiali originali dell'impasto o ad un processo di ri-carbonatazione. Pertanto, dall'insieme di questi dati è possibile ipotizzare una temperatura di cottura del biscotto inferiore a 1000 °C.





(2)

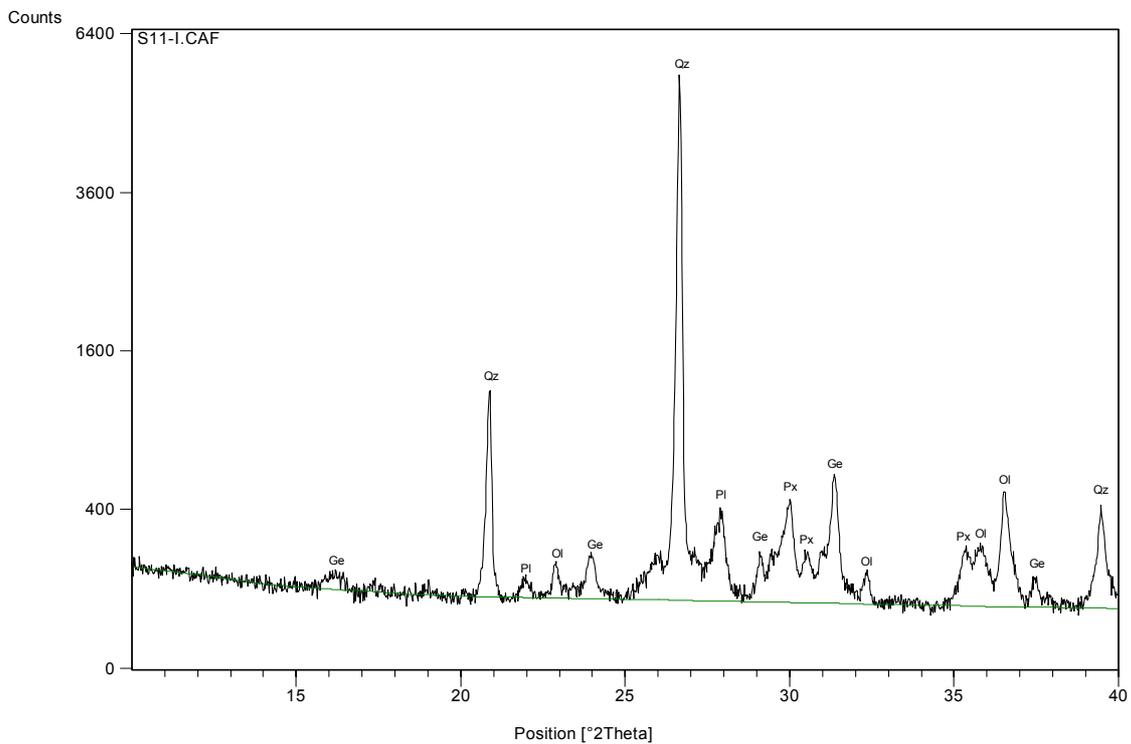


Fig.6.2.1.1: diffrattogramma di un tipico corpo ceramico di piastrella decorativa dell'hotel Hungaria.

Le analisi ESEM – EDS hanno fornito indicazioni inerenti la provenienza dell'argilla. Il biscotto risulta costituito da una matrice argillosa con tessitura prevalentemente omogenea; caratterizzato da pori aperti e chiusi, in pochi casi essi sono di origine primaria dovuti alla preparazione dell'impasto, mentre per la maggior parte sono di origine secondaria, generatisi in seguito al rilascio dei fluidi durante la decomposizione della fase stessa che li produce. I minerali presenti nella pasta di fondo mostrano zone con composizione diversa, come conseguenza del processo di cottura, e orli di reazione, indici di una cinetica lenta. Sono stati, inoltre, osservati ponti inter-granulari di materiale vetroso formatisi per reazione tra i minerali argillosi e che fungono da collegamento tra i vari grani (fig. 6.2.1.2) [104].

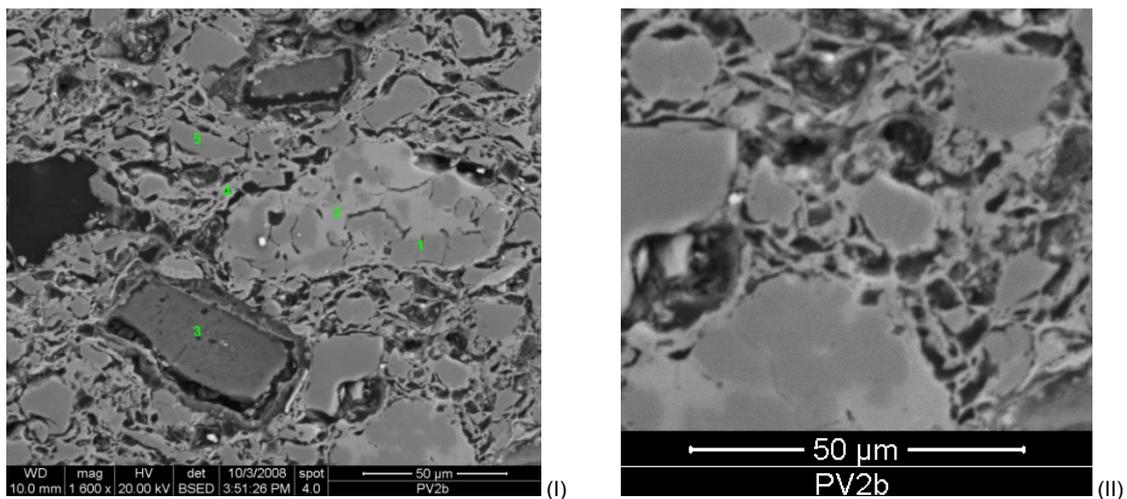


Fig.6.2.1.2: microfotografia all'ESEM (1600x). A sinistra sono visibili alcuni grani con zone a composizione diversa ed orli di reazione (I); la figura (II) è un ingrandimento della precedente dove si vedono i ponti inter-granulari (II.)

L'identificazione della zona di estrazione dell'argilla è stata possibile grazie alla presenza nell'impasto di alcuni minerali caratteristici. Trattasi di composti di ferro, titanio e argento caratteristici delle argille cavate nella valle del Tretto (Vicenza), la cui genesi è riconducibile al magmatismo alcalino esplicitosi nel Medio Triassico su estese aree del Sudalpino centro-settentrionale. La componente argillosa è costituita da interlaminati disordinati illitico – smectitici e da scarsa caolinite; la componente siltoso – sabbiosa è costituita principalmente da quarzo talvolta accompagnato da feldspati, fra i quali prevalgono i termini potassici, e da carbonati, calcite e raramente dolomite. Queste argillificazioni sono, inoltre, accompagnate da mineralizzazioni argentifere (fig.6.2.1.3) e da tracce di ossido di titanio, di ossido di ferro e di solfuri, soprattutto pirite spesso alterata in goethite. Da queste terre bianche si otteneva un fango bianco, finissimo che era commercializzato con il nome di “fioretta di Schio” o “terra di Vicenza”; si trattava di un prodotto molto pregiato destinato non solo alla produzione delle ceramiche di Nove e Bassano, ma anche di Venezia e di Faenza [99, 105, 106].

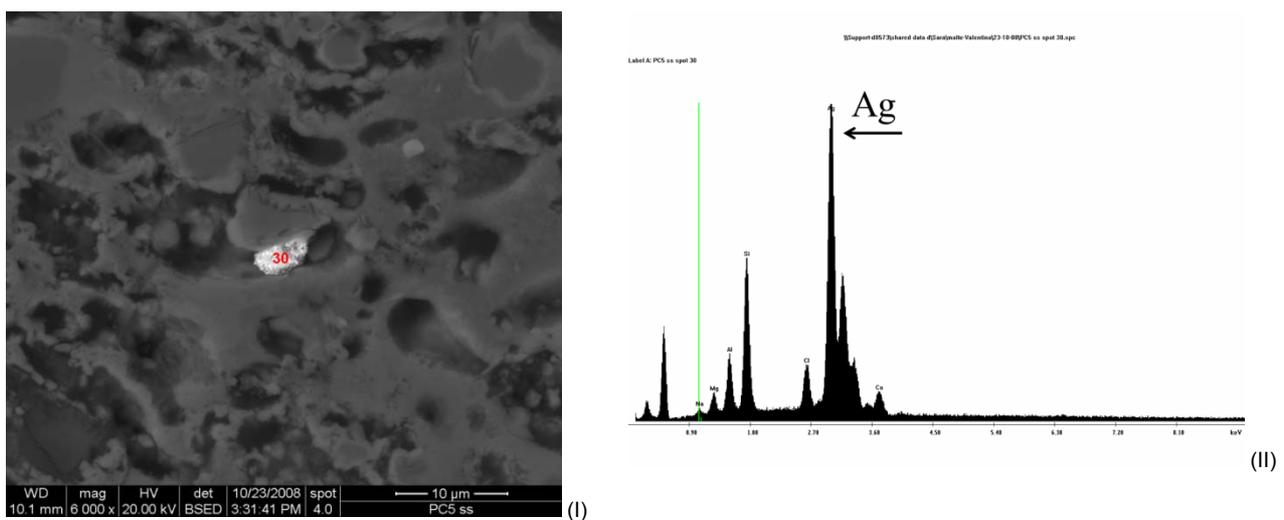


Fig.6.2.1.3: grano di argento nella matrice argillosa del corpo ceramico (I) ed il corrispondente spettro EDS (II)

6.2.2 I pigmenti

Con lo scopo di caratterizzare le campiture cromatiche principali della facciata del Grande Hotel Ausonia & Hungaria, alcune piastrelle sono state studiate mediante microscopia ottica, microscopia elettronica a scansione, ed analisi EDS che ha permesso di determinare la composizione elementare dei pigmenti. Riguardo quest'ultimo tipo di misura, bisogna tenere presente il fatto che le dimensioni dei grani di pigmenti nella maggior parte dei casi sono confrontabili o inferiori con quelle del fascio incidente, pertanto le analisi puntuali presentate di seguito portano con sé anche le informazioni chimiche dell'intorno.

Al piano terra e al primo piano sono presenti decorazioni a frutta in bassorilievo di colore marrone. La campitura cromatica al di sopra del biscotto è costituita da una miscela di pigmenti di forma e dimensioni variabili. Queste stesure pittoriche sono pressoché continue, ma non formano un vero e proprio strato compatto; infatti, i pigmenti risultano quasi "sospesi" al di sopra del biscotto nei primi micron della vetrina, facendo intuire che siano stati applicati ad aerografo e/o spugnatura. Le analisi in EDS hanno indicato che questa cromia è stata ottenuta mescolando almeno quattro tipi di pigmenti: l'antimoniato di piombo ($Pb_2Sb_2O_7$), caratterizzato da cristalli di forma variabile da arrotondata ad angolare e con dimensioni da medie a fini [107], il cromato di zinco ($ZnCrO_4 \cdot 4Zn(OH)_2$), costituito da aggregati di natura fibrosa con caratteristiche striature superficiali e di dimensioni fini [108], l'ematite ($\alpha-Fe_2O_3$), e l'ossido di stagno (SnO_2) (fig.6.2.2.1, tab.6.2.2.1) [109].

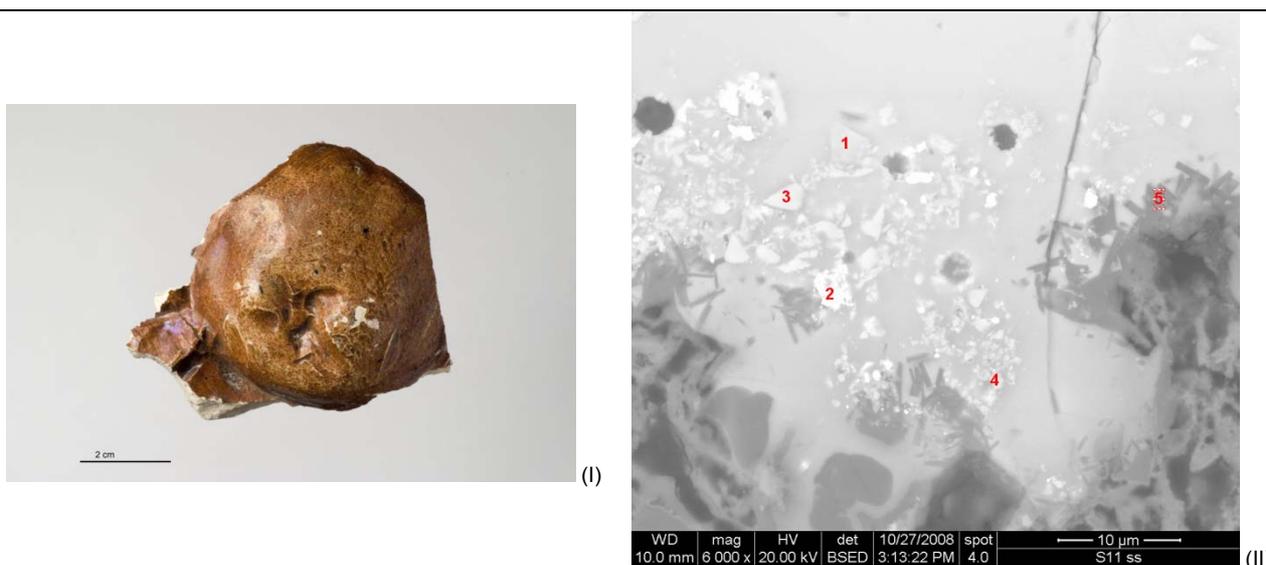


Fig.6.2.2.1: campione monocromo marrone, proveniente dal primo piano (I), microfotografia all'ESEM (6000x) della stesura pittorica costituita da pigmenti di colore bianco e giallo.

Elem	spot1		spot2		spot3		spot4	
	Wt%	At%	Wt%	At%	Wt%	At%	Wt%	At%
Nak	1,5	3,3	1,1	4,1	1,7	3,7	6,2	11,3
MgK	0,9	1,8	0,8	2,7	1,2	2,4	2,7	4,6
AlK	2,8	5,2	2,1	6,6	3,2	6,0	4,7	7,2
SiK	29,1	52,7	12,9	38,2	27,9	49,7	28,5	42,1
KK	4,3	5,6	2,3	4,9	31,8	13,4	4,9	5,3
SnL	25,9	11,1	22,4	15,4	11,8	14,7	4,1	4,2
CaK	10,3	13,1	0,5	0,8	2,1	2,0	8,5	6,8
CrK	0,5	0,5	3,2	4,8	2,8	2,5	11,1	8,3
FeK	1,1	1,0	0,7	0,9	2,7	2,0	10,2	6,5
PbL	23,7	5,8	54,0	21,7	14,8	3,6	19,2	3,9
Total	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Pigmento	ossido di stagno SnO ₂		antimoniato di piombo Pb ₂ Sb ₂ O ₇		ossido di stagno SnO ₂		cromato di zinco ZnCrO ₄ *4Zn(OH) ₂	

Tab.6.2.2.1: analisi semiquantitative eseguite su alcuni grani di pigmento costituenti la stesura di colore

La decorazione a frutta del secondo e terzo piano è monocroma e di colore “giallognolo chiaro” secondo la definizione data dal Fabris nei suoi progetti. In realtà, le piastrelle di questi piani presentano un colore che varia proprio dal giallognolo al verde pallido. Come nel caso precedente, si ipotizza che le stesure siano state applicate con aerografo, in quanto i pigmenti formano al di sopra del biscotto uno strato irregolare con punti di accumulo e in diversi punti risultano sospesi nei primi micron della vetrina. Dalle analisi risulta che il colore giallognolo è stato realizzato mescolando almeno due pigmenti, il bianco di piombo (SnO₂) e l'antimoniato di piombo e stagno (Pb₂(Sb,Sn)₂O₇), le cui particelle presentano nel bulk un tono giallo caldo e hanno forma sub-euedrica con dimensioni minori di 5 µm (fig.6.2.2.2, tab.6.2.2.2) [110].

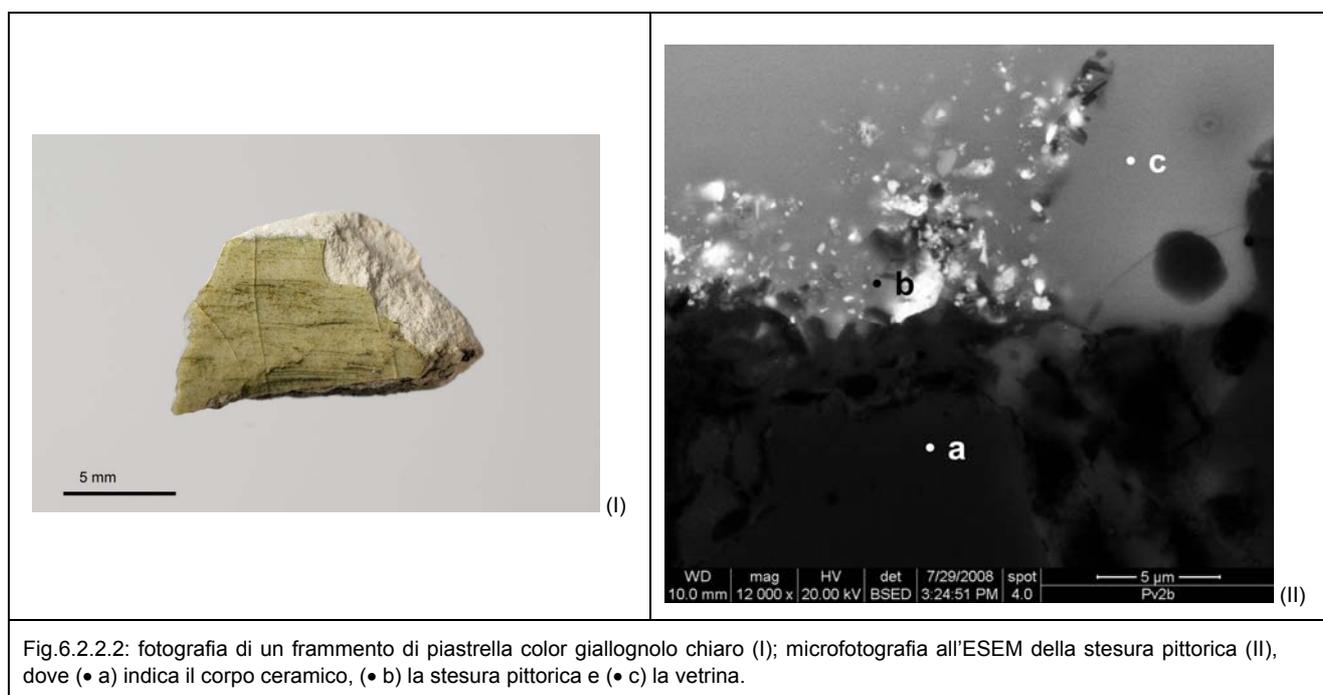
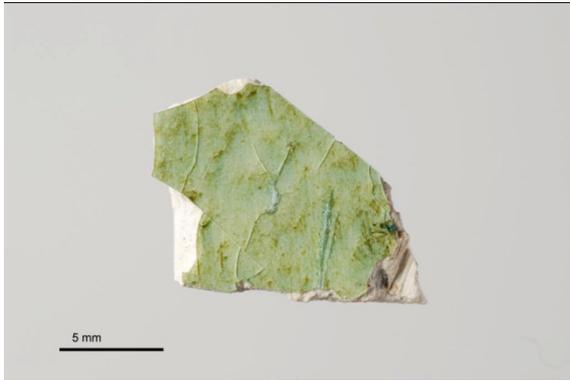


Fig.6.2.2.2: fotografia di un frammento di piastrella color giallognolo chiaro (I); microfotografia all'ESEM della stesura pittorica (II), dove (• a) indica il corpo ceramico, (• b) la stesura pittorica e (• c) la vetrina.

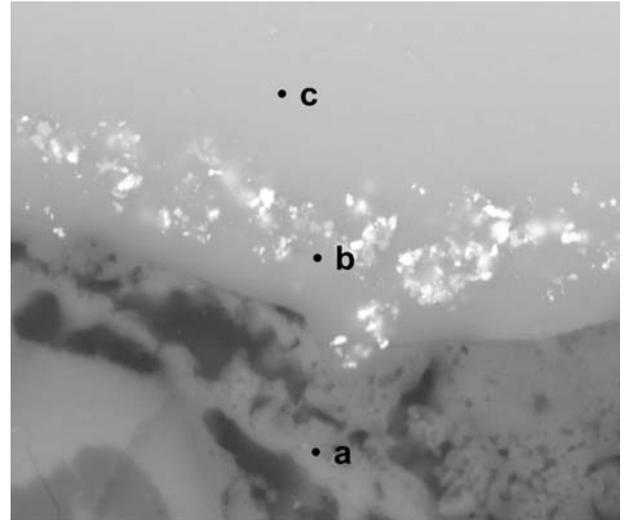
Elem	spot 5		spot 20		spot 21	
	Wt%	At%	Wt%	At%	Wt%	At%
NaK	1,3	4,5	1,4	4,5	1,6	4,5
MgK	0,8	2,6	0,8	2,4	0,6	1,5
AlK	3,3	9,4	3,0	8,2	3,4	8,3
SiK	15,9	44,2	17,0	44,8	22,2	51,5
KK	-	-	3,6	6,8	4,3	7,2
SnL	16,3	10,7	5,3	3,3	9,4	5,1
SbL	19,6	12,5	19,3	11,8	13,3	7,1
FeK	-	-	0,5	0,7	0,8	0,9
PbL	42,8	16,1	49,1	17,6	44,5	14,0
Total	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Pigmento	antimoniato di stagno e piombo $Pb_2(Sb, Sn)_2O_7$		antimoniato di piombo $Pb_2Sb_2O_7$		antimoniato di stagno e piombo $Pb_2(Sb, Sn)_2O_7$	

Tab.6.2.2.2: analisi semiquantitative eseguite su alcuni grani di pigmento costituenti la stesura di colore giallo chiaro

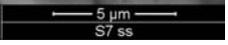
La stesura di colore verde pallido, invece, è stata realizzata mescolando almeno tre tipi di pigmenti: l'antimoniato di piombo, lo zincato di cobalto chiamato verde di Rinmann ($CoZnO_3$), costituito da particelle di forma variabile da angolare a subarrotondata e dimensioni da fine a grossolane [111], e l'ossido di cromo (Cr_2O_3) costituito da particelle molto fini (0,1 – 1 mm) di forma piatta esagonale [112].



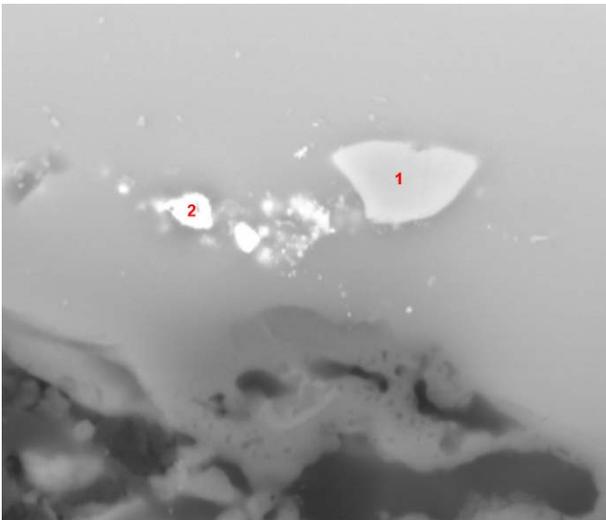
(I)



WD	mag	HV	det	10/27/2008	spot
10.0 mm	12 000 x	20.00 kV	BSED	11:28:45 AM	4.0



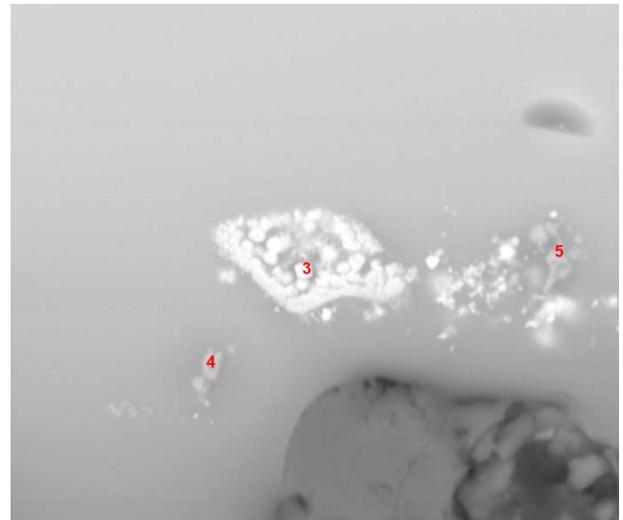
(II)



WD	mag	HV	det	10/27/2008	spot
10.0 mm	12 000 x	20.00 kV	BSED	11:13:50 AM	4.0



(III)



WD	mag	HV	det	10/27/2008	spot
10.0 mm	12 000 x	20.00 kV	BSED	11:28:51 AM	4.0



(IV)

Fig.6.2.2.3: fotografia di un frammento di piastrella di colore verde pallido (I); microfotografia all'ESEM (12000x) della stesura pittorica (II), dove (• a) indica il corpo ceramico, (• b) la stesura pittorica e (• c) la vetrina. Microfotografia all'ESEM (12000x) di alcuni grani di antimoniato di piombo (n°2, III) e (n°3, IV) e di verde di Rinmann (n°4, IV).

Elem	spot 2		spot 3		spot 4		spot 5	
	Wt%	At%	Wt%	At%	Wt%	At%	Wt%	At%
NaK	1,2	3,9	1,4	3,9	2,5	4,5	3,4	6,2
MgK	0,7	2,1	0,8	2,0	2,0	3,5	2,7	4,6
AlK	2,4	7,1	3,0	7,0	5,5	8,4	5,0	7,8
SiK	14,9	41,6	20,2	44,7	37,6	55,6	33,8	50,7
KK	3,0	5,9	4,3	6,8	8,5	9,0	7,1	7,6
SbL	21,8	14,1	22,2	11,4	-	-	-	-
Ca K	-	-	6,1	9,5	2,3	2,3	2,3	2,4
CrK	-	-	-	-	9,3	7,4	9,9	8,0
FeK	3,9	5,5	2,6	2,9	1,9	1,4	5,4	4,0
CoK	-	-	-	-	1,1	0,8	1,9	1,3
ZnK	-	-	-	-	2,8	1,8	3,7	2,4
PbL	52,2	19,8	39,3	11,8	26,6	5,3	25,0	5,1
Total	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Pigmenti	antimoniato di piombo $Pb_2Sb_2O_7$		antimoniato di piombo $Pb_2Sb_2O_7$		verde di Rinmann $CoZnO_3$ + ossido di cromo Cr_2O_3		verde di Rinmann $CoZnO_3$ + ossido di cromo Cr_2O_3	

Tab.6.2.2.3: analisi semiquantitative eseguite su alcuni grani di pigmento costituenti la stesura di colore verde pallido

La facciata, come già visto, risulta scandita da una serie di lesene di colore bianco. Alcuni campioni prelevati dalle piastrelle che le compongono hanno evidenziato il fatto che il colore è semplicemente impartito dal corpo ceramico (fig.6.2.2.4).

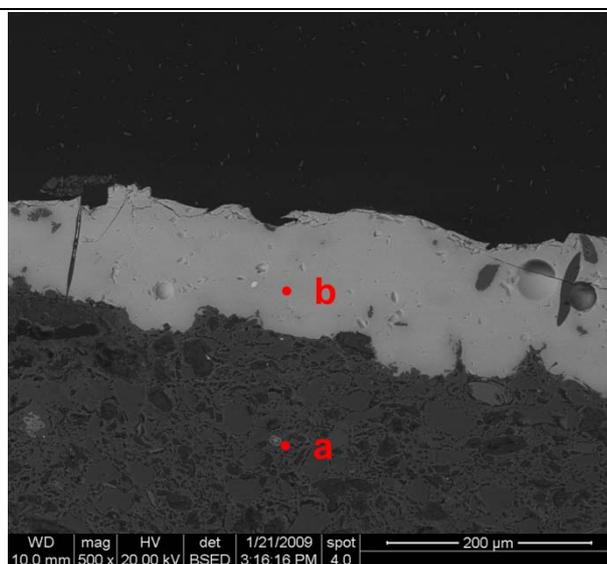


Fig.6.2.2.4: microfotografia di un campione prelevato da una piastrella di colore bianco. Si nota che al di sopra del corpo ceramico (• a) è presente solo la vetrina (• b)

La policromia dei piani superiori è ricca nei toni del giallo, del rosso, dell'azzurro e del verde. Da un'osservazione preliminare delle superfici è stato possibile ipotizzare che le decorazioni di questi piani (gli elementi floreali, gli stemmi, le figure umane), più complesse rispetto a quelle dei piani inferiori, siano state realizzate con una tecnica più raffinata che prevedeva probabilmente l'uso del pennello. Per lo studio della policromia sono stati analizzati alcuni campioni rappresentativi prelevati dai fregi a fiori e spighe (fig.6.2.2.5).



Fig.6.2.2.5: particolare della facciata raffigurante l'allegoria dell'estate, contornata dal fregio policromo a fiori, frutti e spighe utilizzato per lo studio della policromia.

Le diverse tonalità di giallo sono state ottenute dosando opportunamente un pigmento bianco rispetto ai gialli. In particolare, i campioni corrispondenti alle stesure di colore giallo chiaro si presentano come uno strato sottile (fig.6.2.2.6-I,II,III) abbastanza regolare costituito da una miscela di più pigmenti (tab.6.2.2.4):

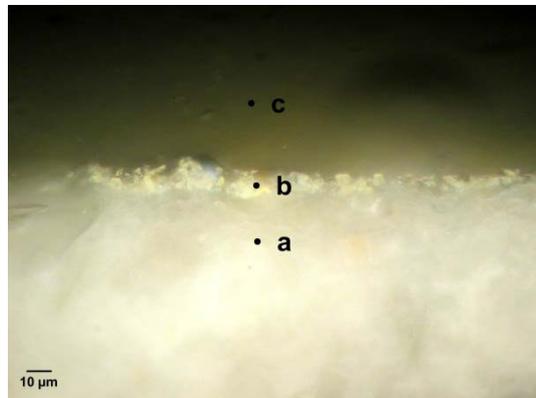
- L'antimoniato di stagno e piombo (fig.6.2.2.6-IV), che corrisponde al giallo puro dal tono più caldo; quando questo pigmento viene preparato secondo le ricette antiche può presentarsi in tre fasi caratteristiche e, in questo caso, dalle osservazioni morfologiche sembra trattarsi della fase 2 costituita da particelle con abito allotriomorfo e con superficie rugosa irregolare e vaiolata.
- L'ossido di stagno (fig.6.2.2.6-V, n°3,4)
- L'antimoniato di piombo (fig.6.2.2.6-VI, n°7), pigmento di tonalità giallo pallida [107].

Elem	spot2		spot5		spot6		spot7	
	Wt%	At%	Wt%	At%	Wt%	At%	Wt%	At%
Nak	1,5	4,6	1,7	4,2	0,9	2,2	1,6	5,7
MgK	0,7	1,9	1,1	2,7	0,7	1,5	0,7	2,3
AlK	3,9	9,9	5,3	11,3	2,5	4,9	3,2	9,6
SiK	18,3	45,3	23,2	47,2	25,7	48,5	13,5	38,8
KK	3,4	6,0	-	-	-	-	2,1	4,3
SnL	2,7	1,6	56,9	27,5	44,0	19,6	-	-
SbL	21, 27	12,1	-	-	-	-	29,5	19,6
CaK	-	-	2,9	4,2	15,7	20,7	-	-
FeK	2,6	3,2	0,7	0,7	-	-	0,5	0,7
PbL	45,7	15,3	8,2	2,3	10,5	2,7	48,9	19,6
Total	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Pigmento	antimoniato di stagno e piombo $Pb_2(Sn, Sb)_2O_7$		ossido di stagno SnO_2		ossido di stagno SnO_2		antimoniato di piombo $Pb_2Sb_2O_7$	

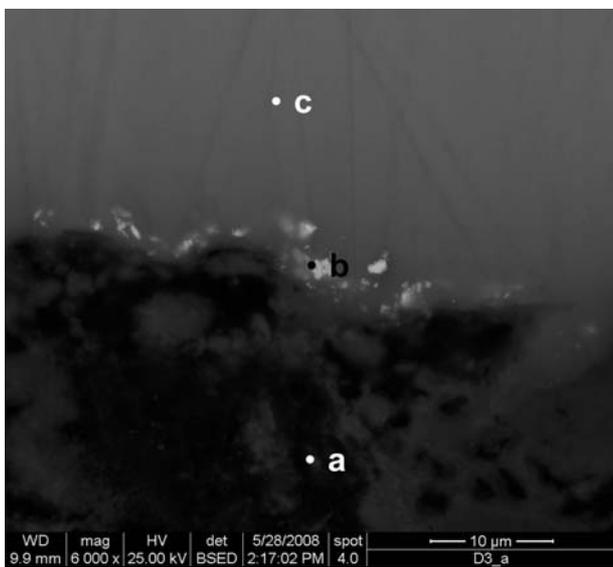
Tab.6.2.2.4: analisi semiquantitative eseguite su alcuni grani di pigmento costituenti la stesura di colore giallo chiaro



(I)



(II)



(III)



(IV)

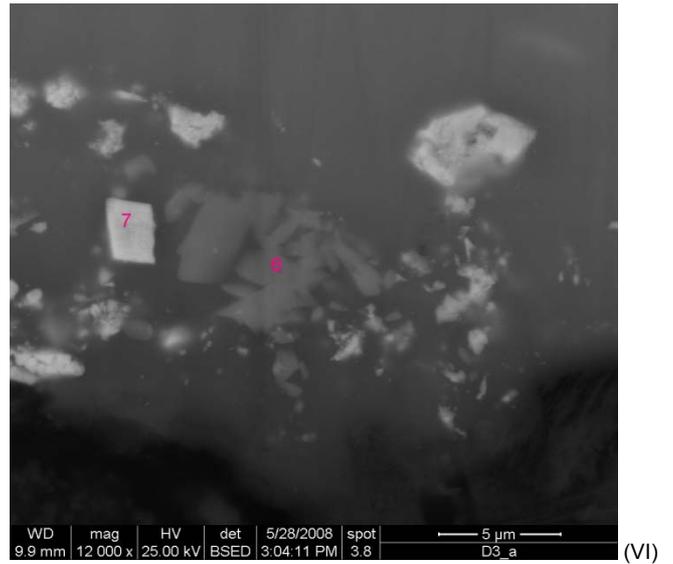
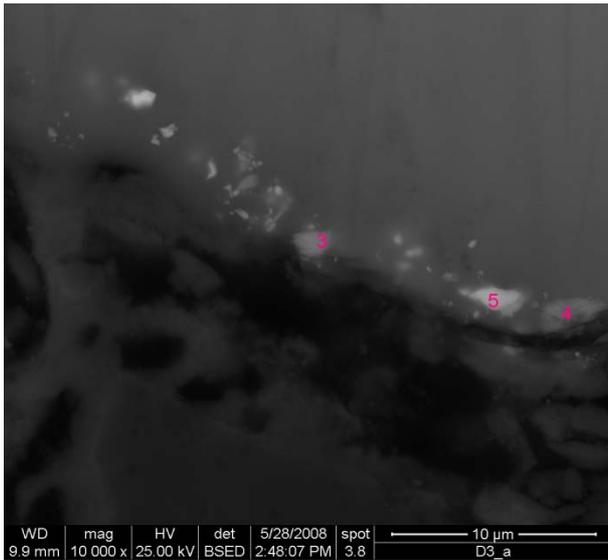


Fig.6.2.2.6: fotografia della superficie di campione tal quale corrispondente a stesura di colore giallo chiaro (I). Microfotografia al microscopio ottico con ingrandimento a 500x di un campione allestito in sezione lucida corrispondente alla stesura di colore giallo chiaro (II). Microfotografie al microscopio elettronico a scansione: (III) particolare della stesura pittorica color giallo chiaro, dove (• a) indica il corpo ceramico, (• b) la stesura pittorica caratterizzata da spessore irregolare e (• c) la vetrina, (6000x); (IV) particolare di un grano di antimonio di stagno e piombo con i tipici vaioli (25000x); particolare a 10000x con grani di ossido di stagno (n° 3-4) (V); particolare a 12000x con grano di antimonio di piombo (n°7) (VI).

