Università
Ca'Foscari
Venezia

Corso di Laurea magistrale
in Scienze Chimiche
per la Conservazione e il Restauro

Tesi di Laurea

Ca' Foscari
Dorsoduro 3246
30123 Venezia

CARATTERIZZAZIONE E CONSERVAZIONE DI REPERTI CERAMICI ARCHEOLOGICI

Relatore
Ch. Prof.ssa Elisabetta Zendri

Correlatore
Dott.ssa Eleonora Balliana

Laureanda
Daniela Maria Battaglia
Matricola 987304

Anno Accademico
2013 / 2014

INDICE

SCOPO DELLA TESI 1

CAPITOLO 1 - INTRODUZIONE

1.1 La ceramica 2
- 1.1.1 Le materie prime 4
- 1.1.2 Il processo di manifattura di un oggetto ceramico 8

1.2 La ceramica invetriata 11
- 1.2.1 Rapporto vetrina - corpo ceramico 14

1.3 Il degrado della ceramica 15
- 1.3.1 Degrado legato alla tecnologia produttiva 15
- 1.3.2 Degrado dovuto ad agenti esterni 17

1.4 Il consolidamento della ceramica 19
- 1.4.1 Paraloid B72: pro e contro 23
- 1.4.2 Paraloid B72 versus consolidanti a base di silicio 23
- 1.4.3 TEOS e PDMS-OH 24
- 1.4.4 Nanosistemi silicatici 25

CAPITOLO 2 - PARTE SPERIMENTALE

2.1 I reperti di Torcello 27

2.2 Il consolidamento 30
- 2.2.1 Preparazione dei supporti 30
- 2.2.2 Prodotti selezionati e modalità di applicazione 31
- 2.2.3 Parametri di valutazione dell'efficacia 33

2.3 Interventi alternativi 34
- 2.3.1 Applicazione di film adesivi a base di PET 34
- 2.3.2 Ricostruzione della vetrina 36

2.4 Tecniche di indagine 38
- 2.4.1 Microscopia ottica (MO) 38
- 2.4.2 Fluorescenza a raggi X (XRF) 39
- 2.4.3 Spettrofotometria infrarossa (FTIR) 39
- 2.4.4 Microscopia elettronica a scansione (SEM/EDX) 40
- 2.4.5 Colorimetria 41

CAPITOLO 3 - RISULTATI E DISCUSSIONE

3.1 Caratterizzazione dei reperti di Torcello 42
- 3.1.1 Discussione dei risultati 75

3.2 Indagini sui supporti ceramici dopo trattamento consolidante 80

3.2.1 Caratterizzazione dei provini ceramici 80
3.2.2 Quantità di prodotto consolidante depositato e osservazioni in microscopia ottica 81
3.2.3 Misura dell'angolo di contatto 83
3.2.4 Misure colorimetriche 84
3.2.5 Discussione dei risultati 85
3.3 Indagini sui supporti ceramici dopo applicazione dei film adesivi a base di PET 86
3.3.1 Peel test 86
3.3.2 Misure colorimetriche e osservazioni in microscopia ottica 87
3.3.3 Discussione dei risultati 88
3.4 Indagini sui supporti ceramici dopo ricostruzione della vetrina 89
3.4.1 Osservazioni in microscopia ottica ed elettronica 90
3.4.2 Test di compatibilità dell'intervento di ricostruzione della vetrina 92
3.4.3 Discussione dei risultati 96
CONCLUSIONI 97
BIBLIOGRAFIA 100

SCOPO DELLA TESI

Il presente lavoro di tesi è stato sviluppato considerando due aspetti tra loro complementari della chimica applicata ai beni culturali, lo studio dei materiali e l'intervento sui beni stessi, promuovendo un approccio non solo scientifico ma anche sostenibile del restauro.

Punto di partenza per questo studio applicativo d'intervento sono alcuni reperti ceramici rinvenuti nello scavo archeologico svolto sull'isola Torcello, nel periodo novembre 2012-aprile 2013, nell'ambito del Progetto Shared Culture "Torcello 2012 Alle origini di Venezia".

Il lavoro è stato suddiviso in due fasi successive tra loro interconnesse.
La prima fase del lavoro è stata di tipo tradizionale e ha riguardato la caratterizzazione chimica e fisica dei reperti che, appartenendo a epoche diverse, potrebbero risultare differenti per impasto ceramico, tipo di rivestimento e metodologie di cottura impiegate. In questa fase, particolare attenzione è stata dedicata allo studio del rapporto tra vetrina e corpo ceramico: l'eventuale presenza di minerali di neoformazione nell'interfaccia e lo spessore di quest'ultima sono dati che, messi a confronto, possono fornire importanti indicazioni riguardo la tipologia e la massima temperatura di cottura del manufatto, aspetti importanti non solo per la differenziazione dei manufatti e la comprensione delle tecniche utilizzate per la loro produzione ma in particolare per comprendere gli interventi di consolidamento e preservazione del reperto invetriato stesso.

La seconda fase del lavoro ha riguardato la scelta e la verifica dei prodotti presenti sul mercato per la conservazione dei reperti ceramici invetriati, che si presentavano in molti casi in cattivo stato di conservazione. L'intervento ha visto l'applicazione di due approcci:

- classico, utilizzando tre diversi consolidanti presenti nel campo del restauro, Estel 1000, Nanoestel e Acryl 33;
- sperimentale, volto da una parte al ripristino della protezione offerta dall'originale vetrina, tramite applicazione di film adesivi a base di PET e, dall'altra alla ricostruzione della vetrina stessa attraverso formulazioni bassofondenti.

La fase di creazione della vetrina ha riguardato non solo l'individuazione della ricetta più semplice e facile da realizzare ma anche la necessità di un controllo della compatibilità delle fasi operative con i reperti stessi, che sarebbero stati poi sottoposti al trattamento. In tale fase sono state sperimentate diverse ricette e controllate le proporzioni tra i componenti delle diverse formulazioni, le interazioni tra corpo ceramico e vetrina, nonché le temperature di cottura.

Le indagini chimico-fisiche sono state ottenute utilizzando: microscopia ottica, fluorescenza a raggi x, spettroscopia infrarossa in trasformata di Fourier, microscopia elettronica a scansione e colorimetria.

Capitolo 1

INTRODUZIONE

1.1. La ceramica

Con il termine *ceramica* si definisce tradizionalmente un manufatto di natura argillosa reso stabile attraverso un processo di cottura ad elevate temperature.
La ceramica è presente nella storia dell'uomo da molti millenni ma la sua evoluzione è stata lenta e incessante. Uno dei momenti fondamentali che ne ha segnato il percorso evolutivo è stato il passaggio dall'impiego di materie prime naturali, le argille, a materie prime di sintesi (B. Fabbri, 2004) che ha portato alla creazione di prodotti ceramici di elevate prestazioni tecniche. Il termine ceramica ha quindi assunto significati nuovi e completamente diversi da quelli tradizionali, diversità sottolineata dal passaggio del termine dal femminile