Le stesure di colore giallo scuro (fig.6.2.2.7) si differenziano per lo spessore maggiore in cui è steso lo strato pittorico e per la maggiore quantità di pigmento giallo.

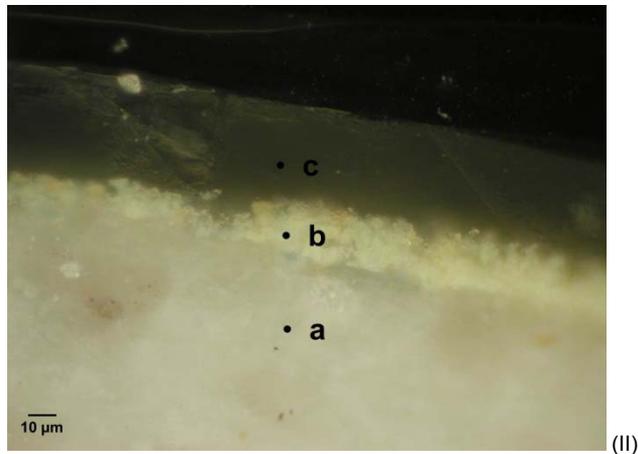


Fig.6.2.2.7: campione con stesura pittorica di colore giallo (I); microfotografia al microscopio ottico con ingrandimento a 500x di un campione allestito in sezione lucida corrispondente alla stesura di colore giallo scuro (II).

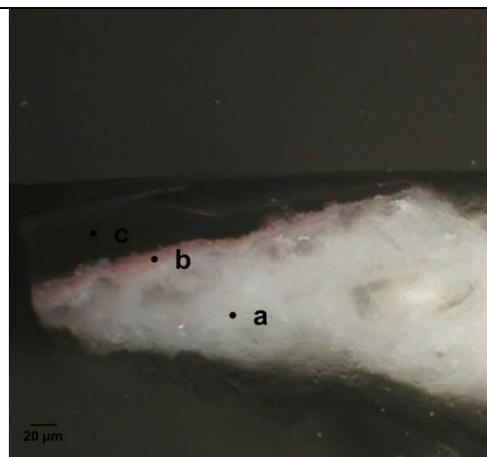
Le stesure di colore rosso chiaro (tab.6.2.2.5, fig.6.2.2.8-I,II) sono state ottenute mescolando almeno tre pigmenti identificabili con ossido di stagno, antimonio di stagno e piombo ed ematite. In particolare è possibile osservare la morfologia tabulare dei cristalli di ossido di stagno (fig.6.2.2.8-III) e le particelle molto fini dell'ematite caratterizzate da morfologia arrotondata (fig.6.2.2.8-IV) [113].

Elem	spot1		spot3	
	Wt %	At %	Wt %	At %
NaK	1,4	4,6	-	-
MgK	1,0	3,3	-	-
AlK	2,1	5,9	1,9	6,4
SiK	11,1	30,3	12,6	40,0
KK	-	-	2,1	4,8
PdL	1,6	1,2	-	-
SnL	72,4	46,7	11,4	8,6
SbL	-	-	24,4	17,9
CaK	2,8	5,3	-	-
FeK	-	-	1,5	2,4
PbL	7,7	2,8	46,1	19,9
Total	100,0	100,0	100,0	100,0
Pigmento	ossido di stagno SnO ₂		antimoniato di stagno e piombo Pb ₂ Sb ₂ O ₇ + ematite Fe ₂ O ₃	

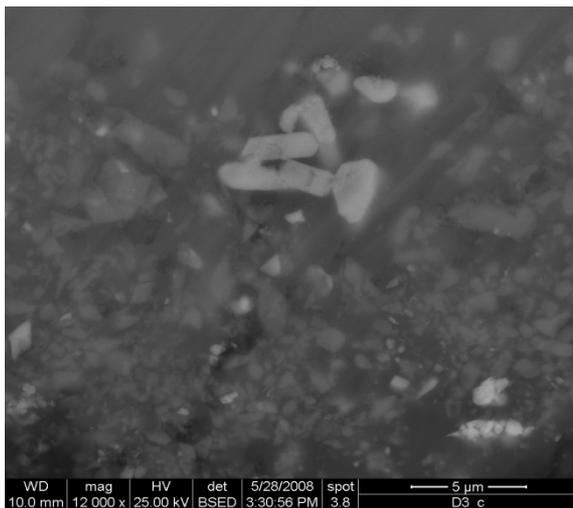
Tab.6.2.2.5: analisi semiquantitative eseguite su alcuni grani di pigmento costituenti la stesura di colore rosso chiaro.



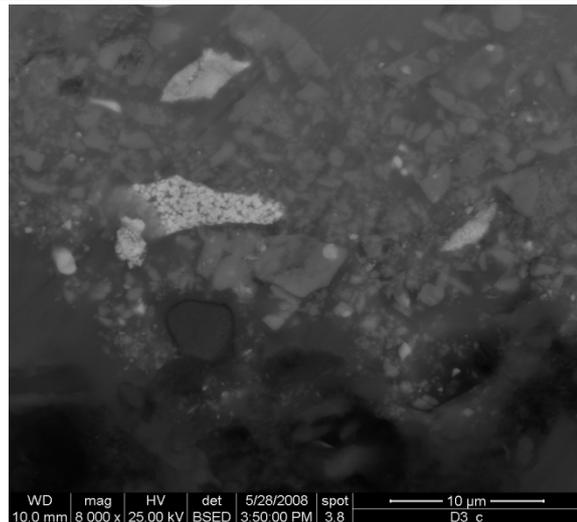
(I)



(II)



(III)



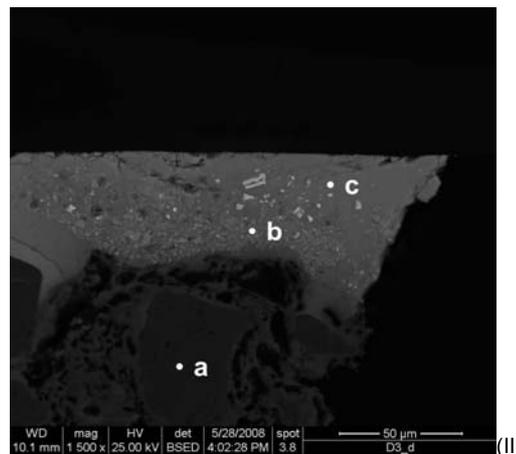
(IV)

Fig.6.2.2.8: fotografie della superficie di campioni tal quali corrispondenti a stesure di colore rosso chiaro (I). Microfotografia al microscopio ottico con ingrandimento a 100x di un campione allestito in sezione lucida (II). Microfotografia all'ESEM (12000x) di alcuni cristalli di bianco di stagno (III); Microfotografia all'ESEM (8000x) di un aggregato policristallino di ematite costituito da particelle sferoidali (IV).

Per quanto riguarda le stesure rosse, i pigmenti che le costituiscono sono gli stessi delle precedenti, ma il colore più intenso è ottenuto proporzionando in modo diverso i tre pigmenti (maggiore quantità di ematite) e stendendo uno strato di spessore maggiore (fig.6.2.2.9-I,II).



(I)



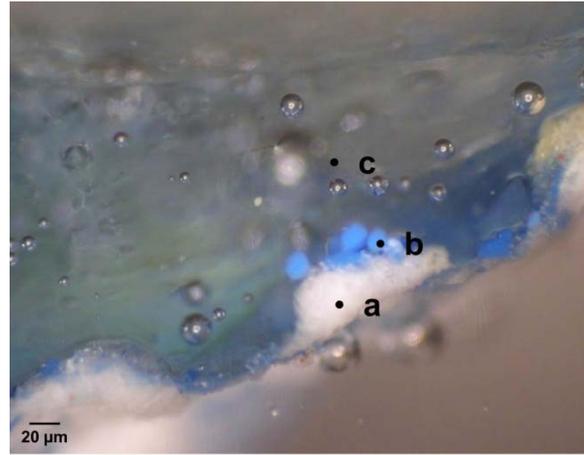
(II)

Fig.6.2.2.9: fotografia di un campione di colore rosso (I); microfotografia al microscopio elettronico a scansione di una stesura di colore rosso (1500x) dove (• a) indica il corpo ceramico, (• b) la stesura pittorica e (• c) la vetrina, costituita da ossido di stagno ed ematite (II).

Le stesure di colore azzurro (fig.6.2.2.10-I), che fanno da sfondo alle figure allegoriche e ai putti, sono state realizzate utilizzando almeno quattro pigmenti identificabili con l'alluminato di cobalto, pigmento blu i cui cristalli hanno forma variabile da angolare a subangolare [114], e l'ossido di stagno, unitamente a quantità esigue di antimonio di piombo e verde di Rinmann (fig.6.2.2.10-II).



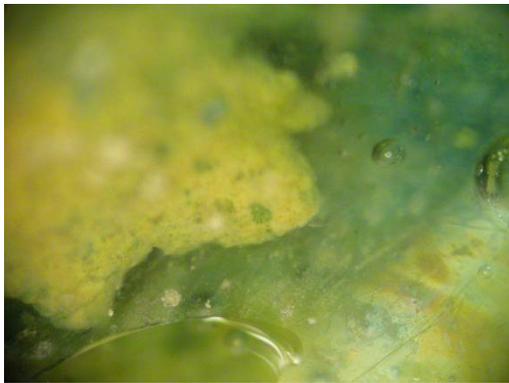
(I)



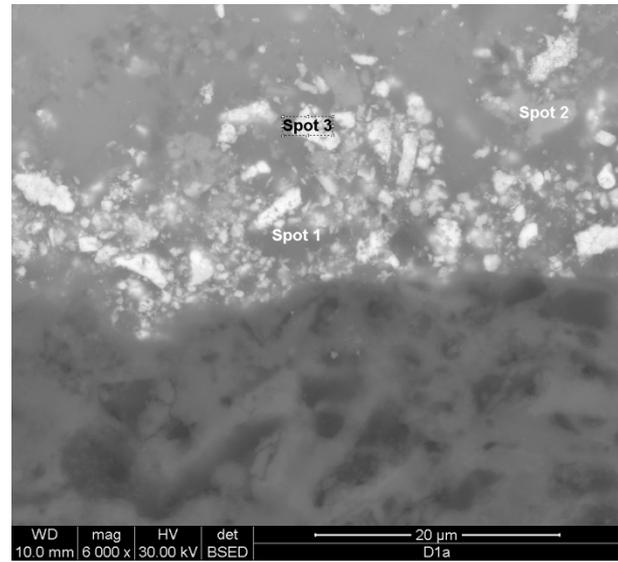
(II)

Fig.6.2.2.10: fotografia di un campione di colore azzurro (I); microfotografia al microscopio ottico con ingrandimento a 100x di un campione allestito in sezione lucida (II).

Infine, le stesure verdi dei fregi policromi sono state ottenute miscelando almeno quattro pigmenti, alcuni dei quali già utilizzati per la decorazione del secondo e del terzo piano (fig.6.2.2.11-I). Sono stati identificati stannato di piombo, ossido di stagno, l'ossido di cromo, e, probabilmente, il verde di Dingler, un pigmento che presenta habitus regolare con evidenti contorni angolari e costituito da una miscela di fosfati di cromo e calcio [115] (tab.6.2.2.6, fig.6.2.2.11-II).



(I)



(II)

Fig.6.2.2.11: fotografia di un campione di colore verde con un sormonto di stesura di colore giallo (I); microfotografia al microscopio elettronico a scansione (6000x) di un campione allestito in sezione lucida (II).

Elem	spot 1		spot 2		spot 3		spot 4	
	Wt %	At %	Wt %	At %	Wt %	At %	Wt %	At %
NaK	1,6	3,2	0,8	2,0	1,1	4,4	0,75	1,45
MgK	0,6	1,2	0,4	0,9	0,4	1,4	0,5	0,82
AlK	5,8	9,9	1,6	3,5	1,4	5,0	9,13	14,37
SiK	33,9	56,1	19,0	40,6	9,2	31,0	-	-
PK	-	-	-	-	-	-	18,18	25,94
KK	10,7	12,7	-	-	2,3	5,5	-	-
SnL	5,3	2,1	48,3	24,4	9,3	7,4	-	-
SbL	-	-	-	-	26,2	20,2	-	-
CaK	4,4	5,1	15,8	23,7	-	-	2,8	3,17
CrK	1,0	0,9	0,9	1,0	0,8	1,5	3,49	2,97
FeK	1,1	0,9	-	-	0,7	1,2	0,45	0,36
CoK							1,18	0,89
ZnK	-	-	-	-	0,4	0,6	1,37	0,93
PbL	35,7	8,0	13,3	3,9	48,2	21,9	21,85	4,66
Total	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Pigmento	stannato di piombo Pb_2SnO_4		ossido di stagno SnO_2		ossido di cromo Cr_2O_3		verde di Dingler (calcio cromo fosfato) + zincato di cobalto $CoZnO_3$	

Tab.6.2.2.6: analisi semiquantitative eseguite su alcuni grani di pigmento costituenti la stesura di colore giallo-verde

6.2.3 Considerazioni generali sulla tecnica artistica

Dall'osservazione dei campioni è stato possibile trarre alcune conclusioni inerenti la tecnica artistica utilizzata dal Fabris per decorare i biscotti ceramici.

Le campiture cromatiche principali, dal marrone ai gialli ai verdi, sono state eseguite con la tecnica della decorazione a gran fuoco, come il Fabris aveva riportato nei suoi progetti originali. In questo tipo di tecnica la decorazione può essere eseguita direttamente sul biscotto poi ricoperto con il rivestimento vetroso (decorazione sotto vetrina) oppure sullo smalto (decorazione sopra smalto) poi sottoposto alla cottura a vetrato. In entrambi i casi la decorazione subisce la temperatura di vetrificazione del rivestimento, che è inferiore rispetto a quella della prima cottura, ma comunque elevata, ed è per tale motivo che viene definita decorazione a gran fuoco o a secondo fuoco [116]. In questo caso, le osservazioni all'ESEM hanno mostrato che si tratta di decorazioni sotto vetrina. Inoltre, con questo tipo di analisi è stato possibile osservare che le stesure pittoriche sono state realizzate in due modi, ovvero mescolando almeno due pigmenti e, talvolta, stendendo almeno due strati pittorici che risultano ben adesi tra loro (fig.6.2.3.1-I).

Dall'osservazione dei campioni all'ESEM è emersa un'ulteriore informazione riguardante la tecnica artistica; alcuni campioni presentano, oltre alla stesura pittorica realizzata a gran fuoco, un'ulteriore strato pittorico che si concentra in prossimità della superficie della vetrina (fig. 6.2.3.1-II). Questo strato pittorico "finale" è uno dei tanti con i quali l'artista ha creato i chiaro-scuro e le velature delle piastrelle policrome, che si ipotizza essere realizzate con la tecnica della decorazione a piccolo fuoco, poiché la presenza dei pigmenti in

superficie è coerente con il fatto che in tale tecnica essi venivano applicati sul rivestimento vetroso finito e sottoposti, poi, ad una blanda cottura, detta terzo fuoco o piccolo fuoco [117, 118].

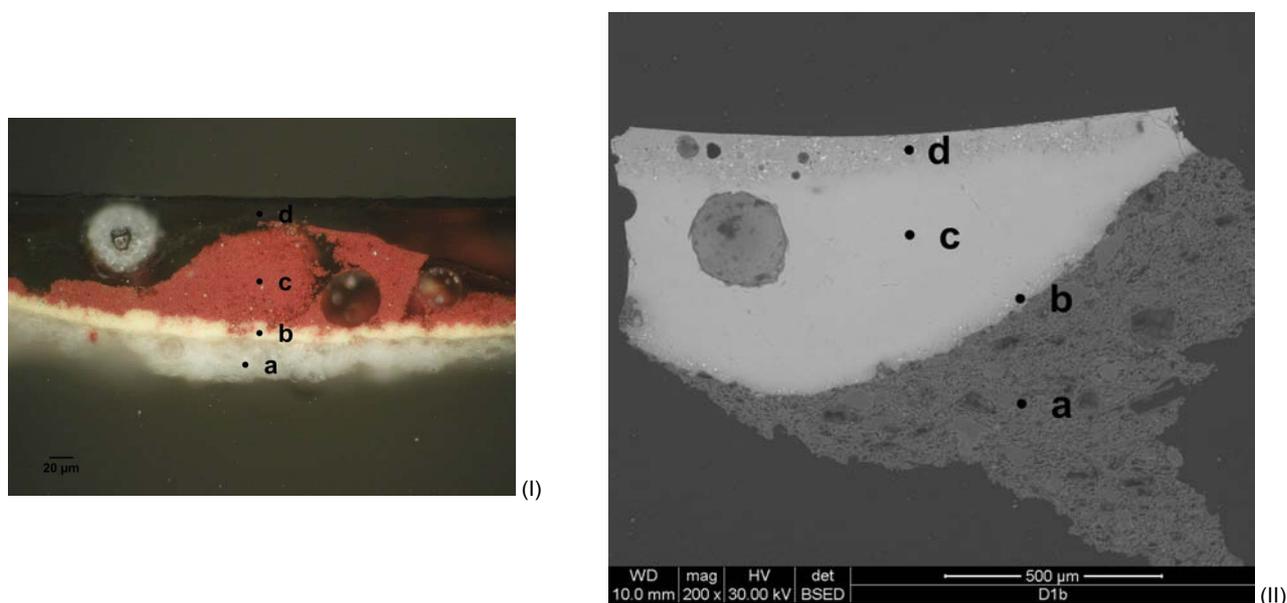


Fig.6.6.3.1: microfotografia al microscopio ottico di un campione di colore rosso (I) costituito da due stesure pittoriche applicate a pennello, dove la prima (• a) corrisponde ad un fondo di colore giallo chiaro, mentre la seconda (• b) ad uno strato di colore rosso; la figura II è una microfotografia all'ESEM (200x) di un campione che presenta in prossimità della superficie della vetrina una stesura pittorica verde (• d) applicata con tecnica a piccolo fuoco (a, b, c indicano rispettivamente corpo ceramico, strato pittorico e vetrina).

6.2.4 La vetrina

La caratterizzazione della vetrina è stata eseguita nella parte centrale, poiché non affetta da fenomeni di degrado, mediante analisi ESEM - EDS ed EMPA. Le misure sono state effettuate lungo una serie di traverse con step di 10 o 20 μm in funzione dello spessore delle vetrine. I risultati, espressi come concentrazione media e deviazione standard, hanno indicato che essa è costituita principalmente da silicio, piombo e potassio insieme a basse concentrazioni di sodio, magnesio, alluminio, calcio e ferro (tab.6.4.2.1).

Campione	Elementi							
	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Fe	Pb
PC1	3,7±0,2	1,5±0,2	4,4±0,4	66,6±0,2	9,6±0,1	-	-	14,2±0,8
PC5	3,1±0,1	1,3±0,2	4,1±0,3	66,8±1,0	7,9±0,2	3,3±0,1	0,7±0,1	12,9±0,6
PV2b	4,3±0,1	-	4,1±0,1	66,7±0,4	8,7±0,2	2,9±0,2	-	13,4±0,1
S5	4,1±0,2	1,7±0,2	4,1±0,3	64,2±0,7	8,6±0,2	3,9±0,2	-	13,4±0,4
S7	3,4±0,2	1,5±0,4	4,1±0,4	65,8±0,7	8,2±0,4	3,3±0,2	0,9±0,1	13,2±0,4
S11	5,9±0,2	1,2±0,3	4,0±0,2	63,4±0,2	8,1±0,2	2,4±0,6	0,9±0,1	14,6±0,9
D2	4,0±0,2	1,4±0,1	3,9±0,2	65,3±0,8	9,1±0,1	3,0±0,3	-	12,9±0,1

Tab.6.2.4.1: analisi elementare semi-quantitativa (At%) mediante EDS, composizione media della vetrina e relativa deviazione standard.

La vetrina è di tipo piombifero, caratterizzata da un'elevata concentrazione di piombo (13 – 14 %) e, perciò, classificabile come "high lead glaze" secondo la definizione di M. S. Tite; trattasi di un tipo di rivestimento brillante, caratterizzato da una temperatura di transizione vetrosa bassa e con coefficiente di espansione

termica confrontabile con quello del corpo ceramico [48]. L'osservazione al microscopio elettronico di alcune vetrine ha rivelato la presenza al loro interno di tre tipologie di inclusioni. La prima è costituita da particelle di forma sub – rettangolare corrispondenti a quarzo (fig.6.2.4.1-I), che può permanere in vetrina in forma di “unreacted quartz” fino a temperature intorno a 750 °C, come dimostrato in uno studio relativo a cotture sperimentali di argille bianche invetriate [119]; il secondo tipo corrisponde ad alcuni relitti dell'argilla originale (fig.6.2.4.1-II). Il terzo tipo di inclusioni ha forma angolare e risulta costituita da alluminio, silice e potassio, come rivelato dalle misure in microsonda elettronica (fig.6.2.4.1-III, tab.6.2.4.2); considerando il rapporto stechiometrico degli elementi è stato possibile ipotizzare che queste corrispondano a intermedi di reazione tra il quarzo e l'argilla, le cui piccole differenze in composizione chimica dipendono dai processi di diffusione dei cationi e delle trasformazioni di fase dei composti della vetrina.

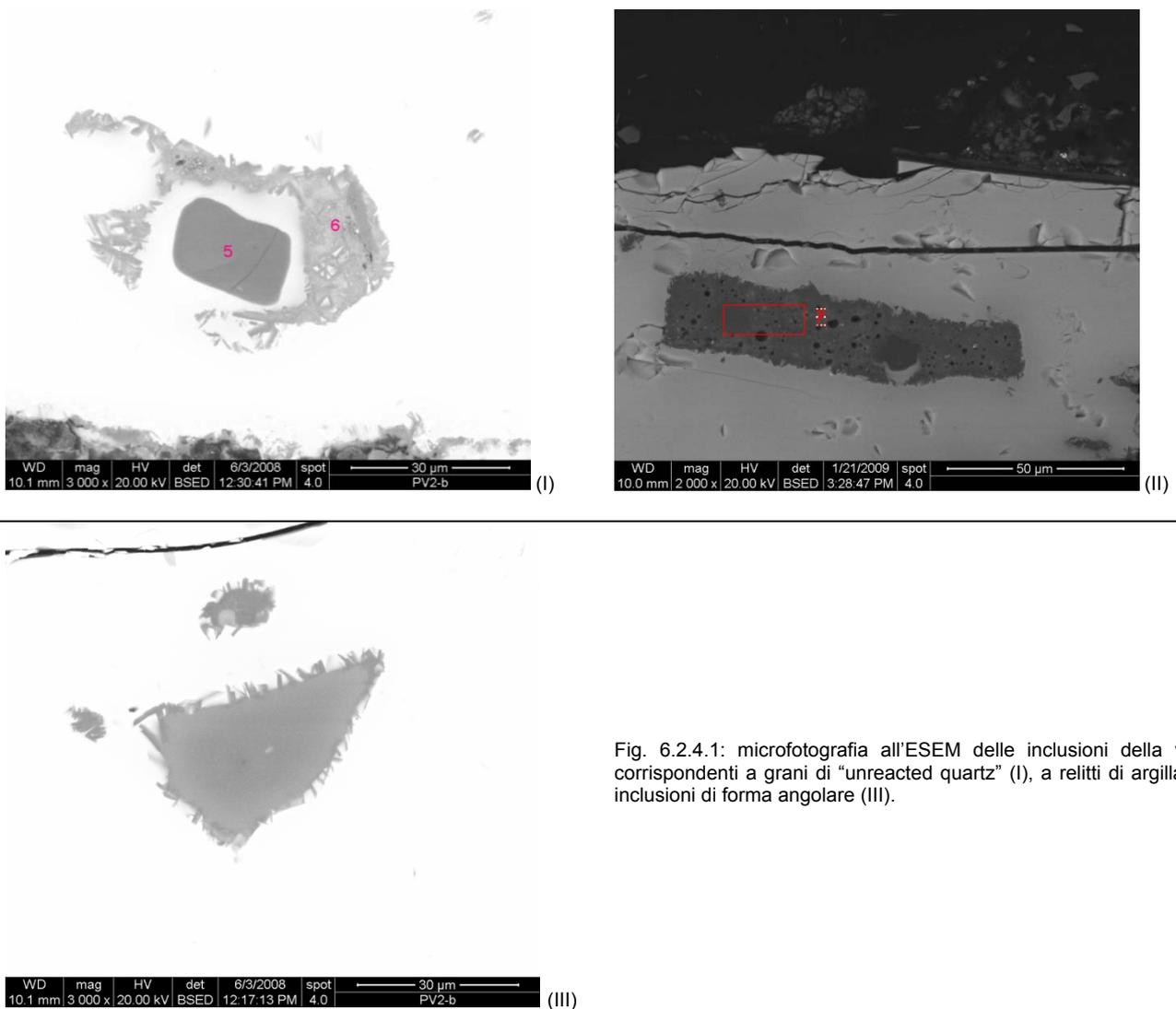


Fig. 6.2.4.1: microfotografia all'ESEM delle inclusioni della vetrina corrispondenti a grani di “unreacted quartz” (I), a relitti di argilla (II) e inclusioni di forma angolare (III).

Campione	Elementi (At%)							
	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Fe	Pb
PV2b-1-1	1.93	2.32	35.25	48.21	11.41	0.00	0.85	0.03
PV2b-1-2	2.25	2.81	34.58	48.04	11.43	0.00	0.89	0.00
PV2b-1-3	3.86	2.55	33.66	46.85	12.36	0.00	0.69	0.03
PV2b-1-8	3.01	2.51	34.21	46.42	13.07	0.00	0.78	0.01
PV2b-1-10	5.31	1.93	33.99	44.35	13.54	0.00	0.62	0.25
Media	3.27	2.42	34.34	46.77	12.360	0.00	0.76	0.07
Dev. st.	1.36	0.33	0.61	1.55	0.956	0.00	0.11	0.11

Tab.6.2.4.2: analisi quantitativa mediante EMPA eseguita su alcune inclusioni presenti nella vetrina. La tabella riporta i dati in elementi (At%), la media e la deviazione standard (Dev. st.)

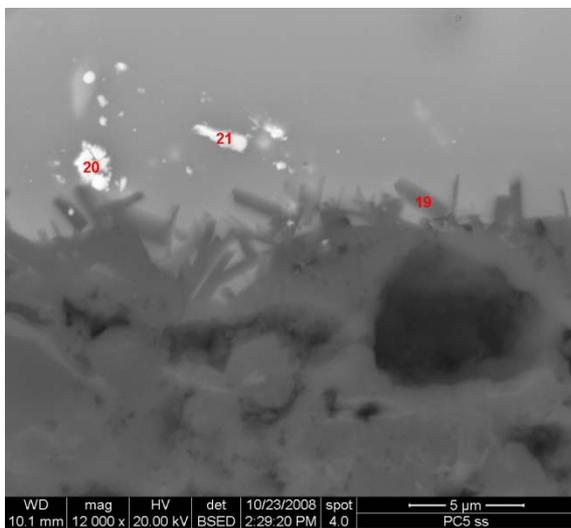
Dai risultati ottenuti si può, quindi, ipotizzare che la vernice piombifera sia stata preparata utilizzando un composto contenente piombo, un'argilla e quarzo, in accordo con i dati bibliografici [48]. Questi indicano che le vetrine ad elevato contenuto in piombo potevano essere prodotte in tre modi, il primo dei quali consisteva nel semplice utilizzo di un composto di piombo, come il litargirio (PbO), il piombo rosso (Pb₃O₄), il bianco di piombo (PbCO₃*Pb(OH)₂) o la galena (PbS), applicati in sospensione acquosa. Il secondo metodo prevede, invece, l'utilizzo di una sospensione di un composto di piombo con sabbia quarzifera o quarzo macinato o ciottoli di selce. Infine, nel terzo metodo venivano cotti insieme un composto di piombo e silice per produrre una frittata, che poi veniva macinata a polvere e poi applicata come sospensione. Un'ultima considerazione riguarda proprio il composto di piombo originale, di cui non permane traccia nel rivestimento vetroso, ma che potrebbe essere identificato con il solfuro di piombo, poiché nella fase di caratterizzazione del degrado è stata riscontrata la presenza di un composto di neo-formazione contenente piombo e vanadio, che potrebbe essere ricondotto alla vanadinite, minerale secondario spesso associato alla galena [120].

6.2.5 L'interfaccia vetrina – corpo ceramico

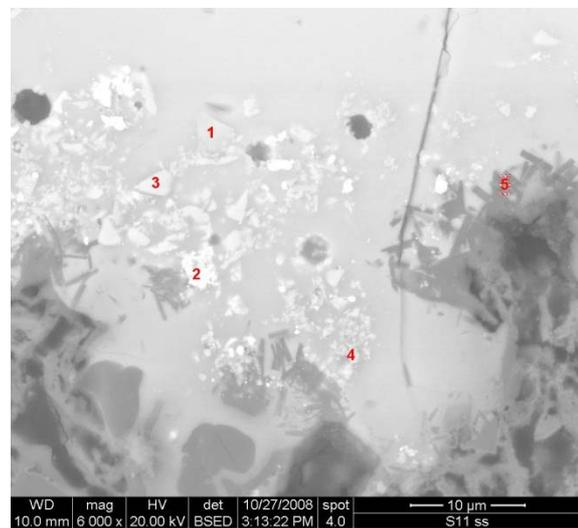
Lo studio dell'interfaccia vetrina – corpo ceramico può fornire importanti informazioni riguardanti la tecnologia produttiva delle ceramiche, la loro stabilità ed il loro invecchiamento determinato dall'interazione con l'ambiente. In particolare, i cristalli che si sviluppano all'interfaccia sono i possibili indicatori del processo produttivo, come evidenziato nel lavoro di caratterizzazione di ceramiche ispano – moresche risalenti al XIV secolo, che sono state studiate mediante microscopia elettronica a scansione e diffrazione dei raggi X [121]. Lo studio è stato focalizzato sui cristalli di neoformazione sviluppatasi all'interfaccia vetrina – corpo ceramico, che sono stati identificati come cristalli di sanidino e sono caratterizzati da un tenore in piombo ≤ 5 % secondo i dati ottenuti con le analisi in microsonda elettronica. La loro formazione è favorita dalla presenza di grani di feldspato potassico su cui è stata osservata occasionalmente crescita epitassiale. L'analisi morfologica di questi cristalli e il fatto che si presentino come “trascinati” in vetrina ha permesso di ipotizzare che nell'ambito del processo produttivo il raffreddamento delle ceramiche sia stato lento. Uno studio inerente cotture sperimentali di argille bianche ricoperte con vetrine piombifere ha fornito informazioni riguardanti i materiali originali grazie alla presenza di relitti che non hanno reagito, e la tecnologia produttiva grazie alla presenza, alle dimensioni e alla distribuzione di cristalliti cresciuti all'interfaccia. Le argille sottoposte alle cotture sono state di tipo illitico e caolinitico poco calcaree, caolinitiche non calcaree, e illitico – caolinitiche calcaree; su di esse sono state applicate vetrine con diversa concentrazione in piombo al fine di studiare le interazioni tra le due parti in fase di cottura eseguita variando tempi, temperature, velocità di raffreddamento.

I risultati hanno dimostrato che grazie ad un processo di decomposizione delle argille di partenza e la diffusione di cationi in fase di cottura, si possono formare all'interfaccia vetrina – corpo ceramico piccoli cristalliti di K-Pb-feldspati e calcio pirossenico, le cui dimensioni e il conseguente spessore dell'interfaccia possono indicare un processo di mono o di bi- cottura [119]. Una ricerca è stata condotta su ceramiche invetriate provenienti da Iraq, Egitto, Iran e Siria (IX - XII secolo AD) e su un lustro del XVII secolo proveniente da Barcellona con lo scopo di caratterizzare i materiali dal punto di vista mineralogico identificando materiali originali e tecnologia produttiva [122]. I campioni sono stati analizzati mediante microscopia elettronica a scansione e micro diffrazione dei raggi X con radiazione di sincrotrone. I risultati hanno evidenziato la presenza di alcune inclusioni in vetrina identificate come cristobalite e di diopside, mentre all'interfaccia sono stati identificati pirosseni ricchi in alluminio la cui differenza in composizione è legata all'inter-diffusione dei cationi tra vetrina e corpo ceramico. In argille calcaree è stata osservata la presenza di plagioclasio (feldspato ricco in calcio), mentre all'interfaccia vetrina (ricca in piombo) – ceramico povero in sodio, si sono sviluppati cristalli aciculare di K-Pb-feldspato.

È stato, dunque, effettuato uno studio approfondito dell'interfaccia vetrina – corpo ceramico delle piastrelle dell'hotel Hungaria con lo scopo di verificare se si fosse sviluppata un'interfaccia costituita da micro-cristalli simili a quelli caratterizzati nei lavori sopra citati, e indicativa del processo di cottura. Le osservazioni mediante ESEM - EDS dei campioni ceramici hanno rivelato la presenza di uno strato discontinuo costituito da cristalliti di neo-formazione, con morfologia aciculare e dimensioni comprese tra 0,5 e 2,5 μm (fig.6.2.5.1-I). Dalla microfotografia all'ESEM si osserva che alcuni si presentano in contatto con il corpo ceramico altri si trovano ad una certa distanza ($\leq 10 \mu\text{m}$) da esso probabilmente perché trascinati verso la superficie dalle bolle di gas prodotte dalla decomposizione delle materie prime (fig.6.2.5.1-II).



(I)



(II)

Fig.6.2.5.1: microfotografia all'ESEM dell'interfaccia vetrina – corpo ceramico di alcuni campioni rappresentativi, dove si vede la crescita dei micro – cristalli di neo – formazione (I), e alcuni di questi “trascinati” in vetrina (II).

Questi si sono formati quando i minerali argillosi in contatto con il fuso reagiscono e fondono secondo un processo di digestione, accompagnato anche dalla diffusione di alcuni ioni che favoriscono la crescita delle fasi cristalline in questa zona [119, 122]. Verosimilmente si può ipotizzare, in accordo con gli studi di cui

sopra, che l'accrescimento sia stato possibile grazie ad un lento processo di raffreddamento. I cristalli di neo-formazione sono stati caratterizzati mediante analisi in microsonda elettronica con lo scopo di determinarne la formula chimica. I risultati sono riportati in tabella 6.2.5.1.

La somma degli ossidi, approssimata alla seconda cifra decimale, non chiude a 100% a causa delle piccole dimensioni dei cristalliti, e nei calcoli non è stato considerato il magnesio sia perché non prende parte alle strutture dei K-feldspati sia perché la sua concentrazione è confrontabile con la deviazione standard.

La formula calcolata,



è coerente con quella di un K-feldspato alcalino contenente piombo.

Mediante EBSD sono state eseguite alcune indagini strutturali sui cristalliti, grazie alle quali è stato possibile identificare le loro fasi mineralogiche. L'osservazione all'ESEM ad alti ingrandimenti (fig.6.2.5.2-I,II) e l'indicizzazione dei piani reticolari dei patterns di diffrazione ha permesso di concludere che si tratta di fasi monocristalline, dove in alcuni casi (fig.6.2.5.3-I) è stata identificata una fase generale corrispondente a feldspato, mentre in altri è stata riconosciuta quella corrispondente al sanidino, che è il termine potassico dei feldspati (fig.6.2.5.3-II).

Misura	Ossidi (Wt%)								Σ	Formula chimica
	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	FeO	PbO		
P5-1	3,09	0,70	12,64	58,24	9,00	1,02	0,57	11,74	97,00	(Na _{0,31} K _{0,60} Ca _{0,06} Fe _{0,03} Pb _{0,16})Al _{0,78} Si _{3,04} O ₈
P5-4	3,08	0,81	14,33	55,70	10,43	1,22	0,65	11,93	98,14	(Na _{0,31} K _{0,70} Ca _{0,07} Fe _{0,03} Pb _{0,17})Al _{0,89} Si _{2,92} O ₈
P5-12	3,85	0,74	18,09	55,37	10,92	0,62	0,55	6,49	96,63	(Na _{0,38} K _{0,71} Ca _{0,03} Fe _{0,02} Pb _{0,09})Al _{1,08} Si _{2,81} O ₈
P5-21	3,51	0,70	19,00	56,24	11,64	0,59	0,57	5,97	98,22	(Na _{0,33} K _{0,74} Ca _{0,03} Fe _{0,02} Pb _{0,08})Al _{1,12} Si _{2,80} O ₈
P5-26	1,59	0,59	15,97	58,45	9,92	0,73	0,36	10,40	98,01	(Na _{0,16} K _{0,64} Ca _{0,04} Fe _{0,01} Pb _{0,14})Al _{0,95} Si _{2,96} O ₈
P5-27	2,33	0,63	17,11	57,60	10,00	0,62	0,46	8,86	97,61	(Na _{0,23} K _{0,64} Ca _{0,03} Fe _{0,02} Pb _{0,12})Al _{0,95} Si _{2,91} O ₈
P5-28	1,91	0,63	12,30	57,62	9,16	1,06	0,50	16,98	100,15	(Na _{0,19} K _{0,62} Ca _{0,06} Fe _{0,02} Pb _{0,24})Al _{0,76} Si _{3,04} O ₈
P5-35	2,95	3,80	13,88	53,80	7,73	1,15	0,42	10,19	93,93	(Na _{0,31} K _{0,53} Ca _{0,07} Fe _{0,02} Pb _{0,15})Al _{0,87} Si _{2,87} O ₈
P5-36	3,91	1,95	13,74	54,60	8,52	1,13	0,41	13,56	97,82	(Na _{0,40} K _{0,58} Ca _{0,06} Fe _{0,02} Pb _{0,19})Al _{0,86} Si _{2,9} O ₈
Media	2,91	1,17	15,23	56,40	9,70	0,91	0,50	10,68	95,70	(Na_{0,29}K_{0,64}Ca_{0,05}Fe_{0,02}Pb_{0,15})Al_{0,93}Si_{2,92}O₈
Dev. st.	0,82	1,07	2,41	1,66	1,22	0,26	0,09	3,43	-	

Tab.6.2.5.1: analisi quantitativa mediante EMPA eseguita su alcuni cristalli di neo-formazione presenti all'interfaccia vetrina – corpo ceramico. La tabella riporta i dati in ossidi (Wt%), la media e la deviazione standard (Dev. st.).

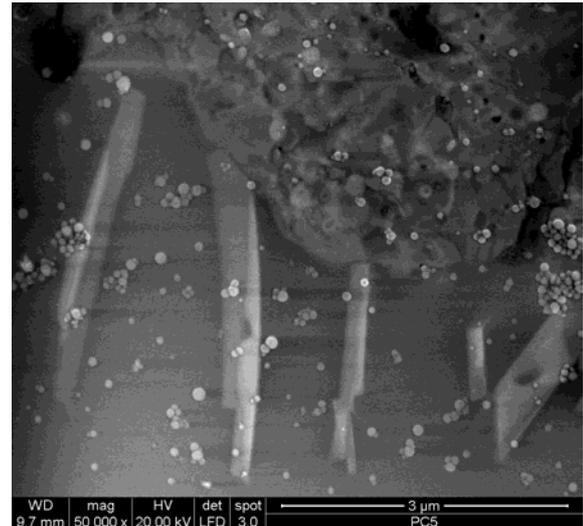
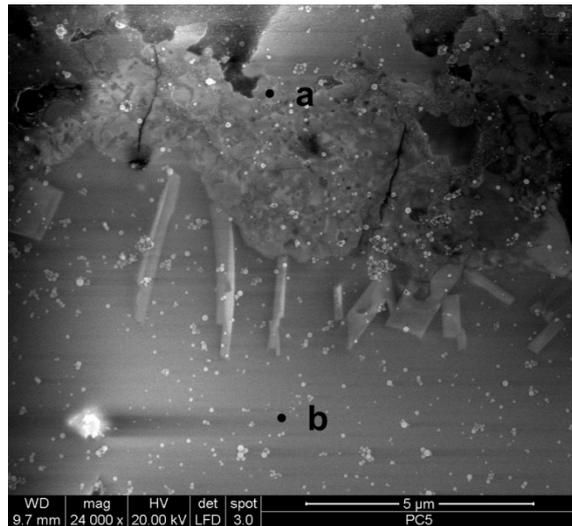


Fig.6.2.5.2: La fig.(I) è una microfotografia all'ESEM eseguita a 24000x dove (• a) corrisponde al corpo ceramico e (• b) alla vetrina; la fig.(II) è un'immagine di dettaglio a 50000x che permette di apprezzare la morfologia aciculare delle fasi di neo-formazione.

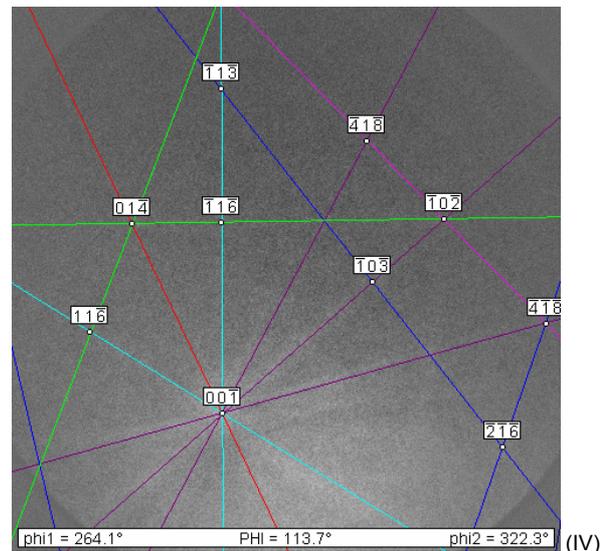
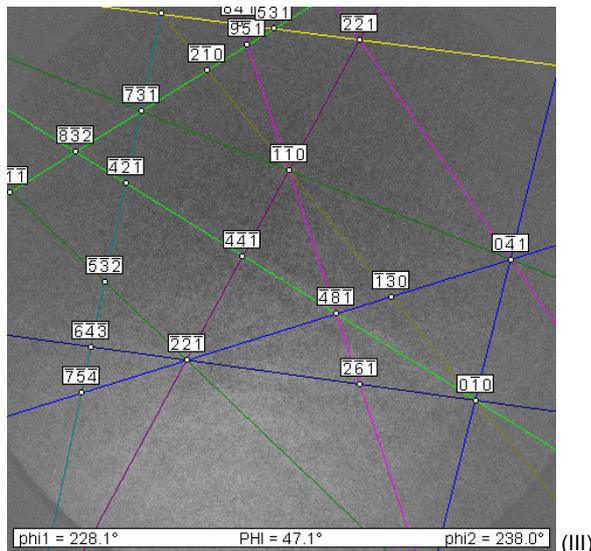


Fig.6.2.5.3: Le fig. (I) e (II) corrispondono ai pattern di diffrazione raccolti da due cristalliti, che una volta indicizzati, hanno rivelato le fasi mineralogiche rispettivamente del feldspato (I) e del sanidino (II).

Le indagini condotte sui cristalliti hanno evidenziato la presenza del piombo, fatto che trova giustificazione con la possibilità che si verifichi la sostituzione del K^+ con il Pb^{2+} dal momento che i loro raggi ionici sono confrontabili ($r_K^+ = 1.44 \text{ \AA}$, $r_{Pb}^{2+} = 1.33 \text{ \AA}$, [123]). Tale sostituzione, in accordo con i precedenti studi, è collegata ai processi di diffusione che si verificano nel momento in cui la sospensione invetriante viene portata a fusione. Pertanto, con lo scopo di determinare una driving force alla base del processo diffusivo, mediante analisi EDS sono state eseguite una serie di misure puntuali muovendosi dalla vetrina verso l'interno in prossimità del corpo ceramico, che hanno evidenziato una variazione nella concentrazione del piombo e del potassio. In particolare, è stato osservato che la concentrazione del piombo presenta andamento decrescente spostandosi dalla vetrina verso il corpo ceramico (fig.6.2.5.4) e che la diminuzione in tenore dell'elemento inizia mediamente a circa 100 μm di distanza dal ceramico. Riguardo il profilo del potassio (fig.

6.2.5.5), il grafico evidenzia l'aumento in concentrazione dell'elemento che ha diffuso dal corpo ceramico verso la vetrina.

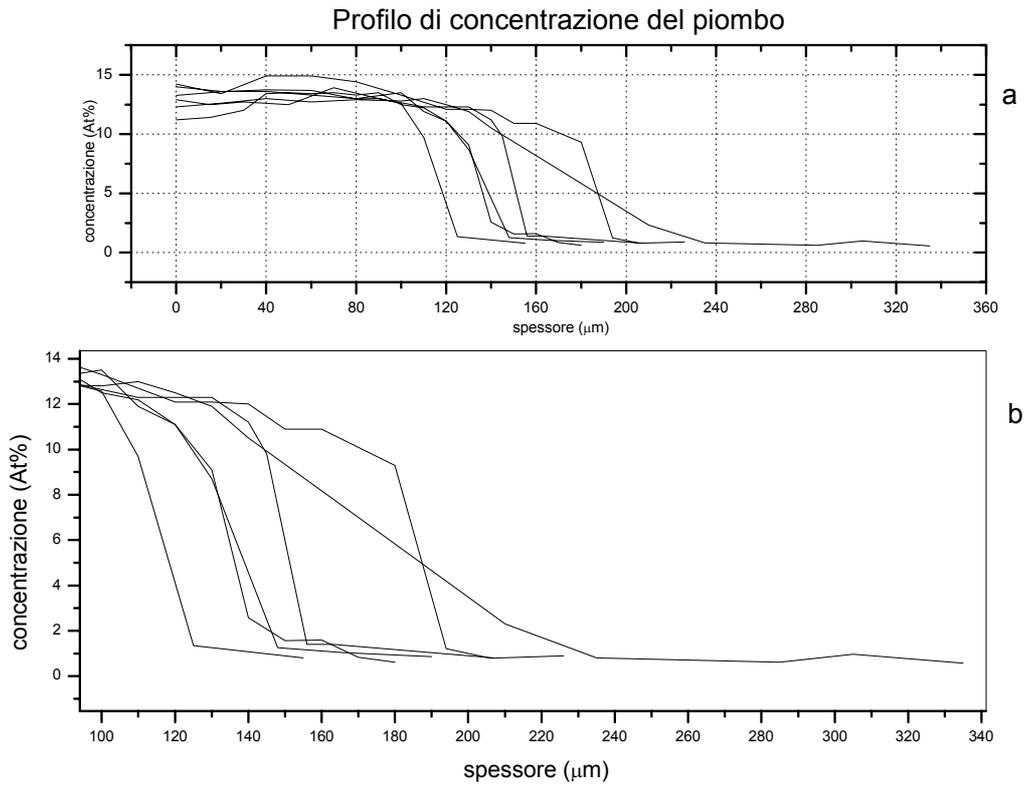


Fig. 6.2.5.4: i grafici rappresentano il profilo di concentrazione del piombo di una serie di campioni, dove in ascissa è stato riportato lo spessore della vetrina (μm) ed in ordinata la concentrazione dell'elemento espressa come (At%). In particolare nella fig. a è possibile osservare che la concentrazione del piombo ha un andamento decrescente spostandosi dalla vetrina in prossimità del corpo ceramico; la fig. b è un ingrandimento della zona di analisi che rivela che la diminuzione di concentrazione dell'elemento inizia mediamente a circa $100 \mu\text{m}$ di distanza dal ceramico.

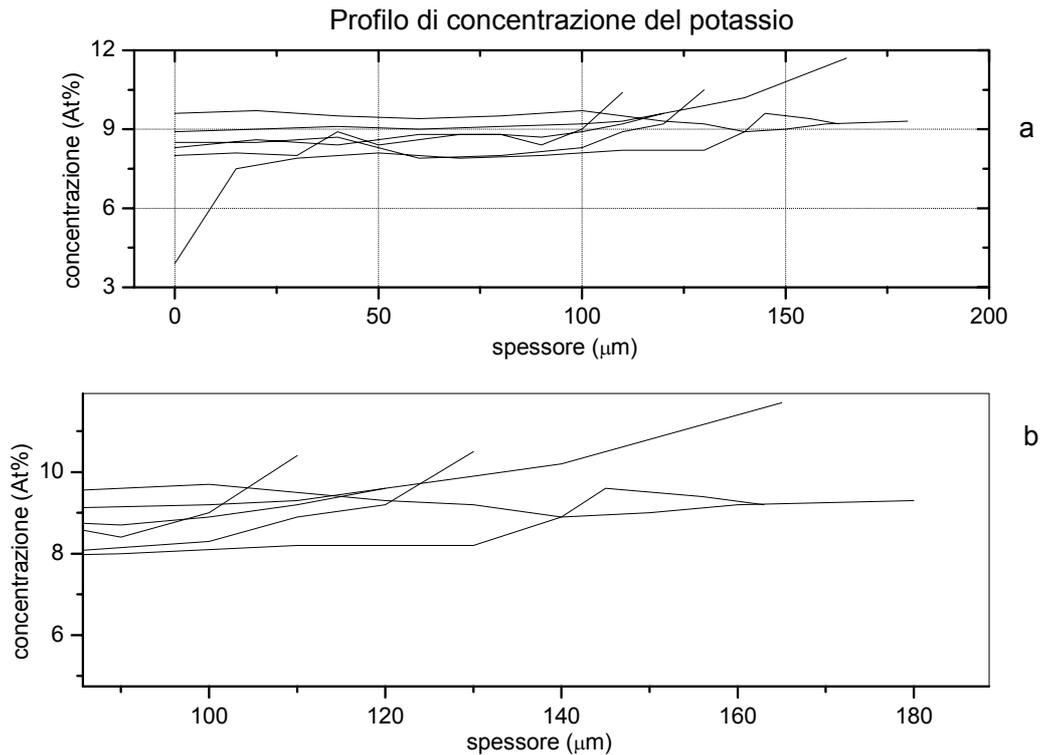
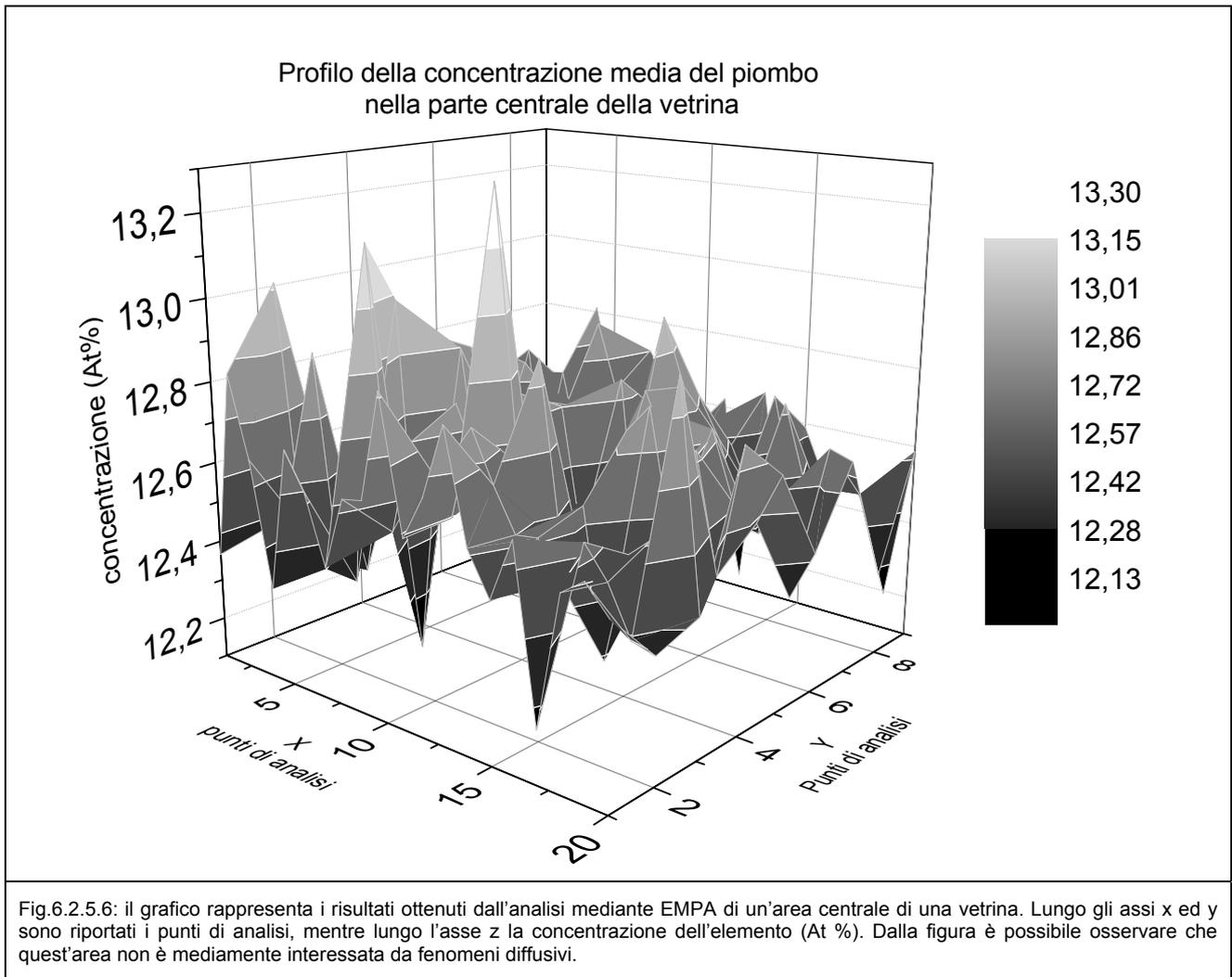


Fig. 6.2.5.5: i grafici rappresentano il profilo di concentrazione del potassio di una serie di campioni, dove in ascissa è stato riportato lo spessore della vetrina (μm) ed in ordinata la concentrazione dell'elemento espressa come (At%). In particolare nella fig. a è possibile osservare che la concentrazione del potassio spostandosi dalla vetrina in prossimità del corpo ceramico subisce un piccolo incremento in concentrazione (< 3 %); la fig. b è un ingrandimento della zona di analisi che rivela che la variazione in concentrazione dell'elemento inizia mediamente a circa 100 μm di distanza dal ceramico.

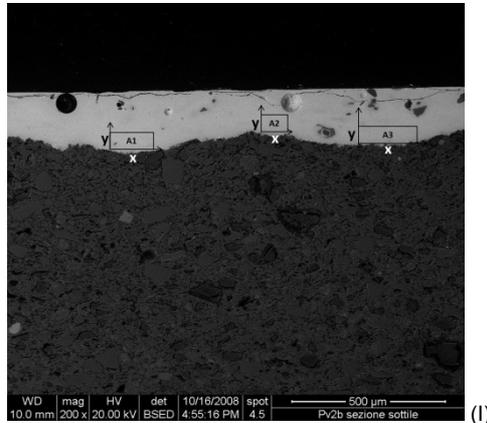
Alcune aree dell'interfaccia vetrina-corpo ceramico, con dimensioni comprese tra 100 e 300 μm^2 , sono state ulteriormente indagate con la microsonda elettronica con lo scopo di documentare la diffusione del piombo all'interfaccia. Una prima area indagata corrisponde ad un'area centrale della vetrina; i dati ottenuti sono risultati coerenti con la concentrazione media rilevata mediante analisi EDS (Tab.6.4.2.1) e indicano che le zone centrali della vetrina sono caratterizzate da una concentrazione in piombo compresa tra il 12 ed il 14 % e non sono affette da processi diffusivi (fig.6.2.5.6).



Al contrario, in prossimità dell'interfaccia è stato rilevato che la concentrazione del piombo diminuisce fino a valori di $\sim 0,1$ %, anche in questo caso coerentemente con i risultati ottenuti mediante analisi EDS (fig. 6.2.5.4). In particolare, nelle aree analizzate (fig. 6.2.5.7-I) è stato osservato che il tenore in piombo decresce seguendo due andamenti diversi. Il primo andamento, registrato in alcune aree dell'interfaccia, si presenta come omogeneo dove la concentrazione del piombo decresce in modo uniforme (fig.6.2.5.7-II); in altre aree, invece, il gradiente è limitato ad alcune zone delle aree investigate (fig.6.2.5.8-I,II), dove concentrazioni del piombo confrontabili con quella media della vetrina si alternano a zone a basso contenuto. In entrambi i casi, i dati, comunque, indicano che esiste effettivamente un gradiente di concentrazione all'interfaccia che ha permesso il verificarsi della diffusione del piombo e che è indicativo del fatto che alla base vi sia stato un gradiente di potenziale chimico, che ha fornito la driving force per il processo diffusivo. Questo trasporto di massa potrebbe essere stato ulteriormente favorito da altri fattori come la presenza di difetti superficiali, l'acqua utilizzata per applicare la sospensione invetriante [48], le temperature di cottura e la velocità di raffreddamento [119].

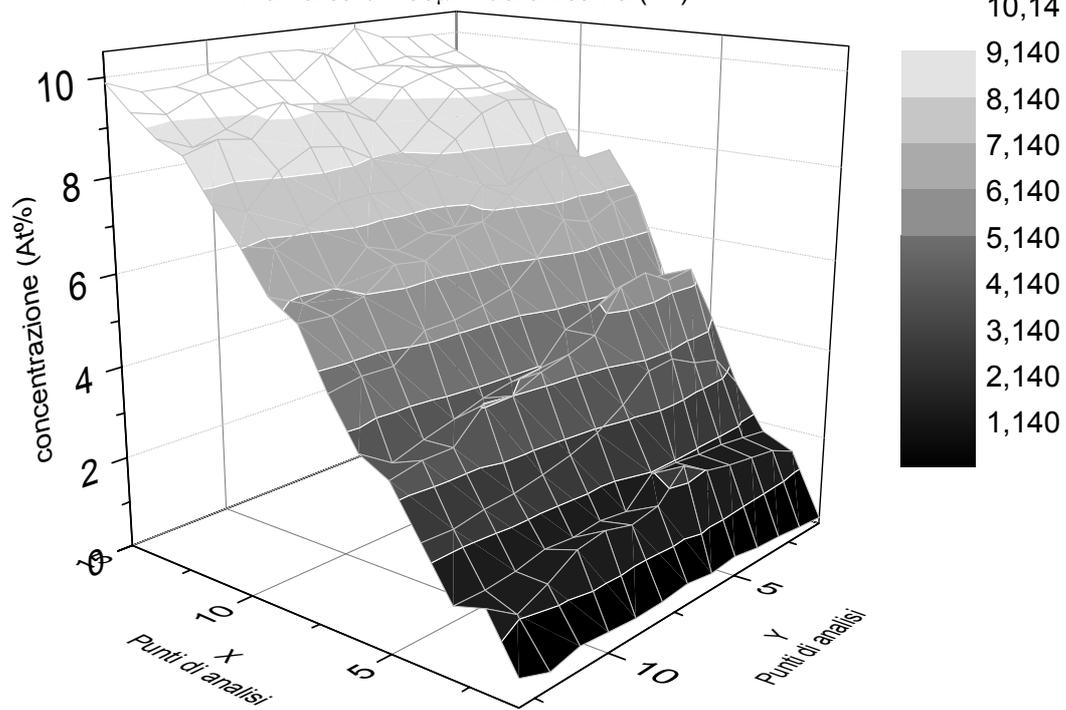
In conclusione, lo sviluppo di queste interfacce è certamente collegato alla tecnica di cottura; in particolare, il fatto che i cristalliti creino un'interfaccia discontinua e poco sviluppata permette di proporre un processo di bi-cottura dove la seconda cottura è stata eseguita tra 700 e 750 °C, come confermato dalla presenza di

inclusioni in vetrina. Tuttavia, lo sviluppo di queste fasi non è stato osservato in tutti i campioni e, questo potrebbe testimoniare una differenza nelle temperature di cottura, nelle velocità di cottura e di raffreddamento unitamente alla posizione occupata nel forno [121, 122].



(I)

Profilo della concentrazione del piombo in un'area di $195\mu\text{m}^2$ della vetrina (A1)



(II)

Fig. 6.2.5.7: microfotografia all'ESEM (200x) di alcune aree di un campione di vetrina indagate mediante analisi EMPA (I); profilo di concentrazione del piombo che evidenzia un gradiente omogeneo (II).

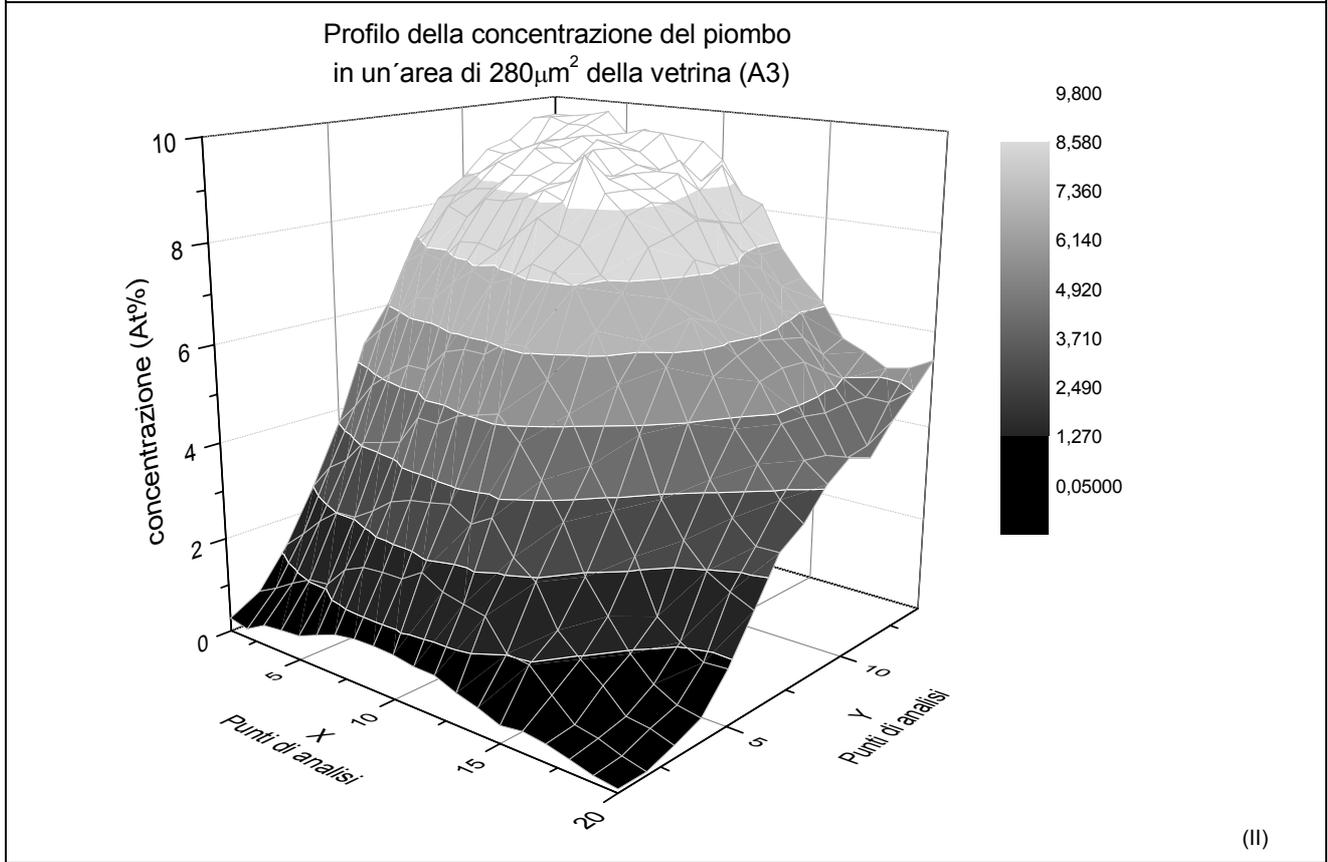
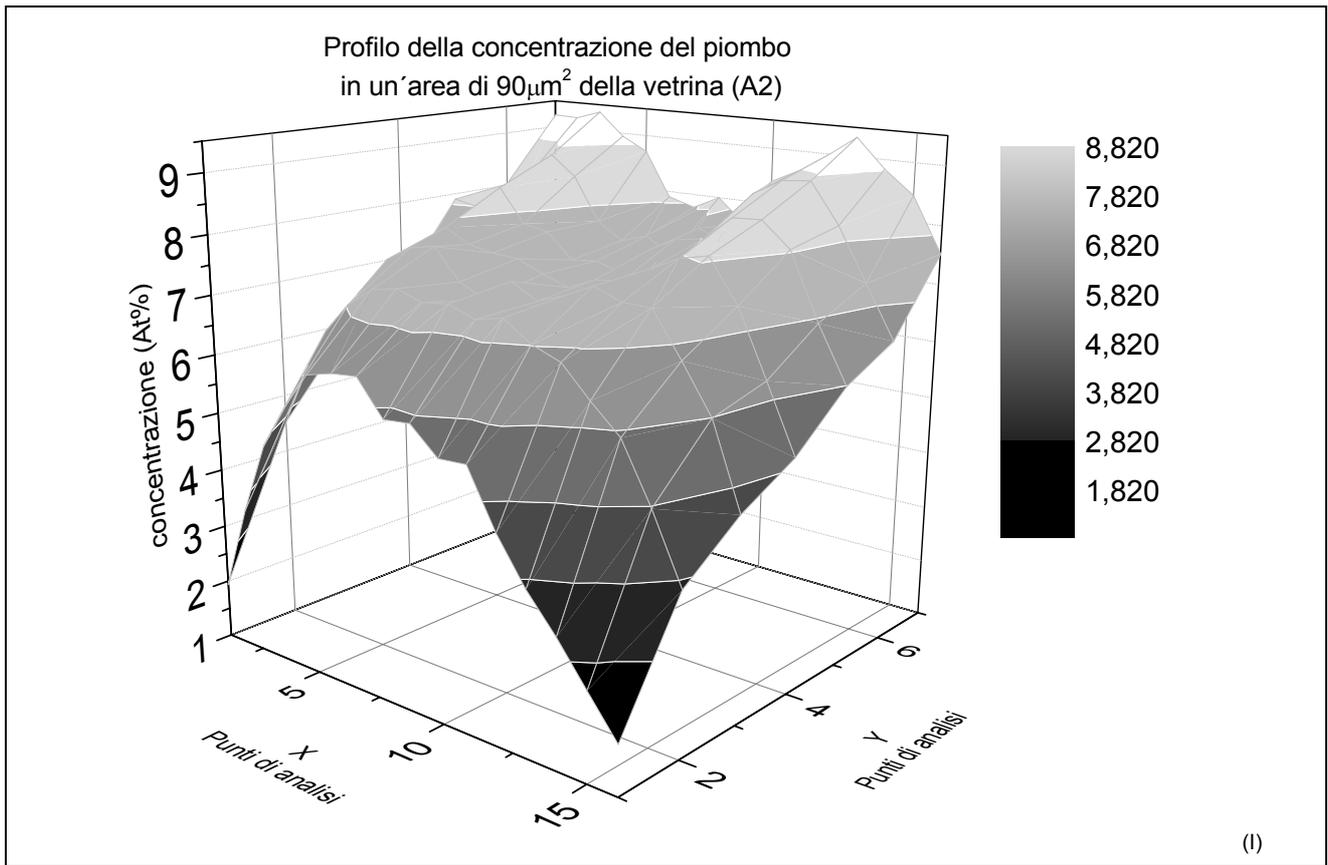


Fig.6.2.5.8: i grafici evidenziano due gradienti di concentrazione del piombo limitati ad alcune zone delle aree analizzate mediante EMPA (I,II), dove concentrazioni del piombo confrontabili con quella media della vetrina si alternano a zone a basso contenuto.

Capitolo 7 Il degrado dei materiali della facciata del Grande Hotel Ausonia & Hungaria

Il degrado di materiali ceramici invetriati esposti a invecchiamento in ambiente marino è materia di studio ancora recente, e la bibliografia dedicata tratta soprattutto della morfologia del degrado e dei metodi di restauro [124]. Allo stato attuale il contributo più significativo è rappresentato dalle ricerche condotte sulle maioliche del chiostro maiolicato di Santa Chiara a Napoli [125], il cui degrado è stato principalmente determinato dalla presenza di microrganismi sotto lo smalto con un contributo da parte di fenomeni di cristallizzazione dei sali. Infine, al XX congresso di Bressanone Scienza e Beni Culturali è stata presentata una linea di ricerca inerente la catalogazione e la caratterizzazione completa di ceramiche faentine del novecento esposte all'ambiente [126], e in quella sede sono stati presentati i risultati preliminari riguardanti la caratterizzazione dei materiali costitutivi, che al momento rappresentano l'unico riferimento bibliografico. Con lo scopo di approfondire le conoscenze riguardanti il degrado delle piastrelle invetriate, alcuni campioni rappresentativi del degrado sono stati studiati mediante microscopia elettronica a scansione (ESEM-EDS).

7.1 Le malte

Lo studio del degrado delle malte è stato affrontato analizzando una serie di campioni sia tal quali sia allestiti in sezione sottile mediante microscopia elettronica a scansione, ed integrando tali risultati con quelli derivanti dalle analisi ottenute con la spettroscopia FT-IR (vedi cap.6).

L'analisi morfologica all'ESEM di alcuni campioni tal quali ha evidenziato la presenza di fratture nelle malte, la cui profondità è stata valutata in modo qualitativo creando dei rilievi delle superfici via software (fig. 7.1.1-I,II) [127] ed è stata stimata in media pari a 50 – 80 μm .

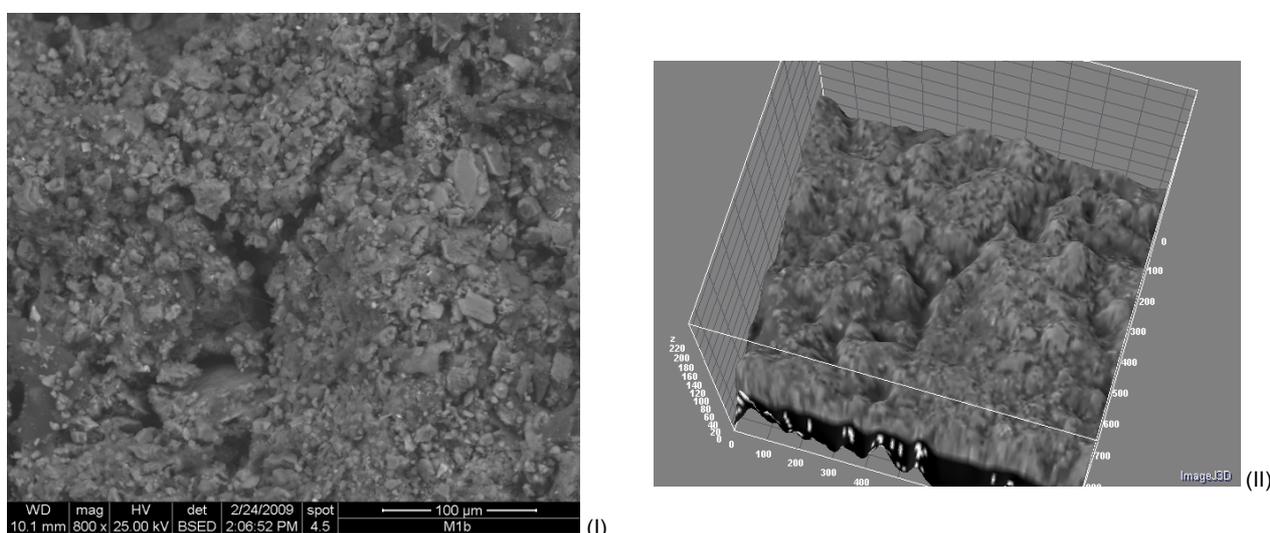


Fig. 7.1.1: microfotografia all'ESEM (800x) di un campione di malta con microfrattura ramificata (I); rilievo tridimensionale della superficie del campione che evidenzia la profondità della microfrattura (II).

È stata inoltre osservata nelle malte, un'elevata percentuale dei pori (30-40% in volume), peraltro già riscontrata nella fase di caratterizzazione dei materiali. I pori presentano sia una forma pseudo-circolare, riconducibili alla carbonatazione dell'idrossido di calcio contenuto nel legante, sia l'aspetto di cavità profonde con pareti irregolari attribuibili a processi di degrado (fig. 7.1.2-I,II). Data la zona di campionamento (cap.5),

si ipotizza siano riconducibili a fenomeni di erosione alveolare, poiché la facciata dell'hotel Hungaria è orientata secondo la direzione principale in cui soffiano i venti (Nord e Nord-Nord-Est). La formazione degli alveoli è, quindi, collegata alla loro azione, che si può spiegare in un acceleramento dell'evaporazione dell'acqua presente nei pori al punto che non si ha la formazione del film liquido, poiché l'acqua stessa non riesce a raggiungere la superficie ad una velocità sufficiente [53].

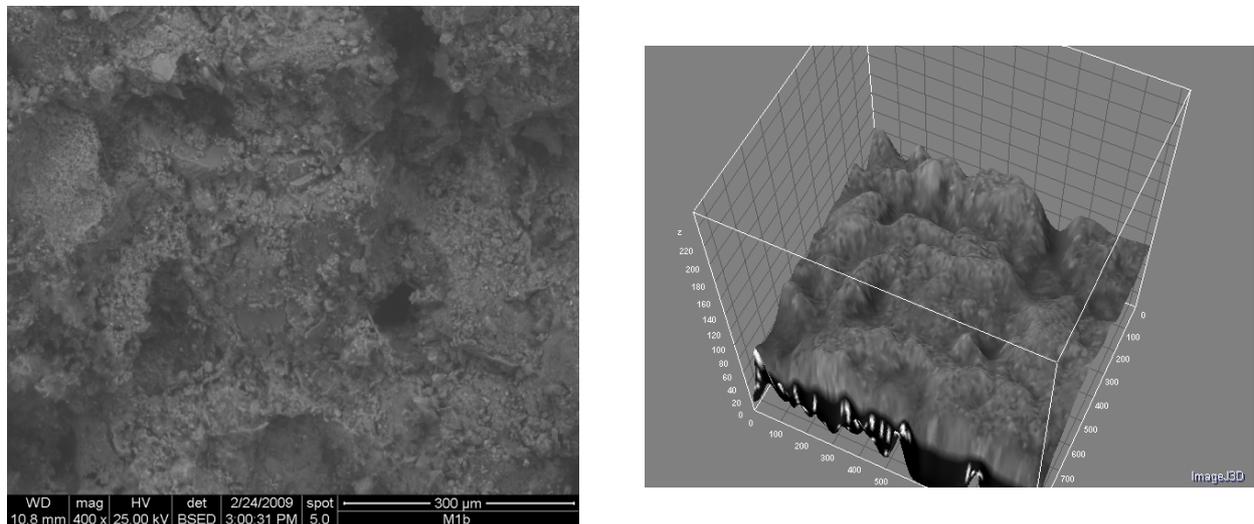


Fig. 7.1.2: microfotografia all'ESEM (400x) di un campione di malta con pori imputabili all'azione dell'erosione alveolare (a); rilievo tridimensionale della superficie del campione che evidenzia la profondità di tali pori (b)

Inoltre, le osservazioni morfologiche in microscopia elettronica hanno permesso di rilevare in alcuni pori dei cristalli di neo-formazione costituiti da vari elementi tra cui il piombo, la cui presenza permette di collegare la loro crescita a processi di degrado che interessano le vetrine delle terraglie. I cristalli sono presenti principalmente sul fronte della malta in contatto diretto con la vetrina (fig. 7.1.3).

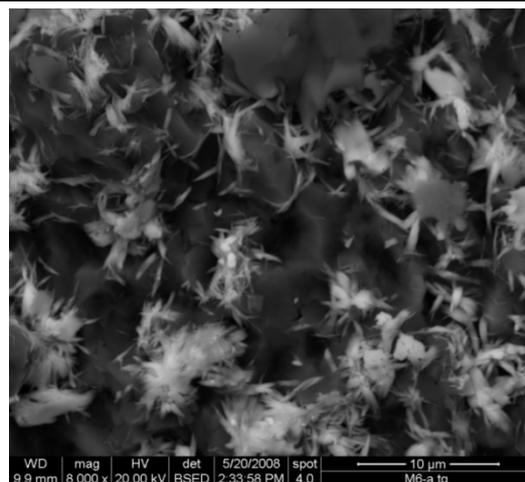
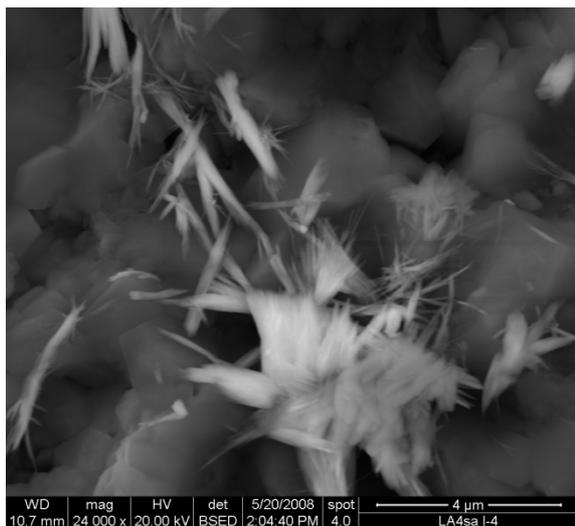
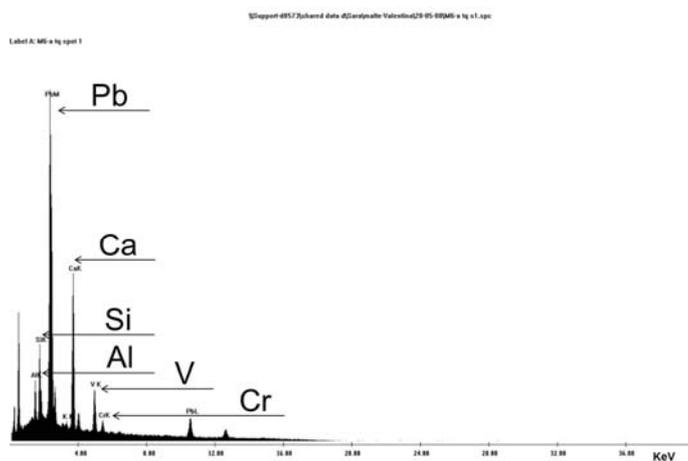


Fig. 7.1.3: microfotografia all'ESEM (8000x) dei cristalli di neoformazione cresciuti nei pori della malta.

Le osservazioni morfologiche permettono di identificare due tipologie distinte: cristalliti di forma aciculare con dimensioni comprese tra 0,5 e 4 μm (fig. 7.1.4-I), e cristalli di forma tabulare e di dimensioni pari a 10 – 30 μm (fig.7.1.4-III). Le analisi in EDS eseguite sui cristalli del primo tipo hanno indicato la presenza di alluminio, silicio, piombo, calcio, vanadio e cromo (fig.7.1.4-II), ma non è possibile affermare che siano tutti effettivamente elementi costitutivi, poiché date le loro dimensioni e quelle del fascio incidente, non si può escludere che la misura porti con sé anche le informazioni riguardanti l'intorno chimico in cui si trovano. Per quanto riguarda il secondo tipo, le analisi hanno rivelato la presenza di solo piombo e cromo (fig.7.1.4-IV).



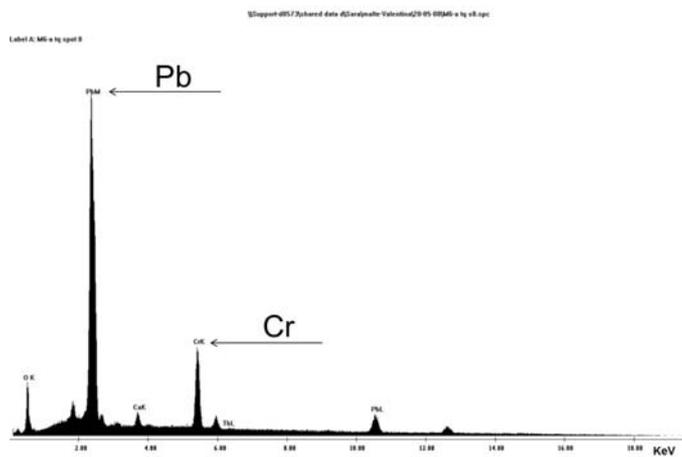
(I)



(II)



(III)



IV

(IV)

Fig. 7.1.4: cristalli di neoformazione con morfologia aciculare presenti nei pori delle malte (I); lo spettro EDS raccolto da uno di questi micro-cristalli indica che sono costituiti da silicio, piombo e vanadio (II). Cristalli di neoformazione di forma tabulare (III); spettro EDS che indica la presenza di cromo e di piombo (IV).

Le analisi EDS di campioni allestiti in sezione lucida e tal quali hanno rivelato la presenza di elementi come fosforo, zolfo e cloro in basse concentrazioni (< 10%, At), che possono essere ricondotti alla composizione mineralogica del cemento od essere una conseguenza del degrado promosso dall'inquinamento

atmosferico. Le analisi FT-IR hanno permesso di associare lo zolfo, identificato mediante analisi EDS, alla presenza di solfati ($1622, 669, 603 \text{ cm}^{-1}$), (fig.7.1.5) [96], che può essere ricondotta a diverse cause quali la preparazione della malta, poiché il gesso viene usualmente aggiunto per regolare la reazione di presa dei cementi [128], l'attività metabolica di microrganismi, l'effetto dell'inquinamento atmosferico, che andrebbe ad agire sulla frazione carbonatica del legante.

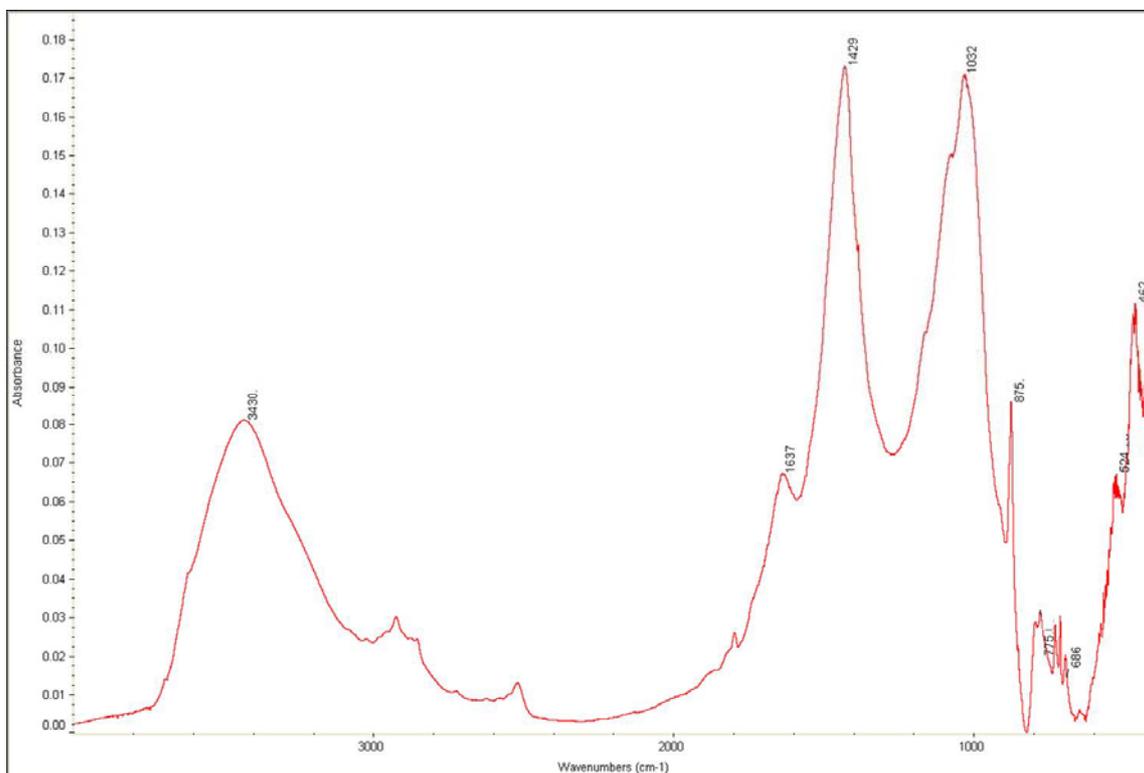


Fig. 7.1.5: spettro FT-IR di un campione di malta che presenta i picchi di assorbimento caratteristici dei solfati.

In questa ricerca delle cause, le indagini all'ESEM hanno evidenziato la presenza di microrganismi (fig.7.1.6), che possono concorrere nel degrado in quanto rilasciano acidi organici ed inorganici in seguito alla loro attività metabolica [129], e tra questi vi sono i nitrati (1384 cm^{-1}) già rilevati mediante spettroscopia infrarossa, ma non è da escludere che essi possano derivare dall'inquinamento atmosferico. Sicuramente da questa fonte derivano le particelle sferiche porose di tipo carbonioso (fig.7.1.7-I, punto 1) [130].

Inoltre, nei vari campioni sono stati identificati cristalli di solfato di bario cristallizzati all'interno dei pori caratterizzati da una morfologia ad anemone di mare e con dimensioni comprese tra 2 e 4 μm (fig.7.1.7-III). Infine, è stata osservata la presenza sulla superficie di un prodotto organico di sintesi (fig.7.1.7-II, punto 2), tra l'altro già rilevato in precedenza e riconducibile al restauro del 1999.

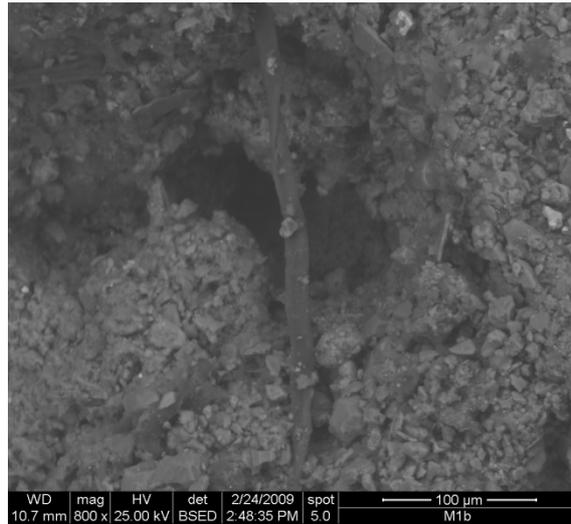
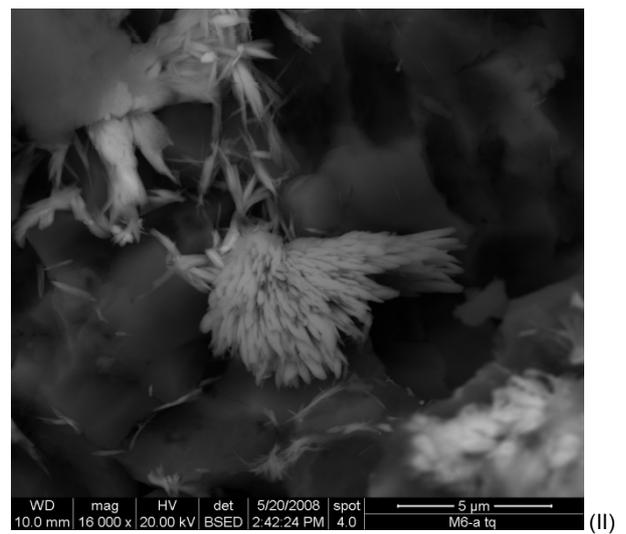
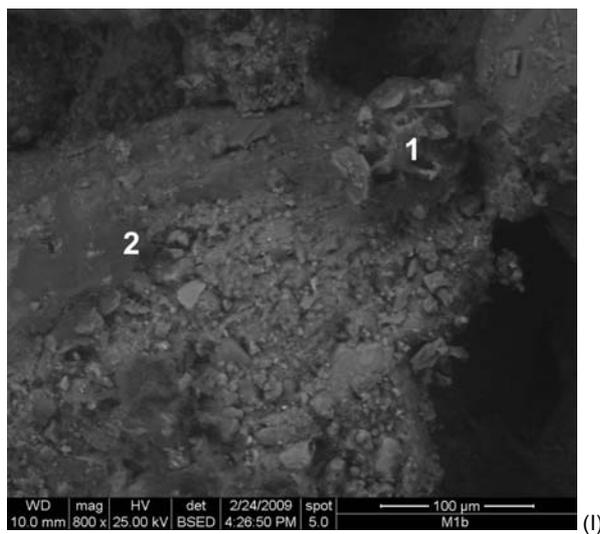
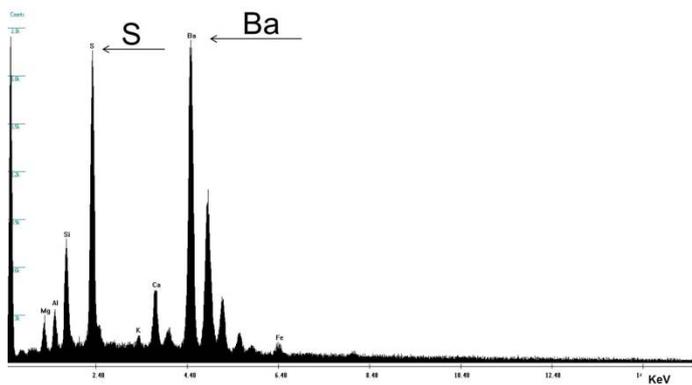


Fig.7.1.6: microfotografia all'ESEM (800x) che testimonia la presenza di microrganismi, di forma filiforme corrispondenti a ife fungine.



\\support49573\shared\data\5\area\malle-Valentina\024-02-09M1b_spot 18.spc

Label A: M1b spot 18



(III)

Fig.7.1.7: microfotografia all'ESEM (800x) dove sulla destra si nota una particella porosa di tipo carbonioso (I, n°1), e sulla sinistra tracce di un prodotto organico (I, n°2). Microfotografia all'ESEM (800x) di cristalli di solfato di bario (II), e corrispondente spettro EDS (III).

7.2 Le piastre ceramiche

Le osservazioni macroscopiche condotte su alcuni campioni di piastrelle hanno evidenziato una morfologia di degrado caratterizzata da cretture delle vetrine, iridescenza superficiale, depositi e patine superficiali di colore verde o marrone associate alla presenza di microrganismi.

Di seguito, vengono presentati i risultati della caratterizzazione dei materiali partendo dal corpo ceramico fino alla vetrina. Lo studio del degrado è stato affrontato utilizzando la tecnica di microscopia elettronica a scansione e l'analisi dei raggi X in dispersione di energia con la quale sono stati analizzati campioni tal quali e allestiti in sezione sottile.

7.2.2 Il corpo ceramico

L'analisi morfologica all'ESEM di alcuni campioni tal quali ha evidenziato la porosità del corpo ceramico legata al tipo di ceramica prodotta dal Fabbris, le terraglie, e la presenza di micro-fratturazioni, anche profonde, che dalla morfologia ramificata (fig. 7.2.2.1). Come nel caso delle malte, anche in questo caso è stata effettuata una valutazione qualitativa della loro profondità attraverso rilievi tridimensionali delle superfici dei campioni via software [127] ed è stata stimata in media pari a 20 – 60 μm .

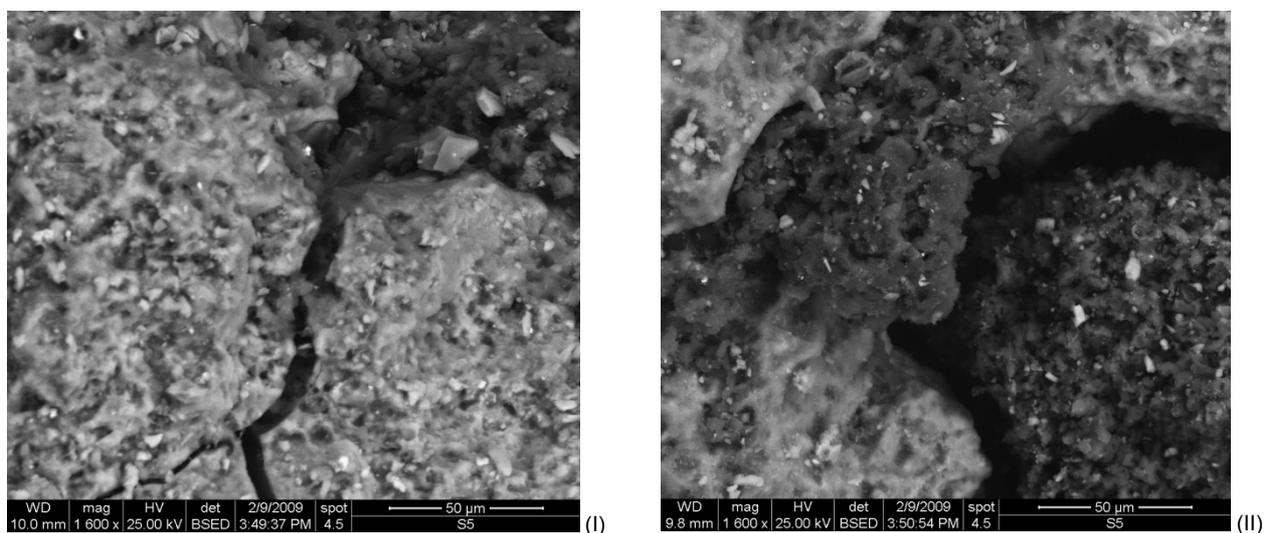
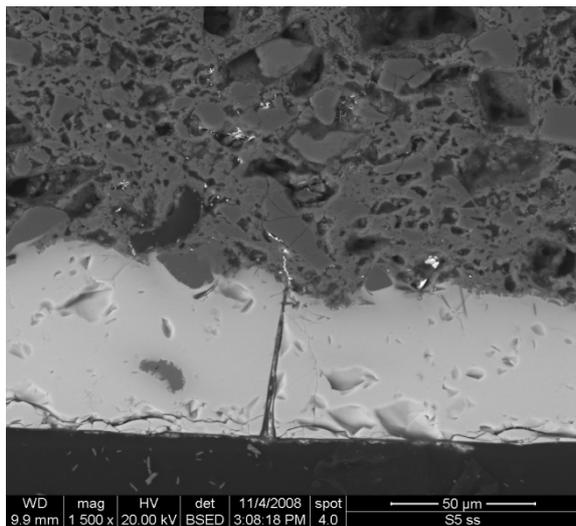
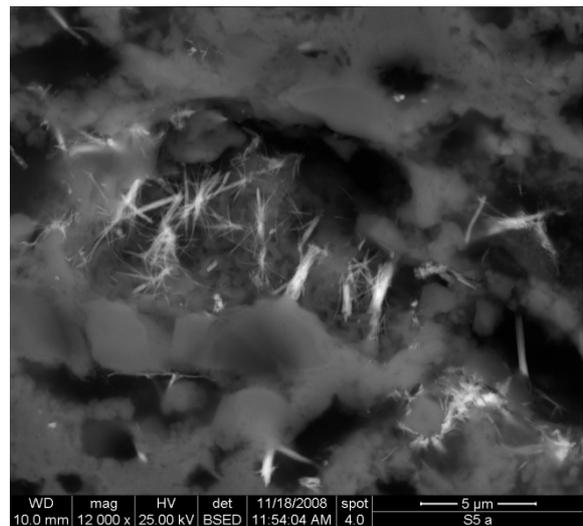


Fig.7.2.2.1: microfotografie all'ESEM che mostrano parti del corpo ceramico lesionati da fratture (I,II).

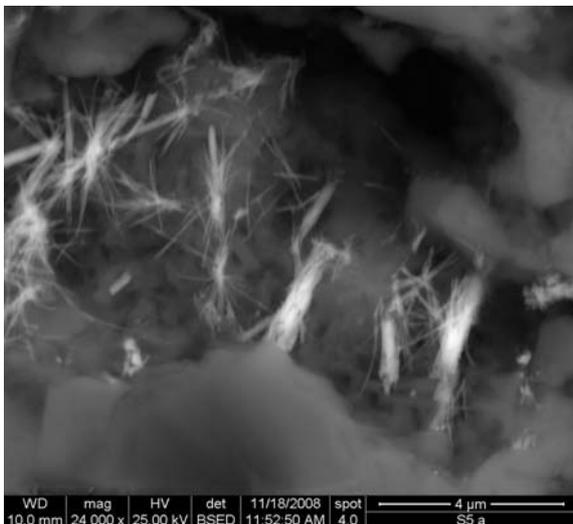
In alcuni campioni di ceramica che conservavano l'invetriatura "totale", ovvero la vetrina presente sia sul fronte sia sul retro, si osserva la crescita di micro-cristalli proprio nei pori del materiale ceramico contiguo alla vetrina che è in contatto con la malta (fig.7.2.2.2-I). I cristalli sono caratterizzati da morfologia aciculare e hanno dimensioni comprese tra 1 e 5 μm (fig.7.2.2.2-II). Le indagini in EDS hanno rivelato gli stessi elementi dei cristalli trovati nei pori delle malte (fig.7.2.2.2-III,IV), e si ipotizza corrispondano a silicati di piombo. Mentre, non è stata riscontrata la presenza di cristalli con morfologia tabulare contenenti piombo e cromo.



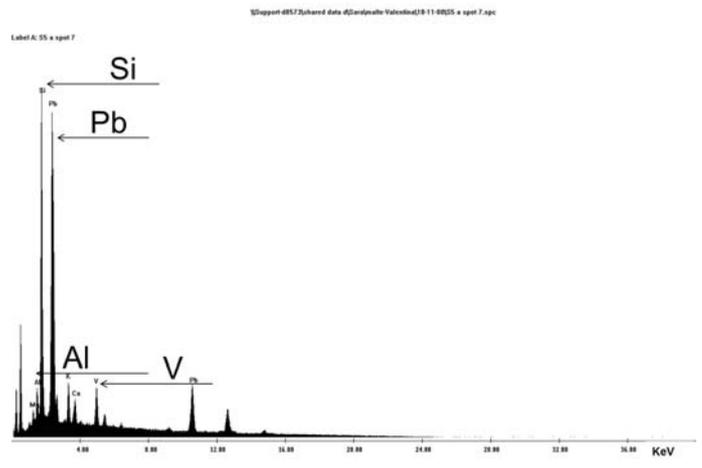
(I)



(II)



(III)



(IV)

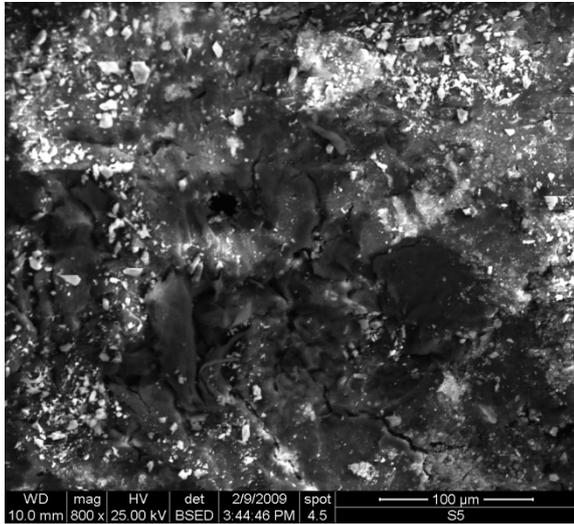
Fig.7.2.2.2: nella microfotografia all'ESEM (I) è riportata una sezione di campione che mostra crescita di micro-cristalli nei pori del corpo ceramico contiguo alla vetrina del retro; lo strato indicato con (• a) è la vetrina, (• b) è il biscotto. Le figure (II) e (III) sono microfotografie all'ESEM ad alto ingrandimento, 12000x (II) e 24000x (III) che mostrano la morfologia aciculare dei cristalliti; in (IV) è riportato uno spettro EDS raccolto da uno di questi cristalli che ha rivelato la presenza di alluminio, silicio, piombo e vanadio.

L'osservazione di alcuni corpi ceramici tal quali, che erano caratterizzati da lacune della vetrina anteriore, ha evidenziato la presenza di diverse particelle depositate sulla superficie che per composizione sono riconducibili all'inquinamento atmosferico. In particolare, in fig.7.2.2.3-I è riportato un campione significativo, sul quale sono state osservate due tipi di particelle dalla forma sferica:

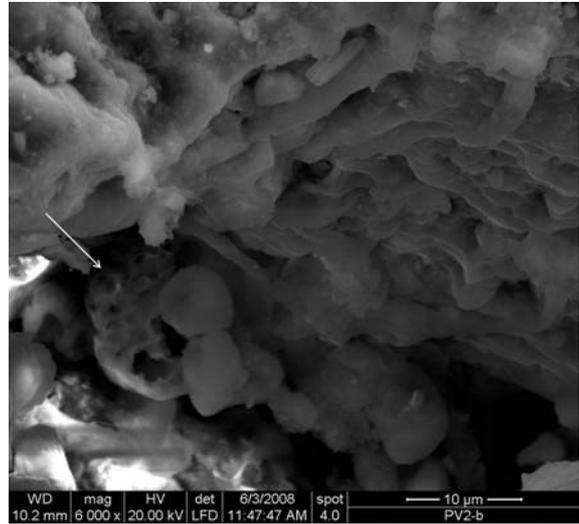
- quelle carboniose, porose, che sono caratterizzate da una superficie irregolare; si ipotizza derivino dalla combustione degli oli e data l'elevata superficie specifica agiscono da catalizzatori nelle reazioni di ossidazione delle anidridi ad acidi (fig. 7.2.2.3-II).
- quelle metalliche, caratterizzate da superficie liscia, con diametro medio pari a 1,8 μm , che contengono vanadio, cromo, manganese, ferro, zinco e piombo (fig. 7.2.2.3-III n°1, e IV).

Inoltre, le osservazioni all'ESEM hanno messo in evidenza la presenza di due tipi di particelle di forma sub-angolare:

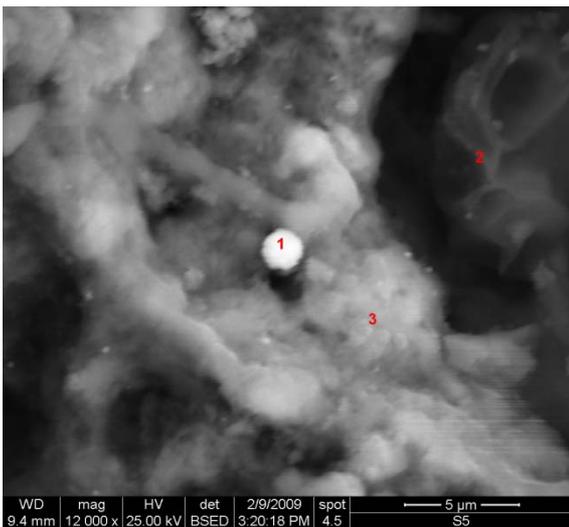
- quelle aventi superficie liscia e contenenti rame e zinco (fig.7.2.2.4-I,II),
- quelle con superficie porosa costituite da ferro e titanio (fig.7.2.2.4-III,IV).



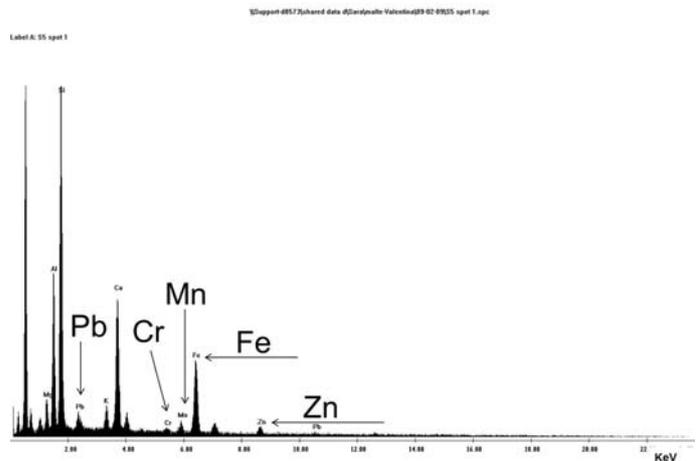
(I)



(II)

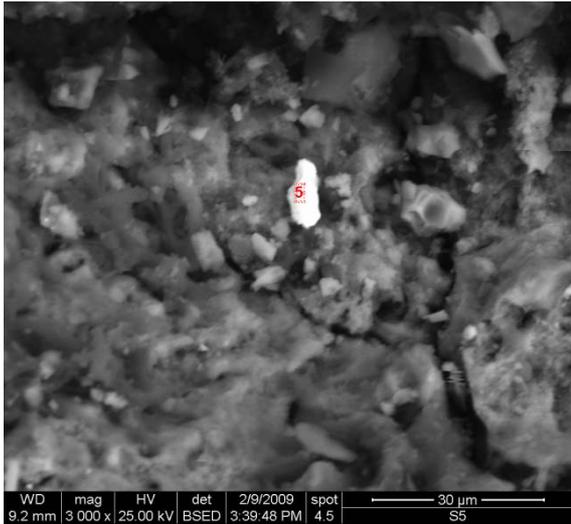


(III)

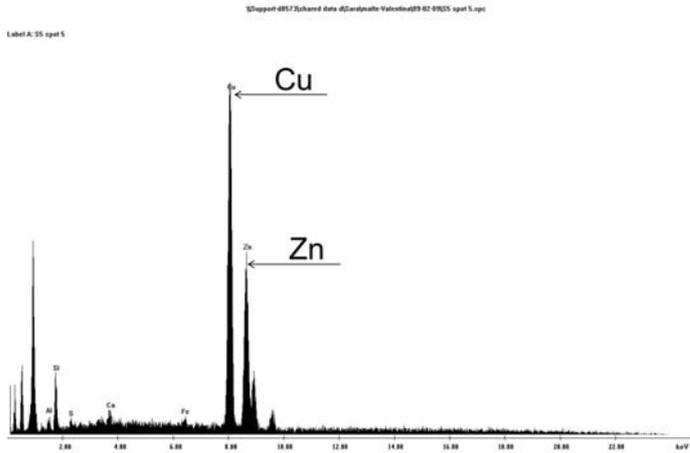


(IV)

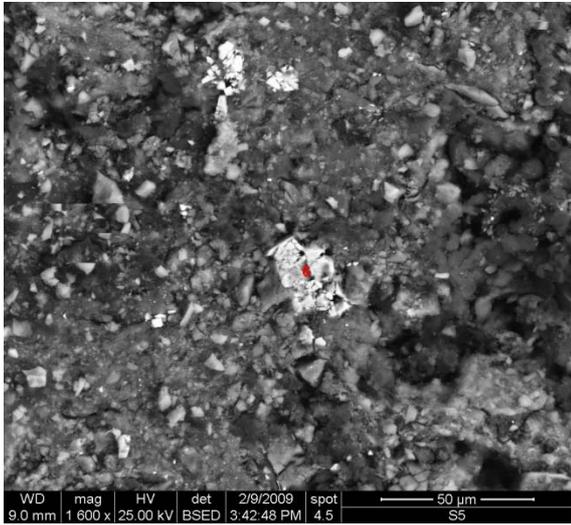
Fig.7.2.2.3: microfotografia all'ESEM (800x) di un corpo ceramico disseminato in superficie di inquinanti atmosferici (I); microfotografia all'ESEM (6000x) di una particella carboniosa porosa sferica (II). Microfotografia (12000x) di una particella sferica con superficie liscia (III) e corrispondente spettro EDS (IV).



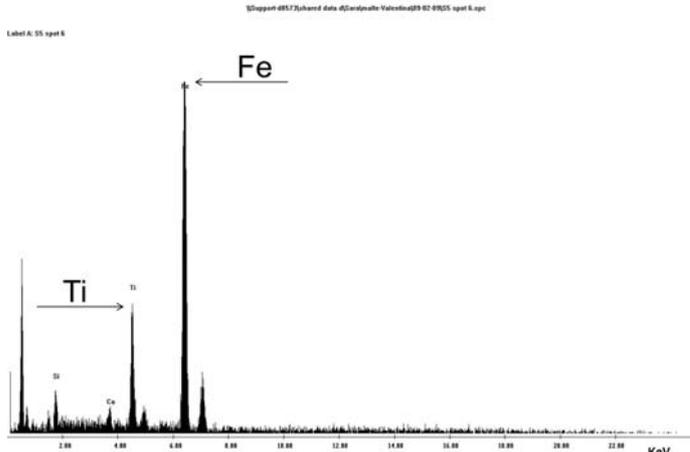
(I)



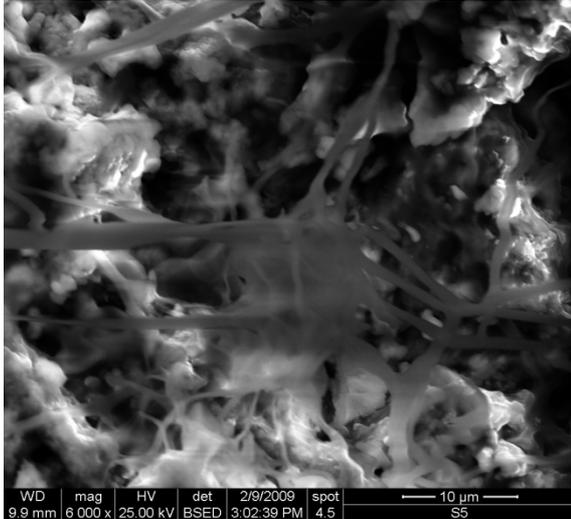
(II)



(III)



(IV)



(V)

Fig.7.2.2.4: microfotografia all'ESEM (3000x) di una particella di forma sub-rettangolare con superficie liscia (I) e corrispondente spettro EDS (II); microfotografia di una particella di forma sub-rettangolare porosa (III) e relativo spettro EDS (IV). Microfotografia all'ESEM (1200x) di un residuo di trattamento organico (V).

Questo tipo di particolato atmosferico veniva e viene trasportato a Venezia e al Lido dai venti di Nord – Ovest [53,130], e la sua composizione è coerente con le principali attività industriali del polo chimico di Porto Marghera; nel quale erano attive le acciaierie per la produzione della ghisa e dell'acciaio elettrico, le industrie di distillazione del catrame, di rettifica di oli di catrame, di produzione di vernici, gli impianti chimici elettrometallurgici della Montecatini (lavorazione di ceneri di pirite e produzione di fertilizzanti fosfatici), la società italiana di piombo e zinco, la Veneta Fertilizzanti (acido solforico, concimi perfosfati, ceneri di pirite, sale di Glauber, criolite artificiale) la Montevecchio che produceva zinco elettrolitico, gli Agnelli con produzione di vetro in lastre e coke metallurgico, i cantieri navali Breda, la SIP che produceva ferroleghie e calcio carburo, la SAVA (processo Bayer), il saponificio Angelo Vidal [131].

Infine, sono state osservate tracce di un trattamento organico, come osservato anche nei precedenti campioni di malta (fig.7.2.2.4-V).

7.2.3 La vetrina

Nelle vetrine è stata, innanzitutto, osservata la presenza di poche bolle di forma sferica (fig. 7.2.3.1 – I), formatesi in seguito alla fuoriuscita di gas durante la fase di cottura, e quella di cavilli con sviluppo perpendicolare rispetto alla superficie (fig.7.2.3.1-II), probabilmente formatisi per una differenza nei coefficienti di espansione termica di vetrina e corpo ceramico; in particolare, queste microfessurazioni si sviluppano quando è la vetrina ad avere un coefficiente maggiore rispetto a quello del corpo ceramico, che determina in fase di raffreddamento una maggiore contrazione [48]. Bolle e cavillature sono state rilevate sia per la vetrina in contatto con le malte sia per quella rivolta verso l'ambiente esterno.

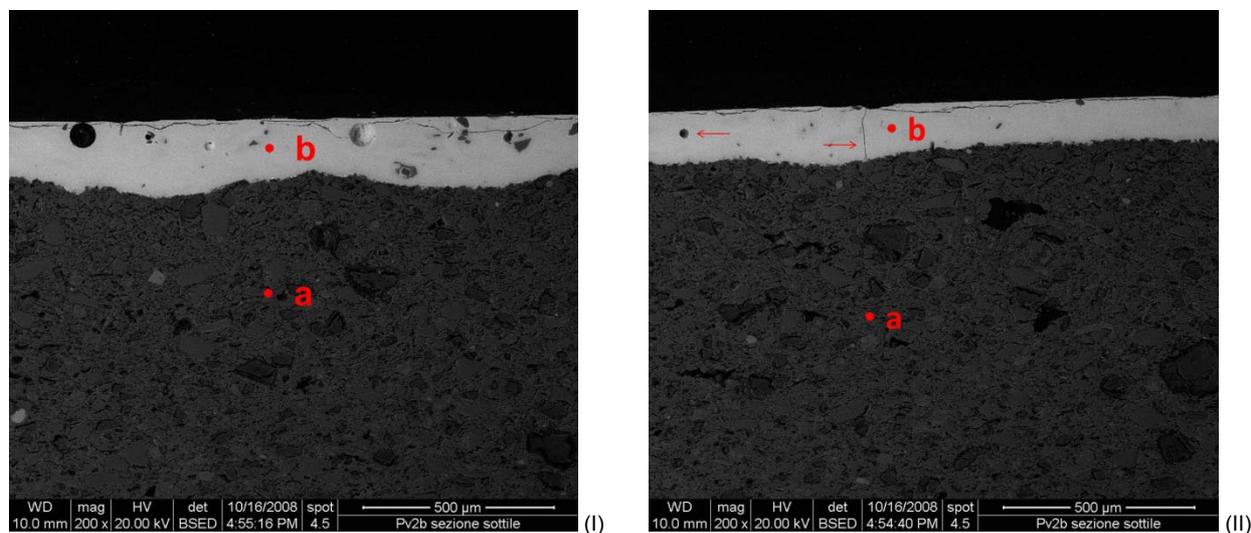


Fig. 7.2.3.1: microfotografia all'ESEM (200x), dove si notano una bolla (a) e i cavilli della vetrina (b). In entrambe le foto (• a) corrisponde al corpo ceramico e (• b) alla vetrina.

Nelle fratture delle vetrine a diretto contatto con le malte sono stati osservati cristalli di neoformazione con morfologia aciculare e dimensioni comprese tra 5 e 15 μm (fig.7.2.3.2).

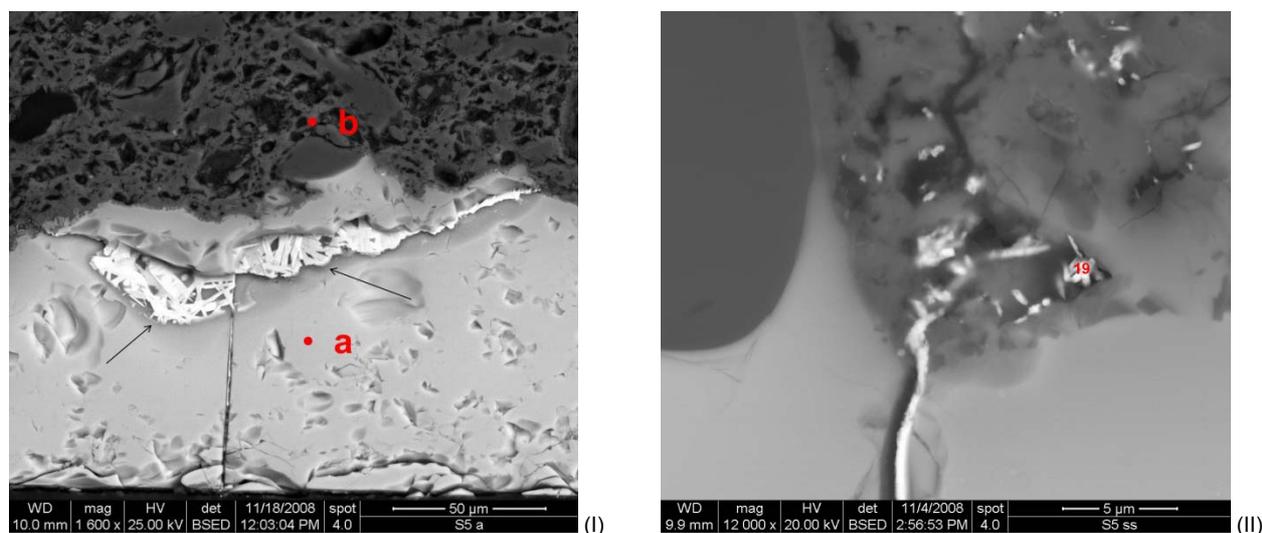


Fig.7.2.3.2: microfotografia all'ESEM (1600x) di microcristalli cresciuti nelle fratture della vetrina (a); lo strato indicato con (• a) corrisponde alla vetrina interna, mentre (• b) corrisponde al corpo ceramico.

Le analisi puntuali eseguite su alcuni di essi hanno indicato che sono costituiti da alluminio, silicio, potassio e piombo; inoltre, all'interno di questi cristalli è stato sempre identificato il vanadio (tab. 7.2.3.1).

Elem	At %								media	dev. st.
	1	2	3	4	5	6	7			
NaK	2,3	1,5	1,7	2,1	1,7	2,5	-	2,0	0,4	
MgK	2,4	2,1	2,5	3,6	2,1	-	3,0	2,6	0,6	
AlK	5,8	5,3	6,2	12,4	4,7	3,9	5,3	6,2	2,8	
SiK	41,4	42,4	45,8	44,7	37,9	49,7	51,4	44,8	4,7	
K K	5,6	5,6	6,4	11,6	2,5	2,9	7,4	6,0	3,0	
CaK	2,8	3,9	4,9	3,3	9,1	-	4,2	4,7	2,3	
V K	9,4	9,2	4,8	4,2	6,9	9,1	6,6	7,2	2,2	
FeK	-	-	-	-	-	0,9	-	0,9	-	
PbL	30,5	30,0	27,9	18,2	35,2	30,9	22,2	27,8	5,8	
Total	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	-	-	

Tab. 7.2.3.1: analisi semiquantitativa in EDS eseguita su alcuni micro cristalli di neoformazione.

Allo stato attuale della ricerca si ipotizza che la presenza di questo elemento sia associata al minerale di partenza utilizzato per la produzione della vetrina piombifera; in particolare, è riconducibile ad un minerale secondario, la vanadinite $\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}$, che frequentemente è associata alla galena [132]. Gli altri elementi indicati in tabella, invece, sono riconducibili all'intorno chimico in cui sono inseriti. La composizione chimica di questi micro-cristalli è analoga a quella dei cristalliti presenti nei pori del corpo ceramico sovrastante e delle malte.

Da un'indagine ad elevati ingrandimenti condotta su alcune fratture è stata evidenziata la presenza al loro interno di un doppio strato (fig.7.2.3.3), i cui spessori medi sono compresi tra 0,4 e 1,3 μm per B e tra 0,3 e 1,8 μm per C. Le osservazioni morfologiche hanno evidenziato che i due strati presentano spesso punti di

distacco e/o scarsa adesione. Su questi strati sono state eseguite alcune misure puntuali in EDS con lo scopo di definirne la composizione.

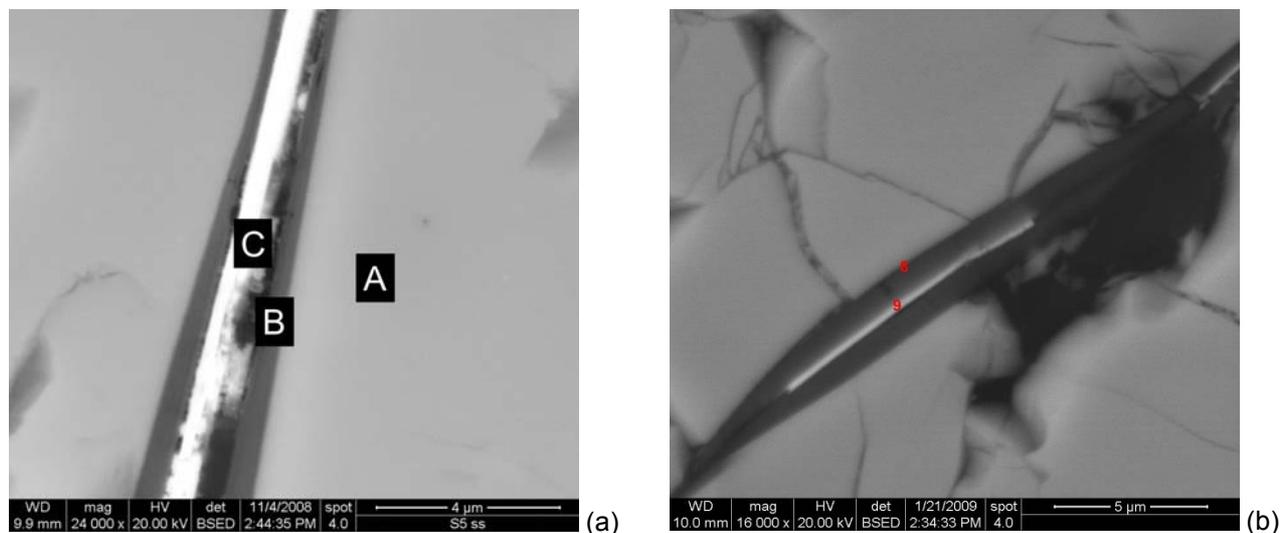


Fig.7.2.3.3: microfotografie all'ESEM (24000x e 16000x) di cavilli che presentano il doppio strato al loro interno. Nella figura di sinistra le lettere indicano dove sono state eseguite le misure in EDS.

I dati hanno evidenziato il fatto che spostandosi dalla vetrina nel punto iniziale (A) la composizione rispecchia ancora quella media della vetrina, seppur con una diminuzione pari a ~ il 2 % della concentrazione in piombo. Spostandosi, poi, in B e C la concentrazione dell'elemento aumenta di nuovo rispettivamente del ~ 6% e del 12%. Da questi dati, si può ipotizzare che si sia verificata una lisciviazione del Pb dalla vetrina verso le fratture, dove lo strato B potrebbe essere identificato come una zona di transizione, mentre lo strato C con la zona di precipitazione di un composto di neoformazione avente composizione analoga a quella riscontrata nei pori del corpo ceramico e delle malte (tab. 7.2.3.2).

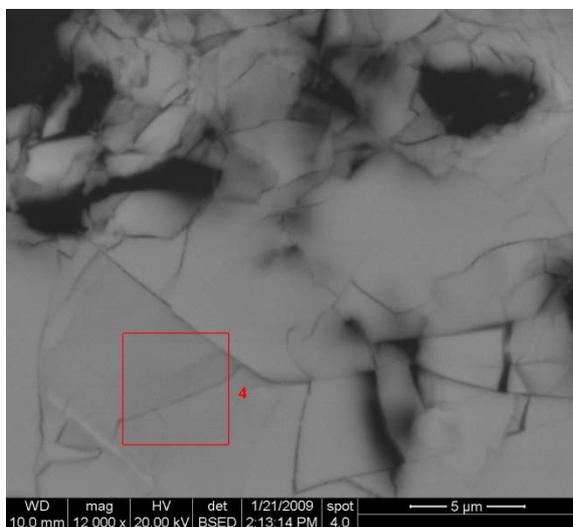
Dalle analisi eseguite il composto di neoformazione è riconducibile ad un silicato di piombo.

Elem	At %						media	dev. st.
	1	2	3	4	5			
NaK	2,3	1,5	1,7	1,7	1,7	1,8	0,3	
MgK	2,4	2,1	2,5	2,1	2,1	2,2	0,2	
AlK	5,8	5,3	6,2	4,7	4,7	5,4	0,7	
SiK	41,4	42,4	45,8	37,9	37,9	41,1	3,3	
K K	5,6	5,6	6,4	2,5	2,5	4,5	1,9	
CaK	2,8	3,9	4,9	9,1	9,1	6,0	2,9	
V K	9,4	9,2	4,8	6,9	6,9	7,4	1,9	
PbL	30,5	30,0	27,9	35,2	35,2	31,7	3,3	
Total	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	-	-	

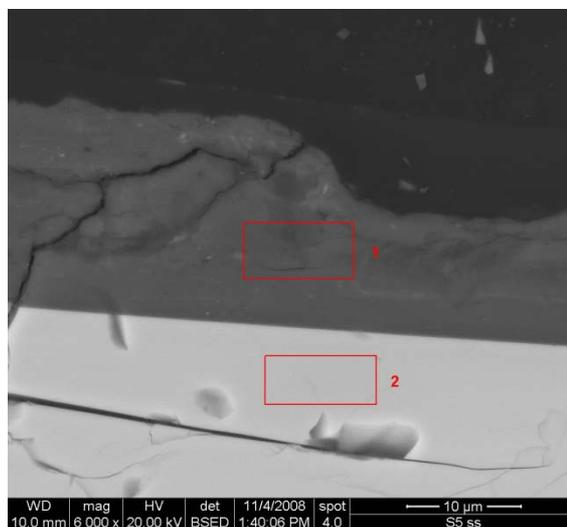
Tab. 7.2.3.2: analisi semiquantitativa in EDS eseguita su alcuni micro cristalli di neoformazione.

La vetrina esposta all'azione dell'ambiente ha manifestato un degrado di tipo diverso. In alcuni campioni è stata notata una rete di fessurazioni anche ramificate, che si concentrano in prossimità della superficie (fig.7.2.3.4-I), unitamente ad uno strato irregolare con spessori compresi tra 1 e 20 µm (fig.7.2.3.4-II). Le analisi puntuali in EDS hanno evidenziato un'elevata concentrazione di silicio con un valore medio pari a

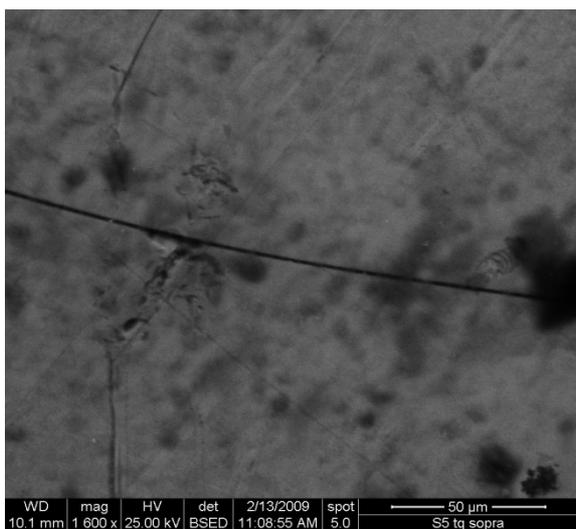
83,4 ± 3,7 (At%) rispetto a quello della vetrina intatta di composizione media pari a ~ 65 % (At%), mentre la concentrazione del piombo è pari a ~ 3 % (At%). Tale strato è identificabile con uno strato di silice idrata, e in generale, è caratterizzato da fratture che penetrano anche nella vetrina sottostante, dove sono state osservate situazioni critiche come quelle presentate in figura 7.2.3.4 I,III.



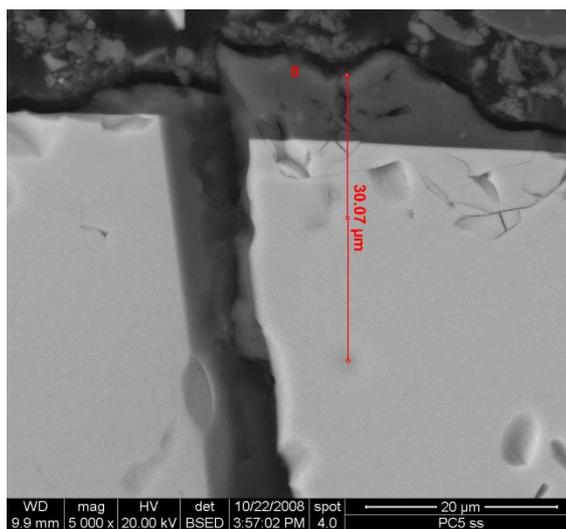
(I)



(II)



(III)



(IV)

Fig. 7.2.3.4: microfotografia all'ESEM (12000x) di una vetrina esposta all'ambiente e caratterizzata da una rete di fessurazioni (I); microfotografia all'ESEM di una vetrina esposta che al di sopra presenta uno strato di silice (II). In figura (III) è stata riportata una ripresa fotografica che consente di vedere lo sviluppo delle cavillature. In fotografia (IV) sono state trovate tracce di una stuccatura, risalente al precedente restauro, che presenta problemi di adesione, infatti si osserva dalla foto che è staccata sia rispetto al gel che alla vetrina.

Infine sia le osservazioni morfologiche sia le analisi puntuali hanno rivelato la presenza di solfato di calcio sulla superficie delle vetrine dalla caratteristica morfologia tabulare (fig.7.2.3.5-I,II); il gesso è prodotto da reazioni chimiche che avvengono in atmosfera, e che coinvolgono l'anidride solforosa emessa in aria in seguito all'ossidazione dello zolfo contenuto nel carbone e nel petrolio. Nel seguente caso, la concentrazione del calcio nelle vetrine (~ 3 %) unitamente alle evidenze fornite dall'analisi morfologica sui campioni tal quali che ha evidenziato che questi cristalli si trovano sulla superficie, permettono di ipotizzare che il solfato di calcio derivi dalla deposizione di aerosol sul materiale, una volta formatosi in aria [130].

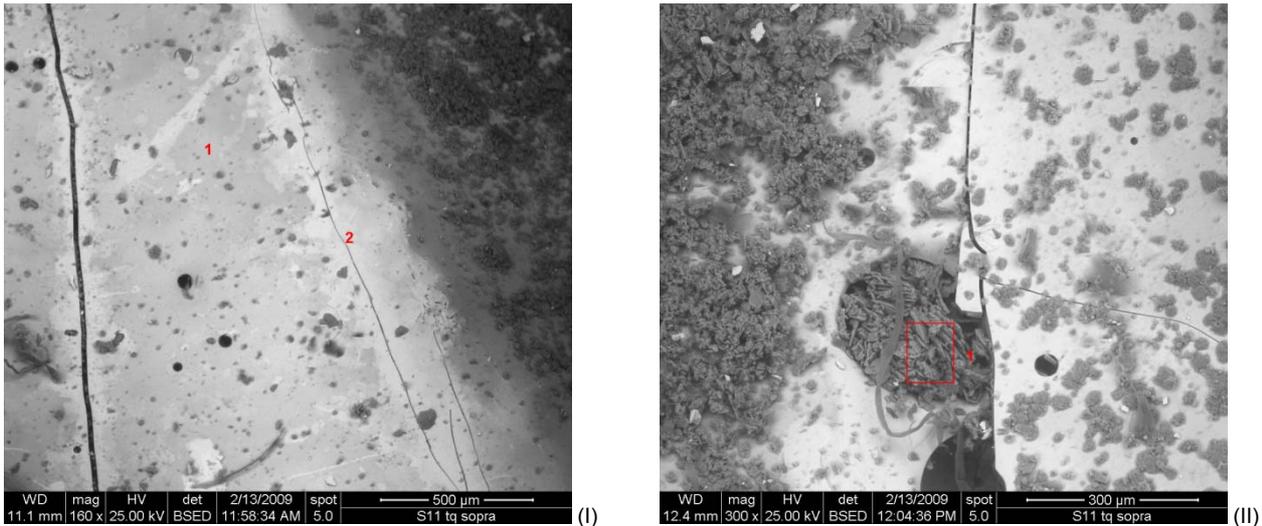
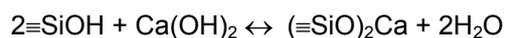


Fig.7.2.3.5: microfotografia all'ESEM (160x) di una vetrina con cavilli e fratture (I); microfotografia di un particolare della vetrina che presenta cristalli di gesso sulla sua superficie (II).

7.3 Conclusioni

Dalle indagini condotte è emerso che il degrado di tali materiali è stato determinato sia dalla tecnica esecutiva delle malte e delle piastre sia dall'interazione con l'ambiente circostante.

La presenza dei cristalliti nelle malte e nel corpo ceramico testimonia la lisciviazione del piombo dalla vetrina "interna" verso la malta, ma individuare le cause ed il momento in cui essi si sono formati è difficile. Studi sperimentali hanno evidenziato che la silice vetrosa mantenuta in contatto con una soluzione basica di idrossido di calcio subisce due reazioni che consistono in una reazione di scambio ionico tra i protoni dei gruppi silanolic e gli ioni di calcio, che vanno a riempire e a bloccare parzialmente i vuoti del reticolo della silice,

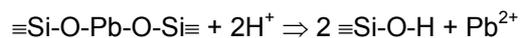


ed una reazione di idrolisi dei legami Si-O-Si grazie alla quale si formano nuovi gruppi Si-OH e $\equiv\text{SiO}^-$ nella struttura della silice. Può avvenire anche la completa dissoluzione del reticolo che porta alla formazione dell'acido silicico e di silicati, che possono precipitare formando composti insolubili [133]. Inoltre, un recente studio inerente l'interazione tra silice e idrossido di calcio all'interfaccia malta-mattone, ha evidenziato a presenza di nano-vuoti all'interno della struttura della silice, che consente la penetrazione del calcio con formazione di uno strato di silicati di calcio, i quali contribuiscono all'adesione malta – mattone [134].

Nel caso in esame costituito dal sistema malta – vetrina piombifera, si ipotizza che la formazione dei microcristalli contenenti piombo sia il risultato di reazioni simultanee di idrolisi del reticolo della silice vetrosa e di scambio ionico, promosse dall'ambiente basico creato dall'idrossido di calcio contenuto nel legante cementizio ancora fresco, l'acqua nell'impasto permette che la reazione avvenga in soluzione; tali reazioni, pertanto, si sarebbero verificate in una fase immediatamente successiva alla messa in opera delle piastrelle. La dissoluzione del reticolo ha reso i componenti del vetro, tra cui il Pb^{2+} , liberi di muoversi [135]. Pertanto, allo stato attuale della ricerca, si può giustificare la loro formazione assumendo che il Pb^{2+} , libero di

diffondere dalla vetrina, abbia reagito con l'ambiente basico formando silicati di piombo in analogia con quanto trovato per il degrado di vetri contenenti metalli alcalino – terrosi.

Per quanto riguarda la vetrina esposta all'ambiente, è stata osservata la formazione dello strato di gel, derivante dall'interazione tra le ceramiche e le malte in contatto con l'ambiente acido. Studi sperimentali sono stati condotti con lo scopo di studiare il comportamento di vetri piombo silicatici, a media (~45% in peso) ed elevata (~66% in peso) concentrazione di piombo, in soluzioni di acido nitrico a pH = 2, e hanno dimostrato che è proprio l'esposizione ad ambiente acido che determina la formazione di questo strato di silice idrata, che tra l'altro svolge un'azione stabilizzante rispetto alla lisciviazione [87]. Lo strato di silice idrata è responsabile delle iridescenze di colore violetto della vetrina, e si forma grazie alla seguente reazione di scambio ionico,



Le condizioni di acidità possono essere state determinate dai composti acidi presenti nell'aerosol atmosferico che entrano in contatto con la superficie grazie alla pioggia e a fenomeni di condensa, e agli acidi organici ed inorganici, prodotti di metabolismo di microrganismi, batteri, alghe procariotiche ed eucariotiche e funghi, effettivamente presenti sui manufatti [136].

Capitolo 7 Il degrado dei materiali della facciata del Grande Hotel Ausonia & Hungaria

Il degrado di materiali ceramici invetriati esposti a invecchiamento in ambiente marino è materia di studio ancora recente, e la bibliografia dedicata tratta soprattutto della morfologia del degrado e dei metodi di restauro [124]. Allo stato attuale il contributo più significativo è rappresentato dalle ricerche condotte sulle maioliche del chiostro maiolicato di Santa Chiara a Napoli [125], il cui degrado è stato principalmente determinato dalla presenza di microrganismi sotto lo smalto con un contributo da parte di fenomeni di cristallizzazione dei sali. Infine, al XX congresso di Bressanone Scienza e Beni Culturali è stata presentata una linea di ricerca inerente la catalogazione e la caratterizzazione completa di ceramiche faentine del novecento esposte all'ambiente [126], e in quella sede sono stati presentati i risultati preliminari riguardanti la caratterizzazione dei materiali costitutivi, che al momento rappresentano l'unico riferimento bibliografico. Con lo scopo di approfondire le conoscenze riguardanti il degrado delle piastrelle invetriate, alcuni campioni rappresentativi del degrado sono stati studiati mediante microscopia elettronica a scansione (ESEM-EDS).

7.1 Le malte

Lo studio del degrado delle malte è stato affrontato analizzando una serie di campioni sia tal quali sia allestiti in sezione sottile mediante microscopia elettronica a scansione, ed integrando tali risultati con quelli derivanti dalle analisi ottenute con la spettroscopia FT-IR (vedi cap.6).

L'analisi morfologica all'ESEM di alcuni campioni tal quali ha evidenziato la presenza di fratture nelle malte, la cui profondità è stata valutata in modo qualitativo creando dei rilievi delle superfici via software (fig. 7.1.1-I,II) [127] ed è stata stimata in media pari a 50 – 80 μm .

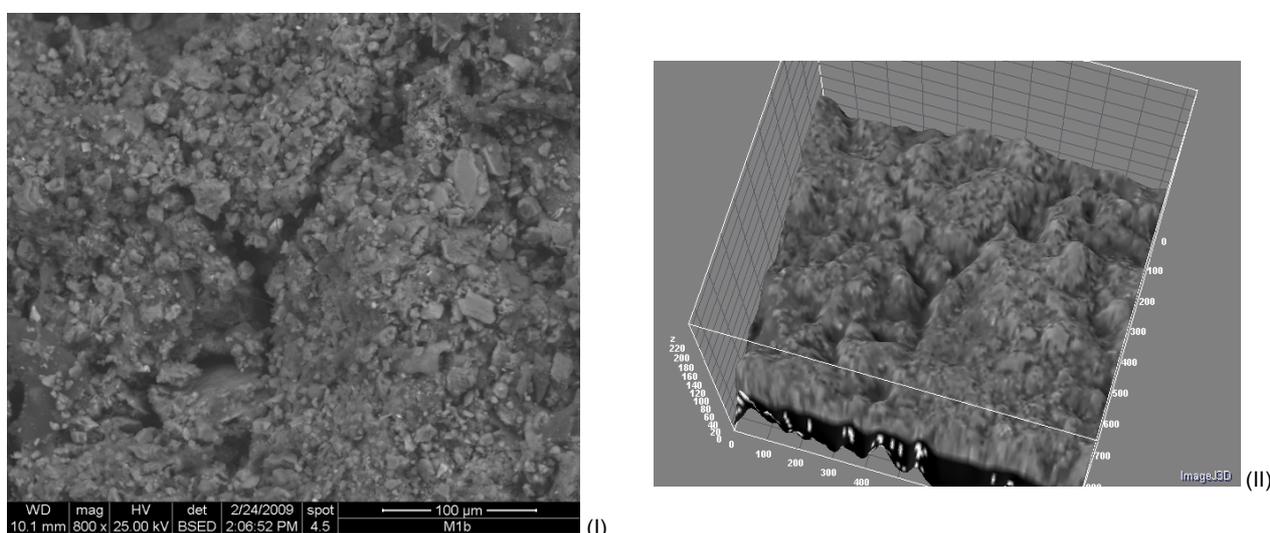


Fig. 7.1.1: microfotografia all'ESEM (800x) di un campione di malta con microfrattura ramificata (I); rilievo tridimensionale della superficie del campione che evidenzia la profondità della microfrattura (II).

È stata inoltre osservata nelle malte, un'elevata percentuale dei pori (30-40% in volume), peraltro già riscontrata nella fase di caratterizzazione dei materiali. I pori presentano sia una forma pseudo-circolare, riconducibili alla carbonatazione dell'idrossido di calcio contenuto nel legante, sia l'aspetto di cavità profonde con pareti irregolari attribuibili a processi di degrado (fig. 7.1.2-I,II). Data la zona di campionamento (cap.5),

si ipotizza siano riconducibili a fenomeni di erosione alveolare, poiché la facciata dell'hotel Hungaria è orientata secondo la direzione principale in cui soffiano i venti (Nord e Nord-Nord-Est). La formazione degli alveoli è, quindi, collegata alla loro azione, che si può spiegare in un acceleramento dell'evaporazione dell'acqua presente nei pori al punto che non si ha la formazione del film liquido, poiché l'acqua stessa non riesce a raggiungere la superficie ad una velocità sufficiente [53].

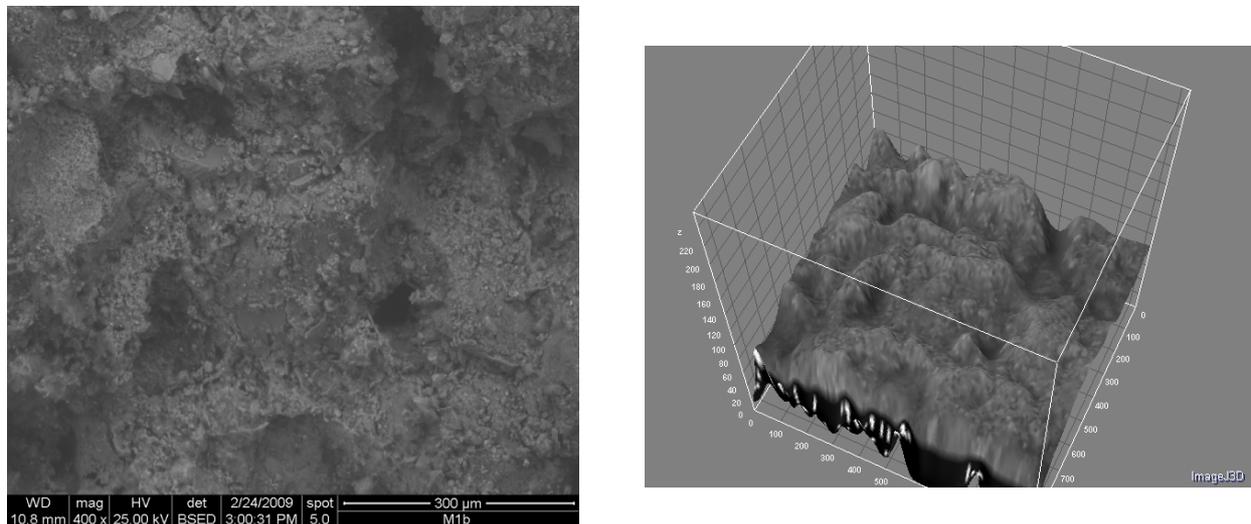


Fig. 7.1.2: microfotografia all'ESEM (400x) di un campione di malta con pori imputabili all'azione dell'erosione alveolare (a); rilievo tridimensionale della superficie del campione che evidenzia la profondità di tali pori (b)

Inoltre, le osservazioni morfologiche in microscopia elettronica hanno permesso di rilevare in alcuni pori dei cristalli di neo-formazione costituiti da vari elementi tra cui il piombo, la cui presenza permette di collegare la loro crescita a processi di degrado che interessano le vetrine delle terraglie. I cristalli sono presenti principalmente sul fronte della malta in contatto diretto con la vetrina (fig. 7.1.3).

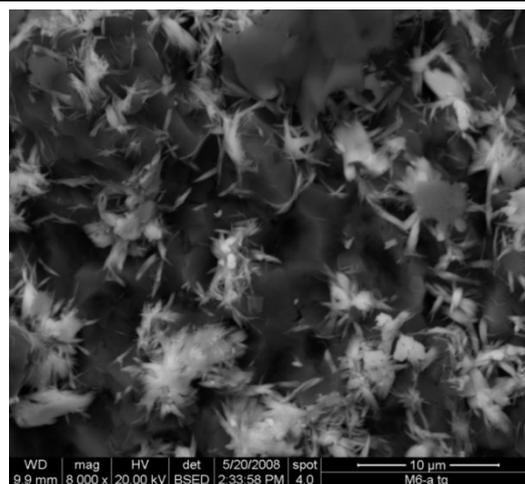
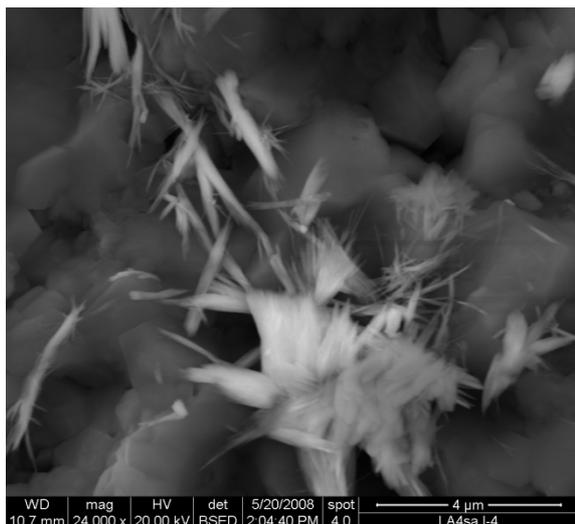
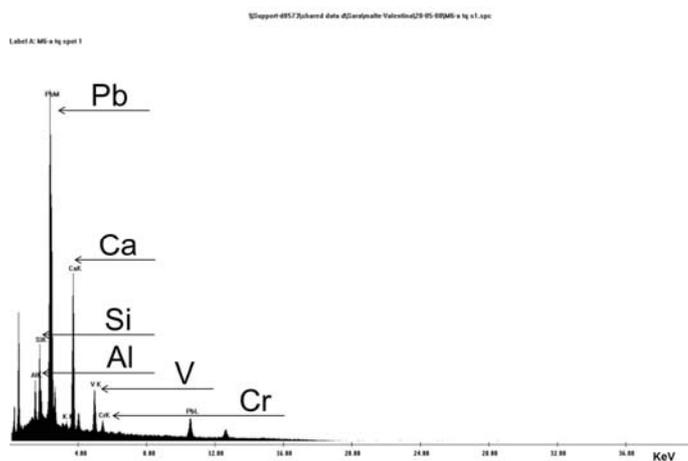


Fig. 7.1.3: microfotografia all'ESEM (8000x) dei cristalli di neoformazione cresciuti nei pori della malta.

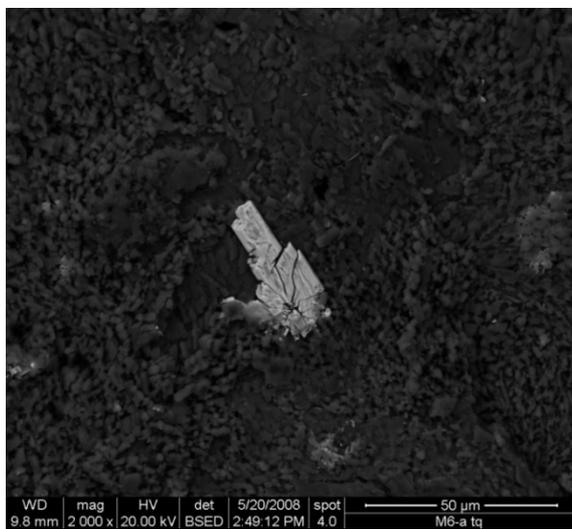
Le osservazioni morfologiche permettono di identificare due tipologie distinte: cristalliti di forma aciculare con dimensioni comprese tra 0,5 e 4 μm (fig. 7.1.4-I), e cristalli di forma tabulare e di dimensioni pari a 10 – 30 μm (fig.7.1.4-III). Le analisi in EDS eseguite sui cristalli del primo tipo hanno indicato la presenza di alluminio, silicio, piombo, calcio, vanadio e cromo (fig.7.1.4-II), ma non è possibile affermare che siano tutti effettivamente elementi costitutivi, poiché date le loro dimensioni e quelle del fascio incidente, non si può escludere che la misura porti con sé anche le informazioni riguardanti l'intorno chimico in cui si trovano. Per quanto riguarda il secondo tipo, le analisi hanno rivelato la presenza di solo piombo e cromo (fig.7.1.4-IV).



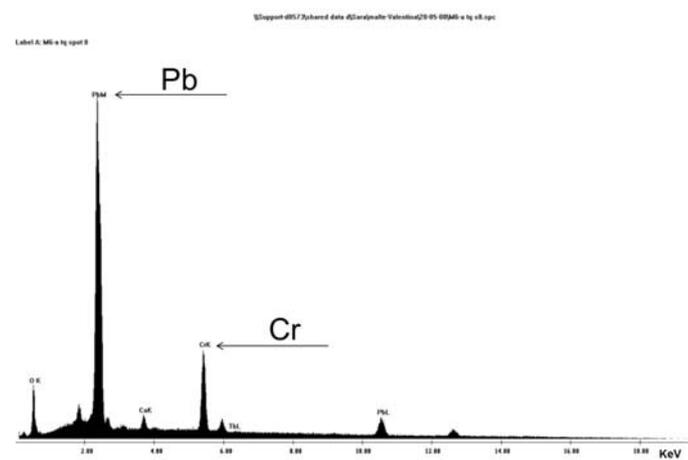
(I)



(II)



(III)



IV

(IV)

Fig. 7.1.4: cristalli di neoformazione con morfologia aciculare presenti nei pori delle malte (I); lo spettro EDS raccolto da uno di questi micro-cristalli indica che sono costituiti da silicio, piombo e vanadio (II). Cristalli di neoformazione di forma tabulare (III); spettro EDS che indica la presenza di cromo e di piombo (IV).

Le analisi EDS di campioni allestiti in sezione lucida e tal quali hanno rivelato la presenza di elementi come fosforo, zolfo e cloro in basse concentrazioni (< 10%, At), che possono essere ricondotti alla composizione mineralogica del cemento od essere una conseguenza del degrado promosso dall'inquinamento

atmosferico. Le analisi FT-IR hanno permesso di associare lo zolfo, identificato mediante analisi EDS, alla presenza di solfati ($1622, 669, 603 \text{ cm}^{-1}$), (fig.7.1.5) [96], che può essere ricondotta a diverse cause quali la preparazione della malta, poiché il gesso viene usualmente aggiunto per regolare la reazione di presa dei cementi [128], l'attività metabolica di microrganismi, l'effetto dell'inquinamento atmosferico, che andrebbe ad agire sulla frazione carbonatica del legante.

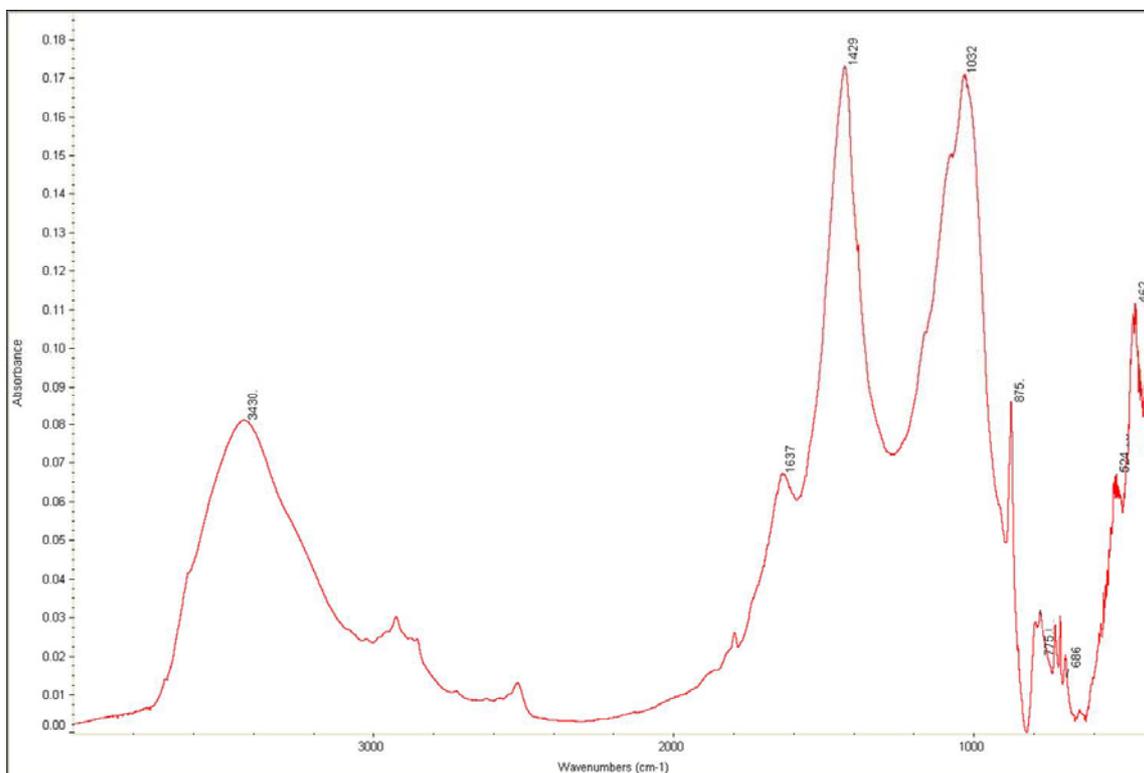


Fig. 7.1.5: spettro FT-IR di un campione di malta che presenta i picchi di assorbimento caratteristici dei solfati.

In questa ricerca delle cause, le indagini all'ESEM hanno evidenziato la presenza di microrganismi (fig.7.1.6), che possono concorrere nel degrado in quanto rilasciano acidi organici ed inorganici in seguito alla loro attività metabolica [129], e tra questi vi sono i nitrati (1384 cm^{-1}) già rilevati mediante spettroscopia infrarossa, ma non è da escludere che essi possano derivare dall'inquinamento atmosferico. Sicuramente da questa fonte derivano le particelle sferiche porose di tipo carbonioso (fig.7.1.7-I, punto 1) [130].

Inoltre, nei vari campioni sono stati identificati cristalli di solfato di bario cristallizzati all'interno dei pori caratterizzati da una morfologia ad anemone di mare e con dimensioni comprese tra 2 e 4 μm (fig.7.1.7-III). Infine, è stata osservata la presenza sulla superficie di un prodotto organico di sintesi (fig.7.1.7-II, punto 2), tra l'altro già rilevato in precedenza e riconducibile al restauro del 1999.

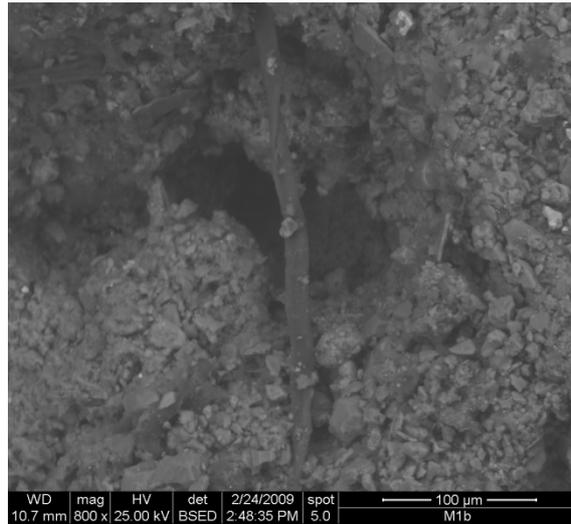
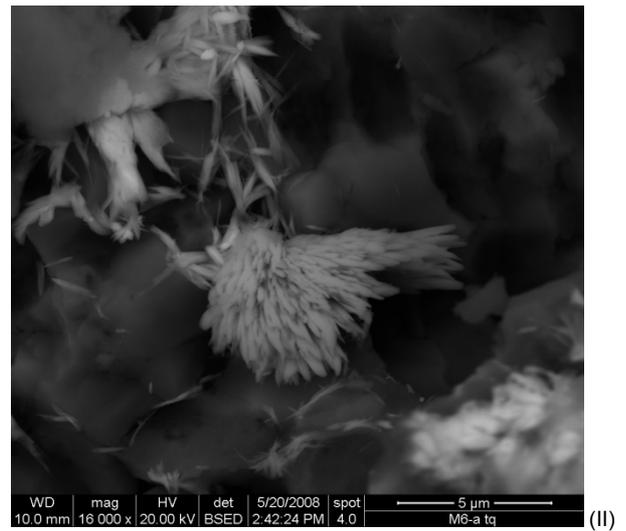
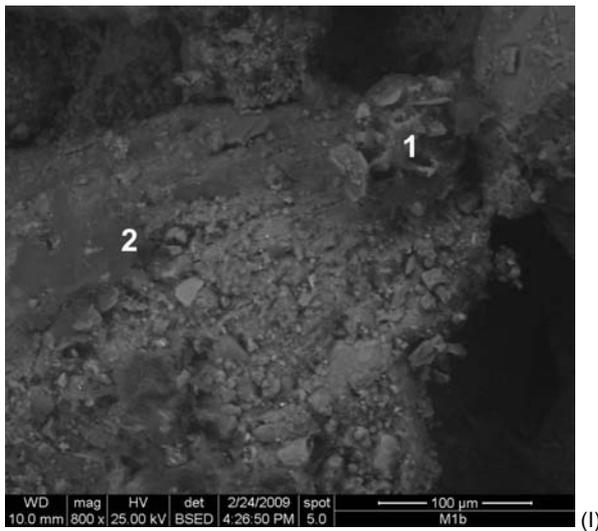
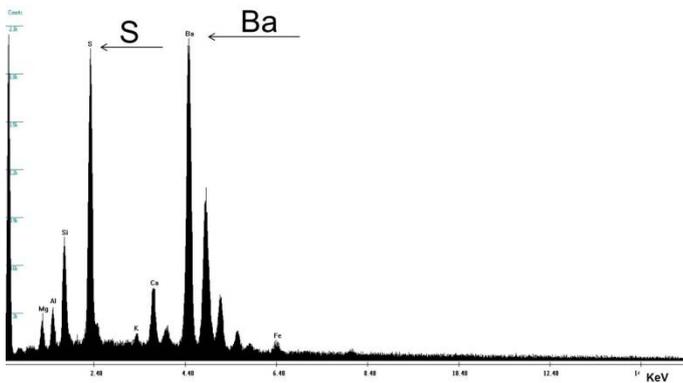


Fig.7.1.6: microfotografia all'ESEM (800x) che testimonia la presenza di microrganismi, di forma filiforme corrispondenti a ife fungine.



\\support49573\shared\data\5\area\valle-Valettina\024-02-09M1b_spot 18.spc

Label A: M1b spot 18



(III)

Fig.7.1.7: microfotografia all'ESEM (800x) dove sulla destra si nota una particella porosa di tipo carbonioso (I, n°1), e sulla sinistra tracce di un prodotto organico (I, n°2). Microfotografia all'ESEM (800x) di cristalli di solfato di bario (II), e corrispondente spettro EDS (III).

7.2 Le piastre ceramiche

Le osservazioni macroscopiche condotte su alcuni campioni di piastrelle hanno evidenziato una morfologia di degrado caratterizzata da cretture delle vetrine, iridescenza superficiale, depositi e patine superficiali di colore verde o marrone associate alla presenza di microrganismi.

Di seguito, vengono presentati i risultati della caratterizzazione dei materiali partendo dal corpo ceramico fino alla vetrina. Lo studio del degrado è stato affrontato utilizzando la tecnica di microscopia elettronica a scansione e l'analisi dei raggi X in dispersione di energia con la quale sono stati analizzati campioni tal quali e allestiti in sezione sottile.

7.2.2 Il corpo ceramico

L'analisi morfologica all'ESEM di alcuni campioni tal quali ha evidenziato la porosità del corpo ceramico legata al tipo di ceramica prodotta dal Fabbris, le terraglie, e la presenza di micro-fratturazioni, anche profonde, che dalla morfologia ramificata (fig. 7.2.2.1). Come nel caso delle malte, anche in questo caso è stata effettuata una valutazione qualitativa della loro profondità attraverso rilievi tridimensionali delle superfici dei campioni via software [127] ed è stata stimata in media pari a 20 – 60 μm .

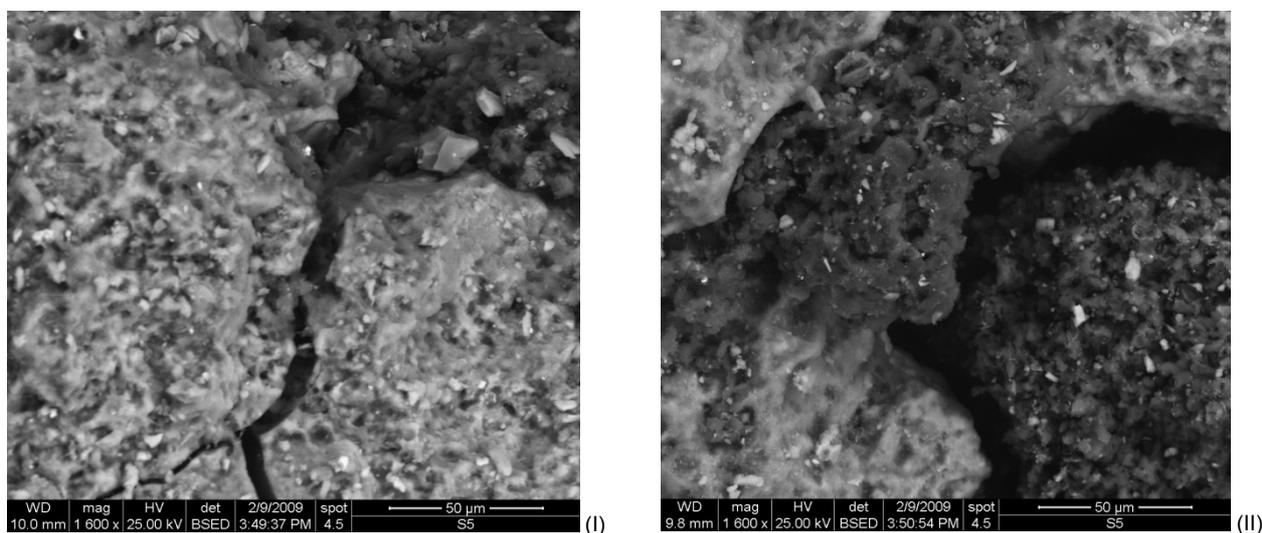
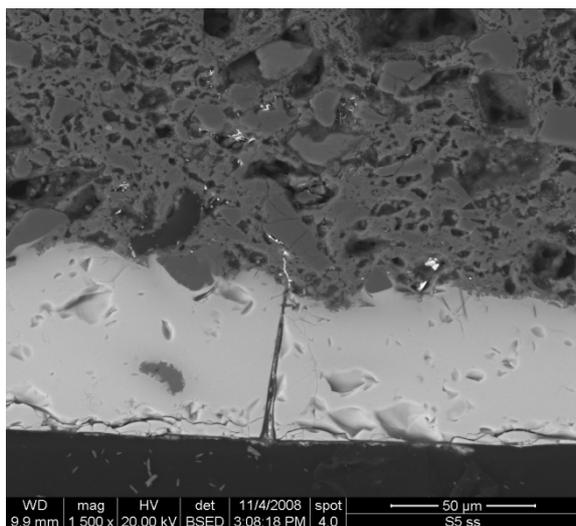
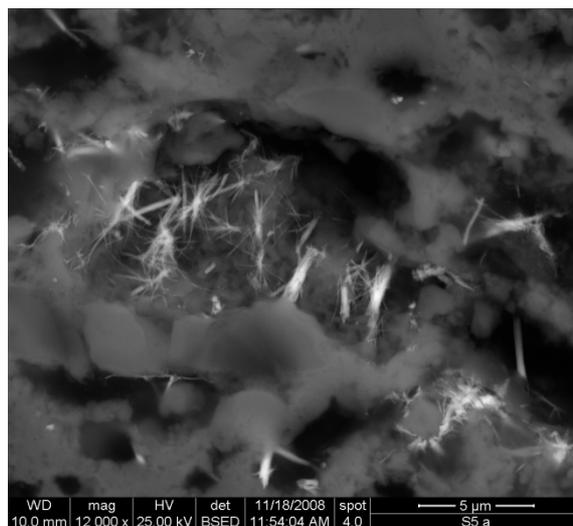


Fig.7.2.2.1: microfotografie all'ESEM che mostrano parti del corpo ceramico lesionati da fratture (I,II).

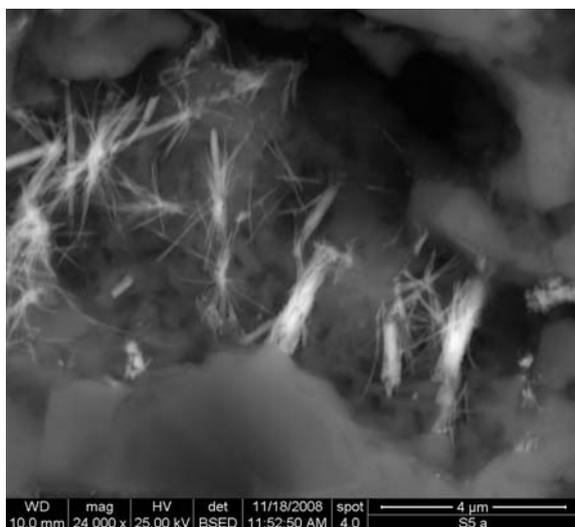
In alcuni campioni di ceramica che conservavano l'invetriatura "totale", ovvero la vetrina presente sia sul fronte sia sul retro, si osserva la crescita di micro-cristalli proprio nei pori del materiale ceramico contiguo alla vetrina che è in contatto con la malta (fig.7.2.2.2-I). I cristalli sono caratterizzati da morfologia aciculare e hanno dimensioni comprese tra 1 e 5 μm (fig.7.2.2.2-II). Le indagini in EDS hanno rivelato gli stessi elementi dei cristalli trovati nei pori delle malte (fig.7.2.2.2-III,IV), e si ipotizza corrispondano a silicati di piombo. Mentre, non è stata riscontrata la presenza di cristalli con morfologia tabulare contenenti piombo e cromo.



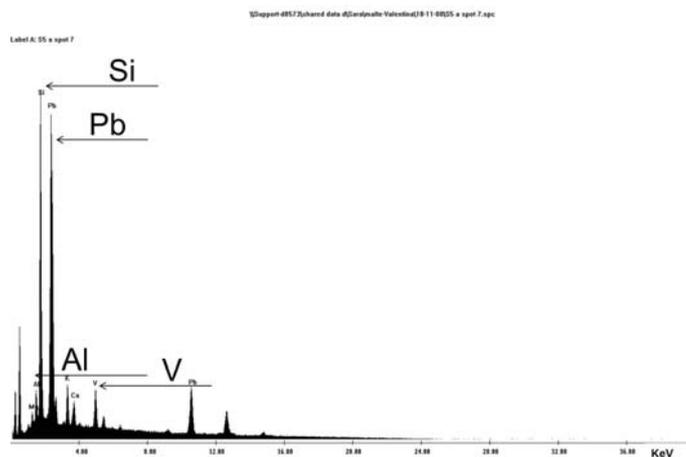
(I)



(II)



(III)

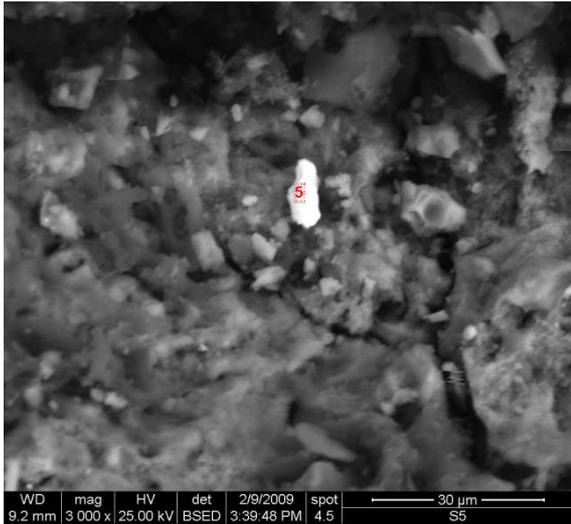


(IV)

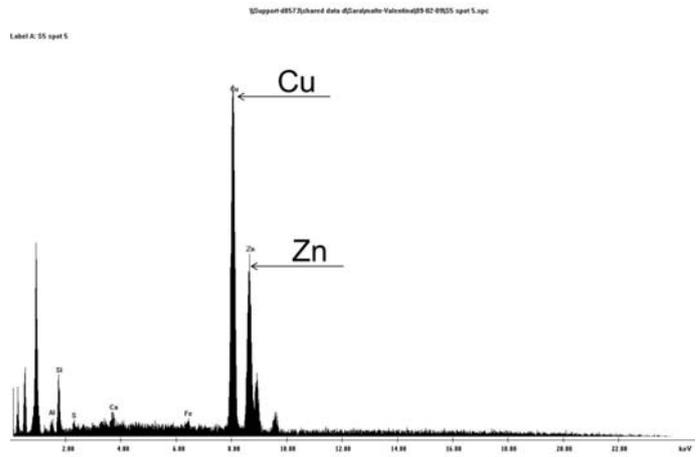
Fig.7.2.2.2: nella microfotografia all'ESEM (I) è riportata una sezione di campione che mostra crescita di micro-cristalli nei pori del corpo ceramico contiguo alla vetrina del retro; lo strato indicato con (• a) è la vetrina, (• b) è il biscotto. Le figure (II) e (III) sono microfotografie all'ESEM ad alto ingrandimento, 12000x (II) e 24000x (III) che mostrano la morfologia aciculare dei cristalliti; in (IV) è riportato uno spettro EDS raccolto da uno di questi cristalli che ha rivelato la presenza di alluminio, silicio, piombo e vanadio.

L'osservazione di alcuni corpi ceramici tal quali, che erano caratterizzati da lacune della vetrina anteriore, ha evidenziato la presenza di diverse particelle depositate sulla superficie che per composizione sono riconducibili all'inquinamento atmosferico. In particolare, in fig.7.2.2.3-I è riportato un campione significativo, sul quale sono state osservate due tipi di particelle dalla forma sferica:

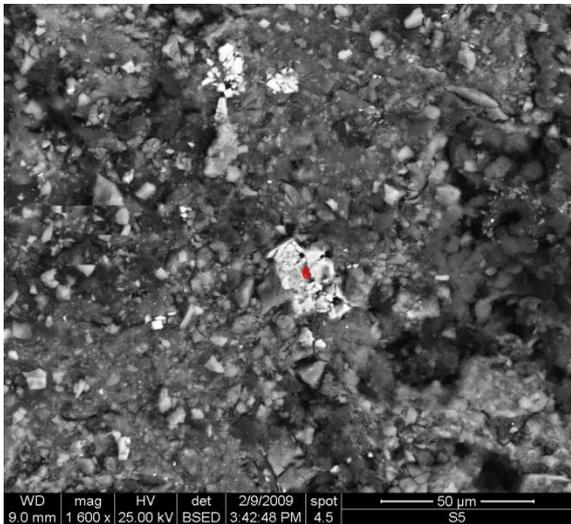
- quelle carboniose, porose, che sono caratterizzate da una superficie irregolare; si ipotizza derivino dalla combustione degli oli e data l'elevata superficie specifica agiscono da catalizzatori nelle reazioni di ossidazione delle anidridi ad acidi (fig. 7.2.2.3-II).
- quelle metalliche, caratterizzate da superficie liscia, con diametro medio pari a 1,8 μm , che contengono vanadio, cromo, manganese, ferro, zinco e piombo (fig. 7.2.2.3-III n°1, e IV).



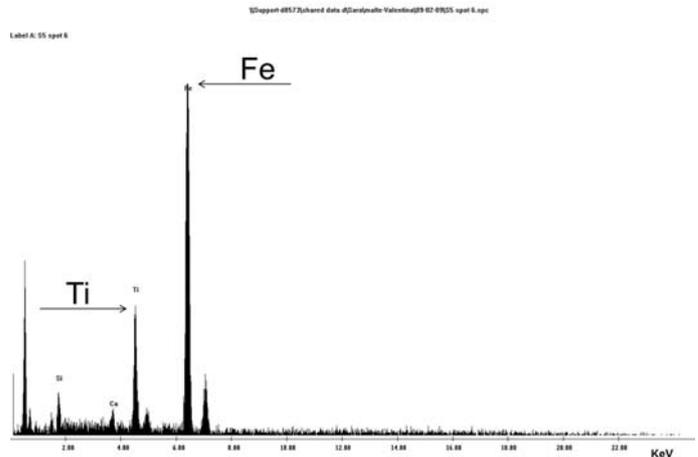
(I)



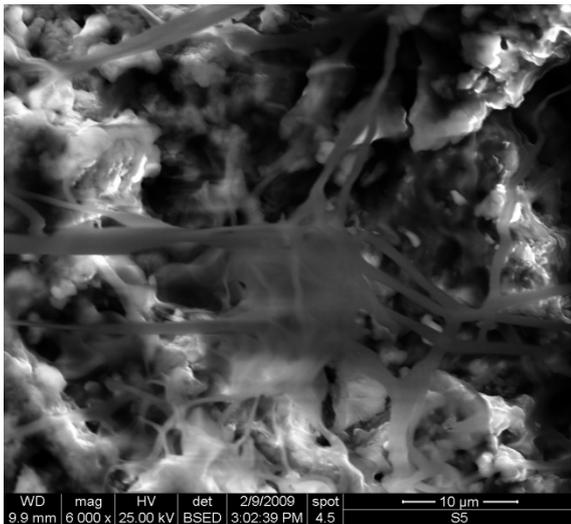
(II)



(III)



(IV)



(V)

Fig.7.2.2.4: microfotografia all'ESEM (3000x) di una particella di forma sub-rettangolare con superficie liscia (I) e corrispondente spettro EDS (II); microfotografia di una particella di forma sub-rettangolare porosa (III) e relativo spettro EDS (IV). Microfotografia all'ESEM (1200x) di un residuo di trattamento organico (V).

Questo tipo di particolato atmosferico veniva e viene trasportato a Venezia e al Lido dai venti di Nord – Ovest [53,130], e la sua composizione è coerente con le principali attività industriali del polo chimico di Porto Marghera; nel quale erano attive le acciaierie per la produzione della ghisa e dell'acciaio elettrico, le industrie di distillazione del catrame, di rettifica di oli di catrame, di produzione di vernici, gli impianti chimici elettrometallurgici della Montecatini (lavorazione di ceneri di pirite e produzione di fertilizzanti fosfatici), la società italiana di piombo e zinco, la Veneta Fertilizzanti (acido solforico, concimi perfosfati, ceneri di pirite, sale di Glauber, criolite artificiale) la Montevecchio che produceva zinco elettrolitico, gli Agnelli con produzione di vetro in lastre e coke metallurgico, i cantieri navali Breda, la SIP che produceva ferroleghie e calcio carburo, la SAVA (processo Bayer), il saponificio Angelo Vidal [131].

Infine, sono state osservate tracce di un trattamento organico, come osservato anche nei precedenti campioni di malta (fig.7.2.2.4-V).

7.2.3 La vetrina

Nelle vetrine è stata, innanzitutto, osservata la presenza di poche bolle di forma sferica (fig. 7.2.3.1 – I), formatesi in seguito alla fuoriuscita di gas durante la fase di cottura, e quella di cavilli con sviluppo perpendicolare rispetto alla superficie (fig.7.2.3.1-II), probabilmente formatisi per una differenza nei coefficienti di espansione termica di vetrina e corpo ceramico; in particolare, queste microfessurazioni si sviluppano quando è la vetrina ad avere un coefficiente maggiore rispetto a quello del corpo ceramico, che determina in fase di raffreddamento una maggiore contrazione [48]. Bolle e cavillature sono state rilevate sia per la vetrina in contatto con le malte sia per quella rivolta verso l'ambiente esterno.

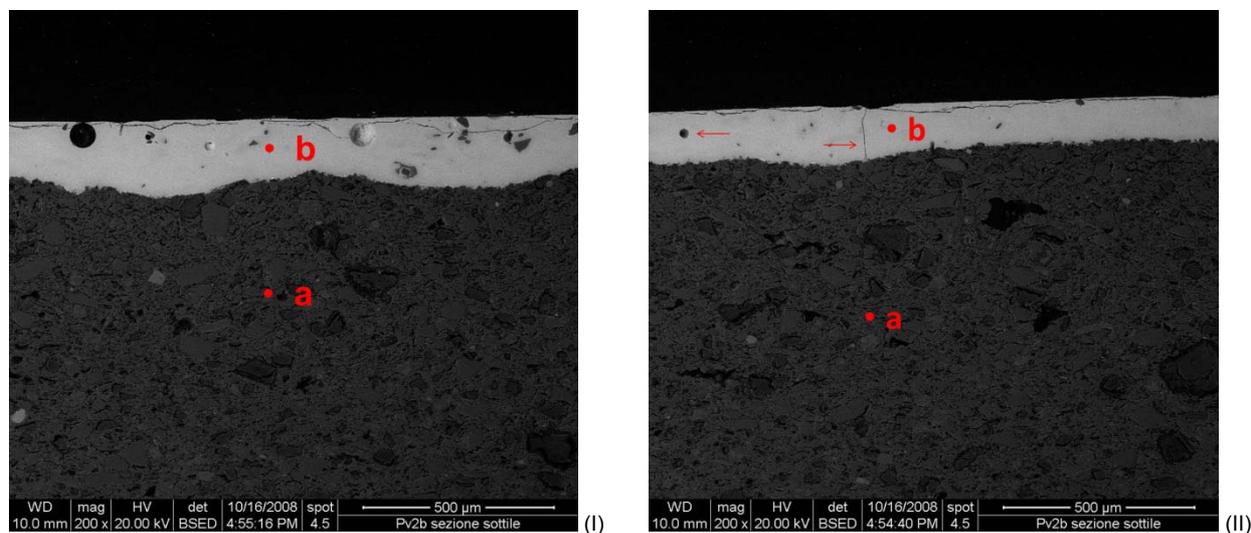


Fig. 7.2.3.1: microfotografia all'ESEM (200x), dove si notano una bolla (a) e i cavilli della vetrina (b). In entrambe le foto (• a) corrisponde al corpo ceramico e (• b) alla vetrina.

Nelle fratture delle vetrine a diretto contatto con le malte sono stati osservati cristalli di neoformazione con morfologia aciculare e dimensioni comprese tra 5 e 15 µm (fig.7.2.3.2).

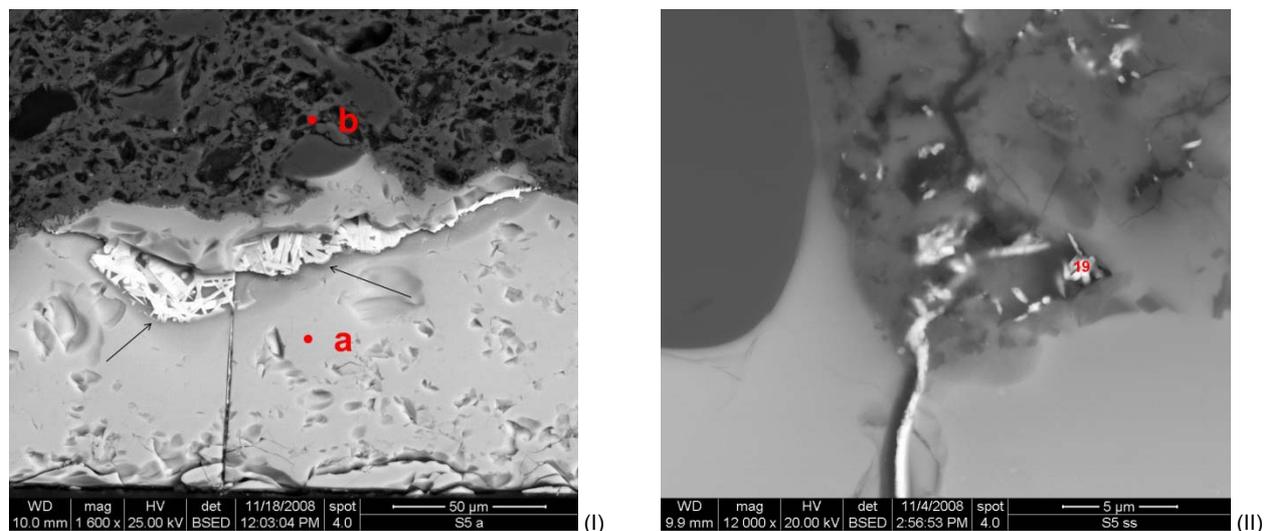


Fig.7.2.3.2: microfotografia all'ESEM (1600x) di microcristalli cresciuti nelle fratture della vetrina (a); lo strato indicato con (• a) corrisponde alla vetrina interna, mentre (• b) corrisponde al corpo ceramico.

Le analisi puntuali eseguite su alcuni di essi hanno indicato che sono costituiti da alluminio, silicio, potassio e piombo; inoltre, all'interno di questi cristalli è stato sempre identificato il vanadio (tab. 7.2.3.1).

Elem	At %								media	dev. st.
	1	2	3	4	5	6	7			
NaK	2,3	1,5	1,7	2,1	1,7	2,5	-	2,0	0,4	
MgK	2,4	2,1	2,5	3,6	2,1	-	3,0	2,6	0,6	
AlK	5,8	5,3	6,2	12,4	4,7	3,9	5,3	6,2	2,8	
SiK	41,4	42,4	45,8	44,7	37,9	49,7	51,4	44,8	4,7	
K K	5,6	5,6	6,4	11,6	2,5	2,9	7,4	6,0	3,0	
CaK	2,8	3,9	4,9	3,3	9,1	-	4,2	4,7	2,3	
V K	9,4	9,2	4,8	4,2	6,9	9,1	6,6	7,2	2,2	
FeK	-	-	-	-	-	0,9	-	0,9	-	
PbL	30,5	30,0	27,9	18,2	35,2	30,9	22,2	27,8	5,8	
Total	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	-	-	

Tab. 7.2.3.1: analisi semiquantitativa in EDS eseguita su alcuni micro cristalli di neoformazione.

Allo stato attuale della ricerca si ipotizza che la presenza di questo elemento sia associata al minerale di partenza utilizzato per la produzione della vetrina piombifera; in particolare, è riconducibile ad un minerale secondario, la vanadinite $Pb_5(VO_4)_3Cl$, che frequentemente è associata alla galena [132]. Gli altri elementi indicati in tabella, invece, sono riconducibili all'intorno chimico in cui sono inseriti. La composizione chimica di questi micro-cristalli è analoga a quella dei cristalliti presenti nei pori del corpo ceramico sovrastante e delle malte.

Da un'indagine ad elevati ingrandimenti condotta su alcune fratture è stata evidenziata la presenza al loro interno di un doppio strato (fig.7.2.3.3), i cui spessori medi sono compresi tra 0,4 e 1,3 µm per B e tra 0,3 e 1,8 µm per C. Le osservazioni morfologiche hanno evidenziato che i due strati presentano spesso punti di

distacco e/o scarsa adesione. Su questi strati sono state eseguite alcune misure puntuali in EDS con lo scopo di definirne la composizione.

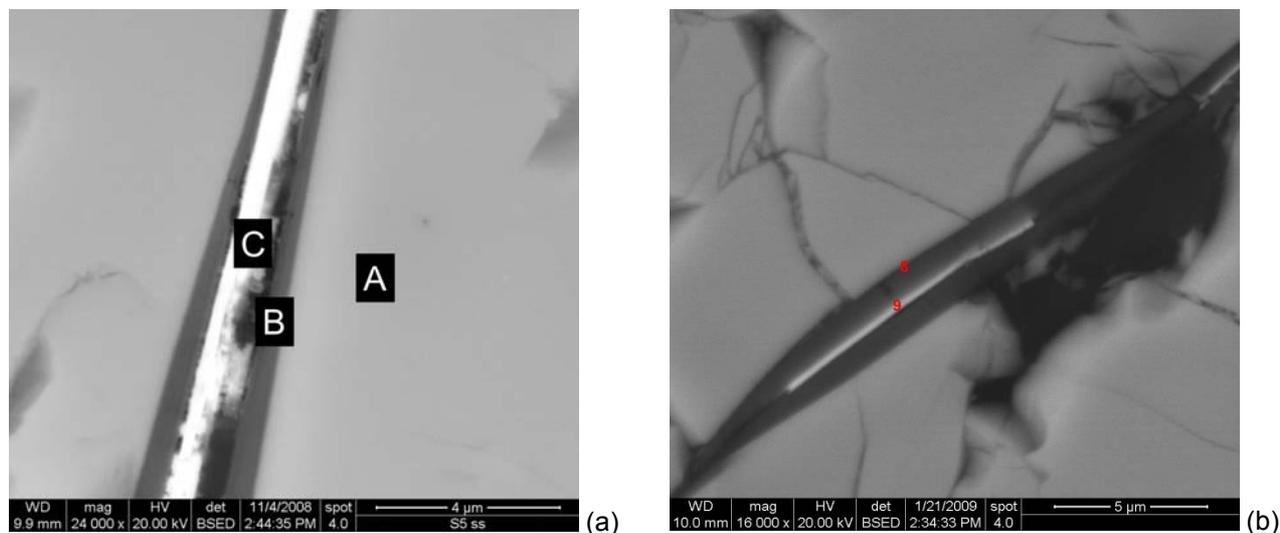


Fig.7.2.3.3: microfotografie all'ESEM (24000x e 16000x) di cavilli che presentano il doppio strato al loro interno. Nella figura di sinistra le lettere indicano dove sono state eseguite le misure in EDS.

I dati hanno evidenziato il fatto che spostandosi dalla vetrina nel punto iniziale (A) la composizione rispecchia ancora quella media della vetrina, seppur con una diminuzione pari a ~ il 2 % della concentrazione in piombo. Spostandosi, poi, in B e C la concentrazione dell'elemento aumenta di nuovo rispettivamente del ~ 6% e del 12%. Da questi dati, si può ipotizzare che si sia verificata una lisciviazione del Pb dalla vetrina verso le fratture, dove lo strato B potrebbe essere identificato come una zona di transizione, mentre lo strato C con la zona di precipitazione di un composto di neoformazione avente composizione analoga a quella riscontrata nei pori del corpo ceramico e delle malte (tab. 7.2.3.2).

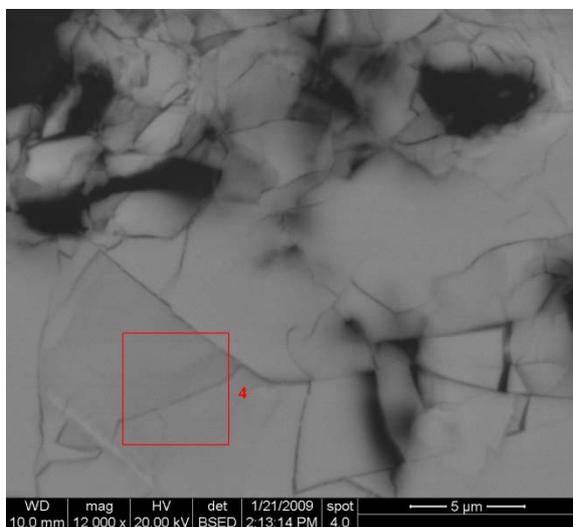
Dalle analisi eseguite il composto di neoformazione è riconducibile ad un silicato di piombo.

Elem	At %						media	dev. st.
	1	2	3	4	5			
NaK	2,3	1,5	1,7	1,7	1,7	1,8	0,3	
MgK	2,4	2,1	2,5	2,1	2,1	2,2	0,2	
AlK	5,8	5,3	6,2	4,7	4,7	5,4	0,7	
SiK	41,4	42,4	45,8	37,9	37,9	41,1	3,3	
K K	5,6	5,6	6,4	2,5	2,5	4,5	1,9	
CaK	2,8	3,9	4,9	9,1	9,1	6,0	2,9	
V K	9,4	9,2	4,8	6,9	6,9	7,4	1,9	
PbL	30,5	30,0	27,9	35,2	35,2	31,7	3,3	
Total	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	-	-	

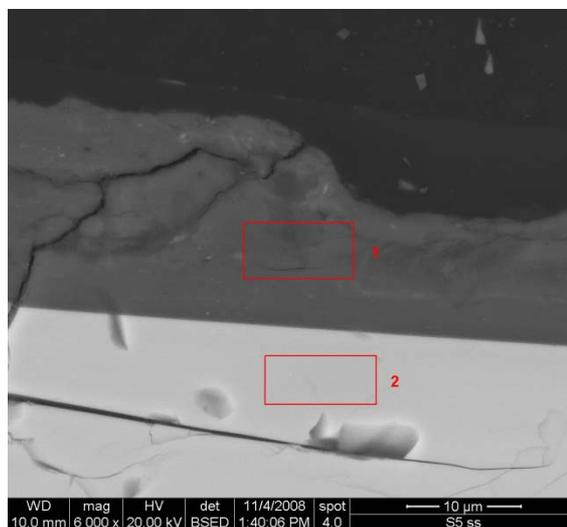
Tab. 7.2.3.2: analisi semiquantitativa in EDS eseguita su alcuni micro cristalli di neoformazione.

La vetrina esposta all'azione dell'ambiente ha manifestato un degrado di tipo diverso. In alcuni campioni è stata notata una rete di fessurazioni anche ramificate, che si concentrano in prossimità della superficie (fig.7.2.3.4-I), unitamente ad uno strato irregolare con spessori compresi tra 1 e 20 µm (fig.7.2.3.4-II). Le analisi puntuali in EDS hanno evidenziato un'elevata concentrazione di silicio con un valore medio pari a

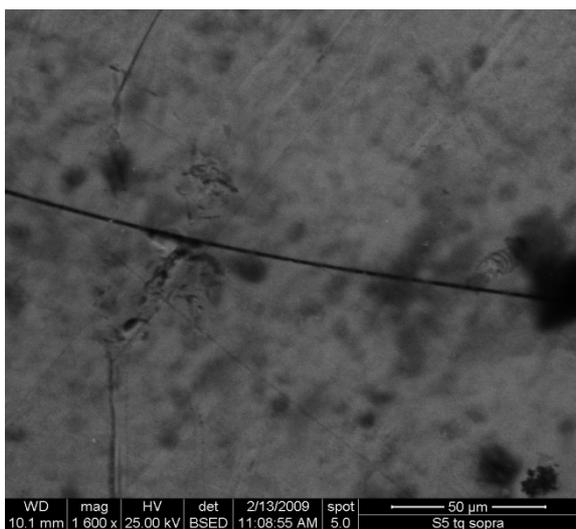
83,4 ± 3,7 (At%) rispetto a quello della vetrina intatta di composizione media pari a ~ 65 % (At%), mentre la concentrazione del piombo è pari a ~ 3 % (At%). Tale strato è identificabile con uno strato di silice idrata, e in generale, è caratterizzato da fratture che penetrano anche nella vetrina sottostante, dove sono state osservate situazioni critiche come quelle presentate in figura 7.2.3.4 I,III.



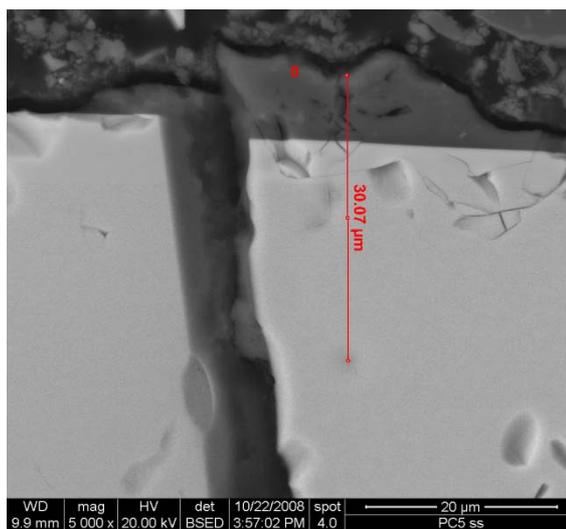
(I)



(II)



(III)



(IV)

Fig. 7.2.3.4: microfotografia all'ESEM (12000x) di una vetrina esposta all'ambiente e caratterizzata da una rete di fessurazioni (I); microfotografia all'ESEM di una vetrina esposta che al di sopra presenta uno strato di silice (II). In figura (III) è stata riportata una ripresa fotografica che consente di vedere lo sviluppo delle cavillature. In fotografia (IV) sono state trovate tracce di una stuccatura, risalente al precedente restauro, che presenta problemi di adesione, infatti si osserva dalla foto che è staccata sia rispetto al gel che alla vetrina.

Infine sia le osservazioni morfologiche sia le analisi puntuali hanno rivelato la presenza di solfato di calcio sulla superficie delle vetrine dalla caratteristica morfologia tabulare (fig.7.2.3.5-I,II); il gesso è prodotto da reazioni chimiche che avvengono in atmosfera, e che coinvolgono l'anidride solforosa emessa in aria in seguito all'ossidazione dello zolfo contenuto nel carbone e nel petrolio. Nel seguente caso, la concentrazione del calcio nelle vetrine (~ 3 %) unitamente alle evidenze fornite dall'analisi morfologica sui campioni tal quali che ha evidenziato che questi cristalli si trovano sulla superficie, permettono di ipotizzare che il solfato di calcio derivi dalla deposizione di aerosol sul materiale, una volta formatosi in aria [130].

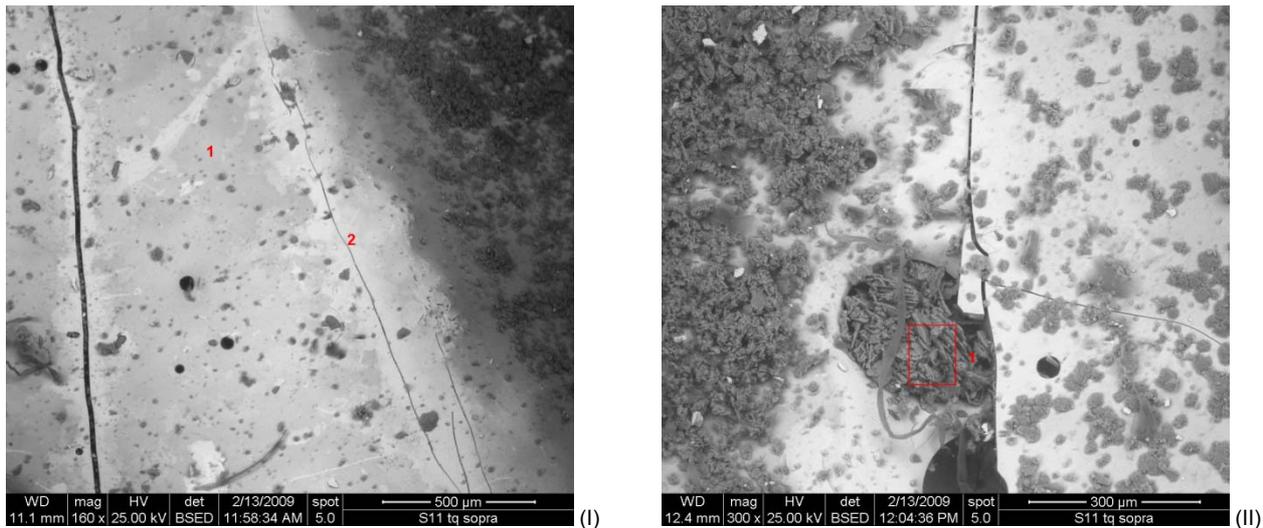
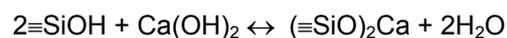


Fig.7.2.3.5: microfotografia all'ESEM (160x) di una vetrina con cavilli e fratture (I); microfotografia di un particolare della vetrina che presenta cristalli di gesso sulla sua superficie (II).

7.3 Conclusioni

Dalle indagini condotte è emerso che il degrado di tali materiali è stato determinato sia dalla tecnica esecutiva delle malte e delle piastre sia dall'interazione con l'ambiente circostante.

La presenza dei cristalliti nelle malte e nel corpo ceramico testimonia la lisciviazione del piombo dalla vetrina "interna" verso la malta, ma individuare le cause ed il momento in cui essi si sono formati è difficile. Studi sperimentali hanno evidenziato che la silice vetrosa mantenuta in contatto con una soluzione basica di idrossido di calcio subisce due reazioni che consistono in una reazione di scambio ionico tra i protoni dei gruppi silanolic e gli ioni di calcio, che vanno a riempire e a bloccare parzialmente i vuoti del reticolo della silice,

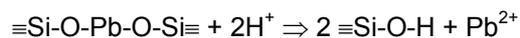


ed una reazione di idrolisi dei legami Si-O-Si grazie alla quale si formano nuovi gruppi Si-OH e $\equiv\text{SiO}^-$ nella struttura della silice. Può avvenire anche la completa dissoluzione del reticolo che porta alla formazione dell'acido silicico e di silicati, che possono precipitare formando composti insolubili [133]. Inoltre, un recente studio inerente l'interazione tra silice e idrossido di calcio all'interfaccia malta-mattone, ha evidenziato a presenza di nano-vuoti all'interno della struttura della silice, che consente la penetrazione del calcio con formazione di uno strato di silicati di calcio, i quali contribuiscono all'adesione malta – mattone [134].

Nel caso in esame costituito dal sistema malta – vetrina piombifera, si ipotizza che la formazione dei microcristalli contenenti piombo sia il risultato di reazioni simultanee di idrolisi del reticolo della silice vetrosa e di scambio ionico, promosse dall'ambiente basico creato dall'idrossido di calcio contenuto nel legante cementizio ancora fresco, l'acqua nell'impasto permette che la reazione avvenga in soluzione; tali reazioni, pertanto, si sarebbero verificate in una fase immediatamente successiva alla messa in opera delle piastrelle. La dissoluzione del reticolo ha reso i componenti del vetro, tra cui il Pb^{2+} , liberi di muoversi [135]. Pertanto, allo stato attuale della ricerca, si può giustificare la loro formazione assumendo che il Pb^{2+} , libero di

diffondere dalla vetrina, abbia reagito con l'ambiente basico formando silicati di piombo in analogia con quanto trovato per il degrado di vetri contenenti metalli alcalino – terrosi.

Per quanto riguarda la vetrina esposta all'ambiente, è stata osservata la formazione dello strato di gel, derivante dall'interazione tra le ceramiche e le malte in contatto con l'ambiente acido. Studi sperimentali sono stati condotti con lo scopo di studiare il comportamento di vetri piombo silicatici, a media (~45% in peso) ed elevata (~66% in peso) concentrazione di piombo, in soluzioni di acido nitrico a pH = 2, e hanno dimostrato che è proprio l'esposizione ad ambiente acido che determina la formazione di questo strato di silice idrata, che tra l'altro svolge un'azione stabilizzante rispetto alla lisciviazione [87]. Lo strato di silice idrata è responsabile delle iridescenze di colore violetto della vetrina, e si forma grazie alla seguente reazione di scambio ionico,



Le condizioni di acidità possono essere state determinate dai composti acidi presenti nell'aerosol atmosferico che entrano in contatto con la superficie grazie alla pioggia e a fenomeni di condensa, e agli acidi organici ed inorganici, prodotti di metabolismo di microrganismi, batteri, alghe procariotiche ed eucariotiche e funghi, effettivamente presenti sui manufatti [136].

Nella presente tesi è stato affrontato uno studio riguardante piastrelle ceramiche invetriate utilizzate in architetture del Novecento. Lo scopo della ricerca consisteva soprattutto nel caratterizzare le cause del degrado di questi materiali utilizzati come elementi decorativi delle facciate e, dunque, esposti all'azione dell'ambiente, e nel valutare una serie di film protettivi utilizzabili per il loro restauro. Questo lavoro è stato affrontato considerando il caso di studio del Grande Albergo Ausonia & Hungaria, un edificio in stile Liberty al Lido di Venezia, risalente al primo decennio del Novecento. La peculiarità dell'opera risiede nell'imponente facciata decorata con piastrelle invetriate policrome e in basso-rilievo che la ricoprono per intero, creando una decorazione continua su una superficie di 700 m². Autore di questa opera è stato Luigi Fabris, noto pittore scultore e ceramista bassanese (Bassano del Grappa, 1883-1952).

Le indagini fisico-chimiche condotte su alcuni micro campioni prelevati dall'opera hanno fornito diverse informazioni riguardanti la tipologia ceramica delle piastrelle, i materiali originali utilizzati per la loro produzione e la tecnologia produttiva, unitamente quelle inerenti il tipo di malte usate per la loro posa.

In particolare, dai risultati ottenuti è stato possibile classificare le ceramiche dell'hotel Hungaria come terraglie tenere rivestite con una vernice piombifera ad elevato contenuto in piombo e prodotte partendo da un'argilla bianca proveniente dalla Valle del Tretto (Vicenza). Tutte le piastrelle sono state prodotte con un processo di bi-cottura come evidenziato dalle fasi di neo-formazione presenti nel corpo ceramico (ghelenite e diopside), dalle inclusioni della vetrina e dallo sviluppo dell'interfaccia vetrina-corpo ceramico; in particolare, lo studio di quest'ultima, che risulta costituita da micro-cristalli di neo-formazione corrispondenti a feldspato piombo-potassico, è stato fondamentale nella comprensione del processo tecnologico. La prima cottura è stata eseguita ad una temperatura inferiore a 1000 °C, cui è seguita l'applicazione degli strati pittorici secondo la tecnica di decorazione a gran fuoco in base alla quale i pigmenti sono stati stesi sul biscotto e, una volta applicata la sospensione invetriante, sono stati cotti alla temperatura del rivestimento (700-750 °C). Dallo studio dei materiali è emerso un ulteriore aspetto riguardante i campioni policromi che presentavano varie stesure pittoriche eseguite con lo scopo di creare chiaro-scuro e velature, le quali risultano essere state applicate in terza cottura con la tecnica nota come decorazione a piccolo fuoco. Per quanto concerne le malte, invece, sono state confezionate con un legante cementizio ed una sabbia locale proveniente dal fiume Brenta.

La definizione del tipo di materiale è stato il punto di partenza per lo studio successivo del degrado di questi materiali, avvenuto nell'arco temporale di cento anni. I risultati hanno evidenziato l'esistenza di un degrado per tecnica esecutiva e di uno per interazione con l'ambiente. Sicuramente, tra questi i più interessanti riguardano il degrado della vetrina piombifera. La crescita di cristalli di neo-formazione è stata osservata sia sulle malte che sulle vetrine in contatto diretto con queste; le analisi eseguite hanno permesso di ipotizzare che corrispondono a silicati contenenti piombo e vanadio, la cui formazione è avvenuta in seguito a reazioni simultanee di idrolisi del reticolo della silice vetrosa e di scambio ionico, promosse dall'ambiente basico creato dall'idrossido di calcio contenuto nel legante cementizio ancora fresco. A questo, si è poi aggiunto un degrado dei materiali per interazione con l'ambiente acido circostante, che ha determinato la formazione sulle vetrine di uno strato di gel di silice idrato, responsabile della loro iridescenza superficiale; le condizioni

di acidità possono essere state determinate dalla presenza di composti acidi nell'aerosol atmosferico e da quella di microrganismi, che attraverso il loro metabolismo producono acidi organici ed inorganici.

Infine, all'interno di un progetto di conservazione dell'hotel e della sua facciata, è stato proposto dal Dipartimento di Scienze Chimiche dell'Università di Padova uno studio dell'invecchiamento in ambiente marino di alcuni polimeri utilizzati come idrorepellenti nel restauro delle ceramiche. Tale studio consisteva nel valutare la ritrattabilità delle superfici ceramiche, già oggetto di un precedente restauro, al fine di aumentare l'idrorepellenza del substrato. A questo scopo sono state valutate le proprietà idrorepellenti del polimero acrilico Paraloid B72, del fenilmetilsilossano Rhodorsil RC90, applicato in miscela con l'acrilico Paraloid B72, e della silice preparata con processo sol-gel, e la loro evoluzione nel tempo per effetto dell'ambiente circostante. I risultati hanno evidenziato che il trattamento applicato nel restauro del 1999 è risultato difficile da rimuovere, aspetto che si ipotizza essere associato ad una riduzione della solubilità per effetto di fenomeni di reticolazione indotti da processi foto-ossidativi. Per quanto riguarda la sperimentazione dei protettivi applicabili nel successivo restauro, le prove di bagnabilità superficiale hanno evidenziato che Paraloid B72 e miscela acril-siliconica comportano un aumento dell'idrofobicità della superficie coerentemente con la loro struttura chimica, mentre il trattamento con la silice non influenza tale parametro. Inoltre, i risultati ottenuti in seguito ad un'esposizione triennale all'invecchiamento naturale, hanno evidenziato un degrado dei polimeri, che nel caso del Paraloid B72, applicato sia da solo sia come miscela acril-siliconica, è indotto da processi foto-ossidativi; mentre, per quanto riguarda l'alchilsilossano della miscela acril-siliconica e la silice, le principali modifiche molecolari sono state determinate dall'interazione con l'umidità che ha porta ad un processo di idrolisi con formazione di struttura "cross-linked".

Lo sviluppo futuro della ricerca, determinato da questi risultati, riguarderà un approfondimento del degrado delle piastrelle invetriate con lo scopo di definire il meccanismo di reazione tra vetrina e malta che ha portato alla crescita dei cristalli a base di silicio, piombo e vanadio; inoltre, sarà studiato ulteriormente il degrado dei polimeri analizzando i campioni esposti ad invecchiamento naturale per un tempo superiore a tre anni, in modo tale da poter programmare ulteriori interventi conservativi da eseguire sulla facciata dell'hotel Hungaria.

Bibliografia

- [1] Grossi, F., Funzioni della ceramica in architettura, in ATTI XII Convegno Internazionale della Ceramica, Albisola (31-3 giugno 1979) 21 - 23.
- [2] Fiocco, C., Gherardi, G., Morganti, M., G., Vitali, M., Storia dell'arte ceramica, Zanichelli, Bologna (1986) 6 - 8.
- [3] Fiocco, C., Gherardi, G., Morganti, M., G., Vitali, M., Storia dell'arte ceramica, Zanichelli, Bologna (1986) 50 - 74.
- [4] Fiocco, C., Gherardi, G., Morganti, M., G., Vitali, M., Storia dell'arte ceramica, Zanichelli, Bologna (1986) 179 - 186.
- [5] Fiocco, C., Gherardi, G., Morganti, M., G., Vitali, M., Storia dell'arte ceramica, Zanichelli, Bologna (1986) 297 - 318.
- [6] Bianco, D., Mannini, L., Mazzanti, A., La grande storia dell'arte - L'Ottocento seconda parte, Il Sole 24 ORE E-DUCATION.IT.
- [7] Berti, G., Tongiorgi, L., I bacini ceramici medievali delle chiese di Pisa, Quaderni di Cultura del Materiale 3, "L'ERMA" di Bretschneider, Roma (1981).
- [8] Castelfranchi Vegas, L., Piglione, C., Tasso, F., Arti minori, Enciclopedia Tematica Aperta, Jaka Book Milano (2000).
- [9] Peroni, A., Osservazioni sul rivestimento nell'architettura del Medioevo: paramento, intonaco, affresco e ceramica, in ATTI XII Convegno Internazionale della Ceramica, Albisola (31-3 giugno 1979) 7 - 19.
- [10] Berti, G., Tongiorgi, L., Aspetti della decorazione con ceramiche invetriate nell'architettura bizantina, in ATTI XII Convegno Internazionale della Ceramica, Albisola (31-3 giugno 1979) 25 - 36.
- [11] Siviero, G. B., I bacini di S. Antonio in Polesine, in ATTI XII Convegno Internazionale della Ceramica, Albisola (31-3 giugno 1979) 53 - 56.
- [12] D'Angelo, F., La ceramica decorata della Sicilia araba (X ? - prima metà XI secolo), in ATTI XII Convegno Internazionale della Ceramica, Albisola (31-3 giugno 1979) 83 - 88.
- [13] Varaldo, C., Catini medievali nell'architettura religiosa sassarese, in ATTI XII Convegno Internazionale della Ceramica, Albisola (31-3 giugno 1979) 57 - 66.
- [14] Petrucci, F., Luca della Robbia e la sua bottega, Il Sole 24 ORE E-DUCATION.IT, Firenze (2008) 122 - 123.
- [15] Petrucci, F., Luca della Robbia e la sua bottega, Il Sole 24 ORE E-DUCATION.IT, Firenze (2008) 124 - 131.
- [16] Petrucci, F., Luca della Robbia e la sua bottega, Il Sole 24 ORE E-DUCATION.IT, Firenze, 2008, 140 - 149.
- [17] Petrucci, F., Luca della Robbia e la sua bottega, Il Sole 24 ORE E-DUCATION.IT, Firenze (2008) 162 - 173.
- [18] Petrucci, F., Luca della Robbia e la sua bottega, Il Sole 24 ORE E-DUCATION.IT, Firenze (2008) 62 - 66.

- [19] Petrucci, F., Luca della Robbia e la sua bottega, *Il Sole 24 ORE E-DUCATION.IT*, Firenze (2008) 66 - 70.
- [20] Petrucci, F., Luca della Robbia e la sua bottega, *Il Sole 24 ORE E-DUCATION.IT*, Firenze (2008) 280 - 281.
- [21] Dell'Aquila, C., Favia, C., Primo inventario delle cupole maiolicate in Puglia, in *ATTI XII Convegno Internazionale della Ceramica*, Albisola (31-3 giugno 1979) 37 - 52.
- [22] Grossi, F., Rivestimenti sulle cuspidi di campanili, in *ATTI XX Convegno Internazionale della Ceramica*, Albisola (29-31 maggio 1987) 141 - 142.
- [23] Ravanelli Guidotti, C., Il pavimento della cappella Vaselli in San Petronio a Bologna: bilancio del suo studio complessivo, in *ATTI XXI Convegno Internazionale della Ceramica*, Albisola (27-29 maggio 1988) 245 - 254.
- [24] Forlani, C., I pavimenti ceramici rinascimentali commissionati da Isabella d'Este: storia di una dispersione, in *ATTI XXI Convegno Internazionale della Ceramica*, Albisola (27-29 maggio 1988) 223 - 232.
- [25] Valeri Moore, A., Aspetto storico - artistici del pavimento Robbiano di Sant'Agostino a San Gimignano, *ATTI XXI Convegno Internazionale della Ceramica*, Albisola (27-29 maggio 1988) 303 - 310.
- [26] Siviero, G., La cappella Lando nella chiesa di San Sebastiano a Venezia, in *ATTI XX Convegno Internazionale della Ceramica*, Albisola (29-31 maggio 1987) 37 - 41.
- [27] Forlani, C., Piastrelle rinascimentali ferraresi, in *ATTI XX Convegno Internazionale della Ceramica*, Albisola (29-31 maggio 1987) 19 - 28.
- [28] Cirioni, F., Due pavimenti maiolicati in Viterbo: cappella Mazzatosta e tempietto di Santa Maria della Peste, *ATTI XX Convegno Internazionale della Ceramica*, Albisola (29-31 maggio 1987) 71 - 76.
- [29] Alinari, A., Tarsie ceramiche in pavimenti fiorentini del '500, *ATTI XX Convegno Internazionale della Ceramica*, Albisola 27 - 29 maggio 1987, 233 - 243.
- [30] Alinari, A., Un pavimento maiolicato nella Stanza della Stufa di Palazzo Pitti, in *ATTI XX Convegno Internazionale della Ceramica*, Albisola (27-29 maggio 1987) 105 - 115.
- [31] Gattuso, C., Menozzi, L., Ceramic facings in the architecture of some southern italian centers, in *FOURTH EURO - CERAMICS*, vol. 14, *The Cultural Ceramic Heritage*, 3rd EUROPEAN MEETING ON ANCIENT CERAMICS; *Archeometric and Archeological Studies*, ed. B. Fabbri (1995) 393 - 402.
- [32] Lavagna, R., Varaldo, C., Rivestimenti parietali e pavimentali dagli scavi del Priamàr a Savona, in *ATTI XX Convegno Internazionale della Ceramica*, Albisola (27-29 maggio 1987) 89 - 98.
- [33] Ragona, A., Galee genovesi nelle mattonelle maiolicate saccensi del secolo XVI e la cappella dei mercanti genovesi a Sciacca, in *ATTI XX Convegno Internazionale della Ceramica*, Albisola (27-29 maggio 1987) 9 - 17.
- [34] Ravaglioli, A., Krajewski, A., Degradation and preservation of the majolicas of Santa Chiara Cloister in Naples: an up-to dating of the interventions, in *FOURTH EURO - CERAMICS*, vol. 14, *The Cultural Ceramic Heritage*, 3rd EUROPEAN MEETING ON ANCIENT CERAMICS; *Archeometric and Archeological Studies*, ed. B. Fabbri (1995) 403 - 410.
- [35] Soave, D., San Daniele in Monte: pavimento in cotto veneziano e caminetti con piastrelle. La produzione di Nove: mattoni, mattoni dipinti a mano, mattoni maiolicati, in *ATTI XX Convegno Internazionale della Ceramica* (Albisola 27 - 29 maggio 1987) 43 - 58.

- [36] Vinca Masini, L., Art Nouveau, DOSSIER ART N.31, Giunti Gruppo Editoriale Firenze (1989).
- [37] Fontana, M. V., Le mattonelle neo - islamiche: il problema dell'imitazione ottocentesca degli ornati islamici. Il Neo - ottomano, in ATTI XXI Convegno Internazionale della Ceramica, Albisola (27-29 maggio 1988) 311 - 322.
- [38] Romanello, P., Il trionfo del Liberty, in ATTI XX Convegno Internazionale della Ceramica, (Albisola 27-29 maggio 1987) 129 - 132.
- [39] Gardelli, G., La ceramica futurista come arredo urbani: Leonardo castellani e gli anni di Cesena, in ATTI XX Convegno Internazionale della Ceramica, Albisola (27-29 maggio 1987) 133 - 139.
- [40] Spagnol, C., Galileo Chini, Marsilio, Venezia (2006) 24 - 26.
- [41] Peron, P., La Belle Èpoque nella memoria dell'hotel Hungaria, in Tra tardo Eclettico e Liberty: architettura, decorazione e arredo nel territorio lagunare, itinerari storico artistici, Ministero per i Beni e le Attività Culturali Soprintendenza di Venezia per i Beni Architettonici e per il paesaggio, IV Settimana per la Cultura (15 - 21 aprile 2002) 5 - 7.
- [42] Castelfranchi Vegas, L., Piglione, C., Tasso, F., Arti minori, Enciclopedia Tematica Aperta, Jaka Book Milano (2000) 354 - 356.
- [43] Pollionato, M. M., La ceramica del '900 a Bassano e Nove: dalle manifatture alle fabbriche, La ceramica a Bassano e Nove dal XIII al XXI secolo, Regione del Veneto Comune di Bassano del Grappa Comune di Nove (2005) 47 - 68.
- [44] Fiocco, C., Gherardi, G., Morganti, M., G., Vitali, M., Storia dell'arte ceramica, Zanichelli Bologna (1986) 290 - 296.
- [45] Cuomo di Caprio, N., La ceramica in archeologia 2: antiche tecniche di lavorazione e moderni metodi di indagine, L'ERMA di BERTSCHNEIDER Roma (2007) 415 - 416.
- [46] Le vite de' più eccellenti architetti, pittori, et scultori italiani, da Cimabue insino a' tempi nostri: nell'edizione per i tipi di Lorenzo Torrentino, Firenze, 1550 / Giorgio Vasari; a cura di Luciano Bellosi e Aldo Rossi, presentazione di Giovanni Previtali, G. Einaudi, Torino (1986).
- [47] Vendrell-Saz, M., Cerámica decorada en la arquitectura, in El estudio y la conservación de la ceramica decorada en arquitectura - un compendio de colaboraciones, Roma Enero 2001 - Junio 2002, ICCROM Roma (2003) 10 - 14.
- [48] Tite, M.S., Freestone, I., Mason, R., Molera, J., Vendrell-Saz, M., Wood, N., Lead glaze in antiquity - methods of production and reasons for use, in Archeometry 40 [2] (1998) 241 - 260.
- [49] Calicchia, P., Mimoso, J. M., Investigation on the presence of detachment of glazed ceramic tile panels by means of non-destructive acoustic mapping, <ftp://ftp.sic.rm.cnr.it/>.
- [50] UNI 10739:1998 "Beni culturali - Tecnologia ceramica - Termini e definizioni".
- [51] UNI 11182:2006 "Beni culturali - Materiali lapidei naturali ed artificiali - Descrizione della forma di alterazione - "Termini e definizioni".
- [52] Russo, U., Nodari, L., Le ceramiche, Chimica per l'arte, Zanichelli Bologna 2007, 217 - 278.
- [53] Torraca, G., Porous building materials - materials science for Architectural conservation, ICCROM, Roma (1981).
- [54] Borrelli, E., Porosity, in Conservation of architectural heritage, historic structures and materials, ICCROM Roma (1999) 3-20.

- [55] Borrelli, E., Salts, in Conservation of architectural heritage, historic structures and materials, ICCROM Roma (1999) 3-23.
- [56] Arnold A. Rising damp and saline minerals, in Fourth International Congress on Deterioration and Conservation of Stone Objects, ed. K.L. Gauri and J. A. Gwinn Louisville (1982) 11 - 28.
- [57] Fassina, V. Teoria e tecniche del restauro di manufatti, dispense del Corso di Laurea in Conservazione dei Beni Culturali, Facoltà di Lettere e Filosofia Cà Foscari Venezia (1998-1999).
- [58] Fabbri, B., La caratterizzazione dei materiali nel restauro della ceramica invetriata in contesto architettonico, in El estudio y la conservación de la ceramica decorada en arquitectura - un compendio de colaboraciones, Roma Enero 2001 - Junio 2002, ICCROM Roma (2003) 15 - 21.
- [59] Matteini, M., The surface of exposed works: interfacing with the environment and the worksites, whether proper or improper of restoration, in Conservation of architectural surfaces: stone and wall covering, Venice Palazzo Labia 12-13-14 March 1992, Il Cardo editore, Venezia (1993) 9 - 16.
- [60] Amoroso, G.G., Fassina, V., Stone decay and conservation - Atmospheric pollution, cleaning, protection, ELSEVIER Amsterdam (1983).
- [61] Alessandrini, G., Bocci, A. M., Colombo, C., Negrotti, R., Ercolani, G., Fabbri, B., Ponticelli, F., Composition and degradation of bricks and ornamental terracotta of Cà Granda in Milan. Part. 1: the 17th century facing, in FOURTH EURO CERAMICS - vol. 14 - THE CULTURAL CERAMIC HERITAGE; 3RD EUROPEAN MEETING ON ANCIENT CERAMICS Archaeometric and Archeological Studies, gruppo editorial Faenza editrice S.p.A. (1995) 339 - 350.
- [62] Alessandrini, G., Bocci, A., Ercolani, G., Fabbri, B., Decorative friezes in the Portinari chapel of St. Eustorgio's church in Milan: composition and conservation of terracotta, in FOURTH EURO CERAMICS - vol. 14 - THE CULTURAL CERAMIC HERITAGE; 3RD EUROPEAN MEETING ON ANCIENT CERAMICS Archaeometric and Archeological Studies, gruppo editorial Faenza editrice S.p.A. (1995) 351 - 362.
- [63] Fassina, V., Gambirasi, A., Donà, V., Basilica di Sant'Antonio, chiostro del noviziato: indagini preliminari al restauro sui monumenti a Francesco Robortello e Giovanni Calfurnio, in I monumenti funerari nei chiostrì della basilica antoniana in Padova - Indagini e ricerche per la conservazione, il prato casa editrice Padova (2009).
- [64] De Nicolò Salmazo, A., Spiazzi, A. M., Toniolo, D., Andrea Mantegna e i maestri della cappella Ovetari: la ricomposizione virtuale e il restauro, Skira Milano (2006).
- [65] Lazzarini, L., Laurenzi Tabasso, M., Il restauro della pietra, CEDAM Padova (1986).
- [66] Ravaglioli, A., Krajewki, A., Degradation and preservation of the majolicas of Santa Chiara cloister in Naples: un up to dating of the intervention, in FOURTH EURO CERAMICS - vol. 14 - THE CULTURAL CERAMIC HERITAGE; 3RD EUROPEAN MEETING ON ANCIENT CERAMICS Archaeometric and Archeological Studies, gruppo editorial Faenza editrice S.p.A. (1995) 403 - 409.
- [67] Sholtze, H., Glass Nature, Structure and Properties, Springer - Verlag New York (1991) 328 - 329.
- [68] Sholtze, H., Glass Nature, Structure and Properties, Springer - Verlag New York (1991) 339 - 342.
- [69] Sholtze, H., Glass Nature, Structure and Properties, Springer - Verlag New York (1991) 334 - 335.
- [70] Sholtze, H., Glass Nature, Structure and Properties, Springer - Verlag New York (1991) 329 - 333.

- [71] Farinha Antunes, J. L., Sousa Tavares, D., The removal and replacing of architectural glazed tiles - azulejos, in *El estudio y la conservación de la ceramica decorada en arquitectura - un compendio de colaboraciones*, Roma Enero 2001 - Junio 2002, ICCROM Roma (2003) 22 - 27.
- [72] Guderzo, M., LUIGI FABRIS, 1883/1952. *Plasmare l'Armonia. Sculture, Dipinti, Porcellane*. Bassano (2006).
- [73] Archivio Storico Municipale di Venezia, Progetti, 1905 - 9, X/2/8; 1911, X/2/8; 1914, X/2/8.
- [74] Rossani, A., *Un secolo di vita del Grande Albergo Ausonia & Hungaria, Se i muri potessero parlare*, Casa editrice I LIBRI DI DAMOLI, Arbizzano di Negrar Verona (2008) 99 - 158.
- [75] Gambier, M., *Da Hungaria a Ausonia... e ritorno*, Lido di Oggi Lido di Allora 16 (2000) 119-125.
- [76] Balzani, R., De Bernardi, A., *Storia del mondo contemporaneo*, Bruno Mondadori, Milano (2003).
- [77] Runfola, P., Mucha, DOSSIER ART N. 106, Giunti Gruppo Editoriale, Firenze (1995).
- [78] Brandi, C., Brandi, C., *Teoria del restauro*, Piccola Biblioteca Einaudi, Torino (2000).
- [79] Gazzi, P., Zuffa, G.G., Gandolfi, G., Paganelli, L., *Provenienza e dispersione litoranea delle sabbie delle spiagge adriatiche fra le foci dell'isonzo e del Foglia: inquadramento regionale*, *Memorie della Società Geologica Italiana* 12 (1973) 1-37.
- [80] Ashurst, J., Dimes, F. G., *Conservation of building and decorative stone*, Butterworth-Heinemann Oxford (1990) 167 - 169.
- [81] Camuffo, D., *Microclimate for cultural heritage*, Elsevier Science B. V., Amsterdam (1998) 9 - 15.
- [82] Camuffo, D., *Microclimate for cultural heritage*, Elsevier Science B. V., Amsterdam (1998) 58 - 67.
- [83] Camuffo, D., *Microclimate for cultural heritage*, Elsevier Science B. V., Amsterdam (1998) 122 - 127.
- [84] Amoroso, G.G., Fassina, V., *Stone decay and conservation - Atmospheric pollution, cleaning, protection*, ELSEVIER Amsterdam (1983).
- [85] Camuffo, D., *Microclimate for cultural heritage*, Elsevier Science B. V., Amsterdam, 1998, 161 - 193.
- [86] NorMaL 3/80, *Materiali lapidei: campionamento*, CNR - ICR Roma (1980).
- [87] Milanese, L., *Historical glasses: alteration phenomena and protection*, Ph.D. thesis, Università degli Studi di Padova, Facoltà di Scienze Matematiche Fisiche e Naturali, Dipartimento di Scienze Chimiche, ciclo XVII.
- [88] Dal Bianco, b., Bertoncetto, R., *Sol-gel coatings for the protection of cultural heritage glass*, *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B: Interaction with Materials and Atoms* 266 [10] (2008) 2358-2362.
- [89] ISO 15989:2004 (corr. 2007) *Plastics - Film and sheeting - Measurements of water contact angle of corona treated films*.
- [90] UNI EN 15202:2010 *Conservazione dei beni culturali - Metodi di prova - Determinazione dell'angolo di contatto statico*.
- [91] Lega, A. M., Mazzotti, V., Fabbri, B., Pinna, D., *Progetto di conservazione programmata di ceramiche faentine del novecento esposte all'aperto nel centro storico di Faenza*, in *Architettura e Materiali del Novecento: conservazione, restauro, manutenzione* - Bressanone (2004) 503 - 512.
- [92] Diamond, S., *The microstructure of cement paste and concrete - a visual primer*, *Cement and Concrete Composite* 26 (2004) 919-933.

- [93] Scrivener, K.L., Backscattered electron imaging of cementitious microstructures: understanding and quantification, *Cement and Concrete Composite* 26 (2004) 935-945.
- [94] Stutzman, P., Scanning electron microscopy imaging of hydraulic cement microstructure, *Cement and Concrete Composite* 26 (2004) 957-966
- [95] Diamond, S., Kjellsen, K.O., Resolution of fine fibrous C-S-H in backscatter SEM examination, *Cement and Concrete Composite* 28 (2006) 130-132.
- [96] Farmer, V. C., *The infrared spectra of minerals*, mineralogical Society London (1974).
- [97] Lin-Vien, D., Colthup, N. B., Fateley, W. G., Grasselli, J. G., *The handbook of infrared and Raman characteristic frequencies of organic molecules*, Academic Press Boston (1991).
- [98] Derrik, R., *Infrared spectroscopy in conservation science*, The Getty Conservation Institute Los Angeles (1999).
- [99] Castelfranchi Vegas, L., Piglione, C., Tasso, F., *Arti minori*, Enciclopedia Tematica Aperta, Jaka Book Milano (2000) 354 - 356.
- [100] Gonzáles - Garcia, F., Romero - Acosta, V., García - Ramos, G., Gonzáles, M., firing transformation of mixtures of clays containing illite, kaolinite and calcium carbonate used by ornamental tile industries, *Applied Clay Science* 5 (1990) 361 - 375.
- [101] Cultrone, G., Rodriguez - Navarro, C., Sebastian, E., Cazalla, O., De La Torre, M., J., Carbonate and silicate phase reactions during ceramic firing, *Eur. J. Mineral* 13 (2001) 621 - 634.
- [102] Tarvornpanich, T., Souza, G. P., Lee, W. E., Microstructural evolution in clay-based ceramic I: single components and binary mixtures of clay, flux, and quartz filler, *J. Am. Ceram. Soc.* 91 [7] (2008) 2264 - 2271.
- [103] Tarvornpanich, T., Souza, G. P., Lee, W. E., Microstructural evolution in clay-based ceramic II: ternary and quaternary mixtures of clay, flux, and quartz filler, *J. Am. Ceram. Soc.* 91 [7] (2008) 2272 - 2280.
- [104] B. Messiga, Reaction pathway in conventional ceramics, in: *Engineering Mineralogy of Ceramic Materials*, Proceedings of the International School Earth and Planetary Sciences, Siena (giugno 2001).
- [105] M. Dondi, P. Frizzo, A. Scaramuzza, Le "argille bianche" del Tretto e della Val Leogra (Vicenza): giacimenti, composizioni, proprietà tecnologiche ed impieghi industriali, in: *Atti della Giornata di Studio L'argento e le "terre bianche" del Tretto e della Val Leogra*, Schio, 15 Aprile 2000 (2003) 125-143.
- [106] G. L. Fontana, R. Vergani, Dall'argento al caolino: l'industria mineraria vicentina dal XV al XX secolo, in: *Atti della Giornata di Studio L'argento e le "terre bianche" del Tretto e della Val Leogra*, Schio, 15 Aprile 2000 (2003) 77-93.
- [107] Eastaugh, N., Walsh, V., *Pigment compendium - Optical microscopy of historic pigments*, ELSEVIER Oxford (2004) 160 - 161.
- [108] Eastaugh, N., Walsh, V., *Pigment compendium - Optical microscopy of historic pigments*, ELSEVIER Oxford (2004) 182 - 183.
- [109] Eastaugh, N., Walsh, V., Chaplin, T., Siddal, R., *Pigment compendium - A dictionary and optical microscopy of historical pigments*, ELSEVIER Oxford (2008) 370.
- [110] Eastaugh, N., Walsh, V., *Pigment compendium - Optical microscopy of historic pigments*, ELSEVIER Oxford (2004) 164 - 165.
- [111] Eastaugh, N., Walsh, V., *Pigment compendium - Optical microscopy of historic pigments*, ELSEVIER Oxford (2004) 38 - 39.

- [112] Eastaugh, N., Walsh, V., Pigment compendium - Optical microscopy of historic pigments, ELSEVIER Oxford (2004) 106 - 107.
- [113] Eastaugh, N., Walsh, V., Pigment compendium - Optical microscopy of historic pigments, ELSEVIER Oxford (2004) 146 - 147.
- [114] Eastaugh, N., Walsh, V., Pigment compendium - Optical microscopy of historic pigments, ELSEVIER Oxford (2004) 34 - 35.
- [115] Eastaugh, N., Walsh, V., Chaplin, T., Siddal, R., Pigment compendium - A dictionary and optical microscopy of historical pigments, ELSEVIER Oxford (2008) 84.
- [116] Cuomo di Caprio, N., La ceramica in archeologia 2: antiche tecniche di lavorazione e moderni metodi di indagine, L'ERMA di BERTSCHNEIDER Roma (2007) 414.
- [117] Cuomo di Caprio, N., La ceramica in archeologia 2: antiche tecniche di lavorazione e moderni metodi di indagine, L'ERMA di BERTSCHNEIDER Roma (2007) 415.
- [118] Castelfranchi Vegas, L., Piglione, C., Tasso, F., Arti minori, Enciclopedia Tematica Aperta, Jaka Book Milano (2000) 184 - 186.
- [119] J. Molera, T. Pradell, N. Salvado, M., Vendrell-Saz, Interaction between clay bodies and lead glaze, Journal of America Society 84 (2001) 1120-1128.
- [120] Pough, F. H., Peterson, R. T., PETERSON FIELD GUIDES Rocks and Minerals, HOUGHTON MIFFLIN COMPANY Boston e New York (1995) 252 - 253.
- [121] J. Molera, T. Pradell, S. Martinez-Manent, M. Vendrell-Saz, The growth of sanidine crystals in the lead of glazes of Hispano-Moresque pottery, Applied Clay Science 7 (1993) 483-491.
- [122] J. Molera, T. Pradell, N. Salvado, M., Labrador, A., Synchrotron radiation micro-XRD in the study of glaze technology, Appl. Phys. A 99 (2010) 407 - 417.
- [123] Shannon, R.D., Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, Acta Crystallographica 32 (1976) 751-767.
- [124] Durbin, L., Architectural tiles: conservation and restoration. From medioeval period to the twentieth century, Elsevier Butterworth-Heinemann Oxford (2005).
- [125] Spinosa, G., Alabiso, A. C., Pagano, D., Ferragni, D., Mora, P., Torraca, G., Massari, I., Il restauro del chiostro maiolicato di Santa Chiara in Napoli, in Le Superfici dell'Architettura: il cotto. Caratterizzazione e trattamenti - Bressanone (1992) 517 - 526.
- [126] Lega, A. M., Mazzotti, V., Fabbri, B., Pinna, D., Progetto di conservazione programmata di ceramiche faentine del novecento esposte all'aperto nel centro storico di Faenza, in Architettura e Materiali del Novecento: conservazione, restauro, manutenzione - Bressanone (2004) 503 - 512.
- [127] Image J 1.38e / Java 1.5.0_09, <http://imagej.nih.gov/ij/index.html>
- [128] Collepardi, M., Scienza e tecnologia del calcestruzzo, Hoepli Milano (1991).
- [129] Sand, W., Microbial mechanisms of deterioration of inorganic substrates - a general mechanistic overview, International Biodeterioration and biodegradation 40 [24] (1997) 183 - 190.
- [130] Fassina, V., A recent survey on air pollution in Venice in relation to the deterioration of marble and stone, Lithoclasia 2 (1976) 33 - 43.
- [131] Chinello, C., Porto Marghera, 1902 - 1926: alle origini del problema di Venezia, Marsilio Venezia (1979).

- [132] Pough, F. H., Peterson, R. T., PETERSON FIELD GUIDES Rocks and Minerals, HOUGHTON MIFFLIN COMPANY Boston e New York (1995) 252 - 253.
- [133] Greenberg, S., A., Reaction between silica and calcium hydroxide solution. I. Kinetics in the temperature range 30 to 85 °C, J. Phys. Chem. 65 (1961) 12 - 16.
- [134] Armelao, L., Bassan, A., Bertoncetto, R., Biscontin, G., Daolio, S., Glisendi, A., Silica glass interaction with calcium hydroxide: a surface chemistry approach, in Journal of Cultural heritage 1 (2000) 375 - 384.
- [135] Sholtze, H., Glass Nature, Structure and Properties, Springer - Verlag New York (1991) 336.
- [136] Martini, I., Studio del biodeterioramento delle piastre ceramiche decorative della facciata Liberty dell'Hotel Hungaria (Venezia-Lido), BSC Thesis, Università degli Studi di Padova, Facoltà di Scienze MM. FF. NN., DISTAM-Dipartimento di Scienze e Tecnologie Alimentari e Microbiologiche Università degli Studi di Milano, AA 2008/2009.
- [137] M.F. Vaz, J. Pires, A.P. Carvalho, Effect of the impregnation treatment with Paraloid B-72 on the properties of old Portuguese ceramic tiles, Journal of Cultural Heritage 9 (2008) 269-276.
- [138] C. Constâncio, L. Franco, A. Russo, C. Anjinho, J. Pires, M.F. Vaz, A.P. Carvalho, Studies on polymeric treatments of ceramic tiles with Paraloid B-72 and two alkoxysilanes, Journal of Applied Polymer Science 116 (2010) 2833-2839.
- [139] J. Zhao, W. Li, H. Luo, J. Miao, Research on protection of architectural glazed ceramics in the Palace Museum, Beijing, Journal of Cultural Heritage 11 (2010) 279-287.
- [140] A. Marata, U. Fattore, S. Magnani, R. Bertoncetto, S. Tribbia, A. Rossani, T. Russo, E.Z. Boni, Se i muri potessero parlare, Casa Editrice I LIBRI DI DAMOLI s.r.l., Arbizzano di Negrar – Verona (2008), 27 - 37.
- [141] AAVV, La Reversibilità nel Restauro: Riflessioni, esperienze, percorsi di ricerca, Atti del XIX Convegno di Studi, Bressanone (1-4 luglio 2003).
- [142] M. Favaro, R. Mendichi, F. Ossola, U. Russo, S. Simon, P. Tomasin, P.A. Vigato, Evaluation of polymers for conservative treatments of outdoor exposed stone monuments. Part I: Photo-oxidative weathering, Polymer Degradation and stability 91 (2006) 3083-3096.
- [143] M.J. Melo, S. Bracci, M. Camaiti, O. Chiantore, F. Piacenti, Photodegradation of acrylic resins used in the conservation of stone, Polymer Degradation and Stability 66 (1999) 23-30.
- [144] O. Chiantore, M. Lazzari, Characterization of acrylic resins, International Journal of Polymer Analysis and Characterization 2 (1996) 395-408.
- [145] Rhodorsil Consolidante RC 90, Scheda Tecnica, Siliconi Padova sas (2000).
- [146] Paraloid B72, Scheda Tecnica, Bresciani srl (2000).
- [147] V. Donà, Efficacia protettiva di polimeri silossanici nel trattamento conservativo di edifici storici in ambito veneziano, BSC Thesis, Università degli Studi di Padova, Facoltà di Scienze MM. FF. NN. Dipartimento di Scienze Chimiche, AA 2002/2003.

Ringraziamenti

Alla fine di questo lungo percorso di studio voglio ringraziare innanzi tutto il professor Umberto Russo, che con le sue conoscenze ed il suo senso critico mi ha sempre indirizzata verso la strada giusta, e il dott. Luca Nodari, che sin dai primi giorni di dottorato mi ha consigliato ed aiutato a svolgere parte del lavoro presentato.

Desidero ringraziare anche la professoressa Gabriella Salviulo, che mi ha sempre fornito l'adeguato supporto scientifico in tutte le varie fasi di lavoro e tutto il personale del Dipartimento di Geoscienze, la dott.ssa Elena Masiero e il dott. Leopoldo Tauro, il dott. Federico Zorzi e il sig. Raul Carampin.

Ringrazio anche la dott.ssa Barbara Dal Bianco e il dott. Andrea Poli per aver contribuito al lavoro.

Voglio, inoltre, ringraziare la dott.ssa Monica Favaro, la dott.ssa Sara Bianchin e la dott.ssa Arianna Gambirasi dell'Istituto di Chimica Inorganica delle Superfici del CNR di Padova, dove è stata svolta la maggior parte della ricerca.

Desidero anche ringraziare tutte le persone che mi sono state vicine in questi anni: Novella e Gianni, i miei nonni Evelina e Olindo. Ma soprattutto, i miei genitori Elena e Antonio e mio fratello Francesco che mi hanno sostenuta in ogni momento.

Infine, un grandissimo grazie a mio marito Tommaso che mi ha sopportato, consigliato, e che mi ha sempre spronato ad andare avanti, e al nostro piccolo Mattia che a modo suo mi ha aiutato a "SCHIVEEEE A TESI".

A tutti un profondo grazie!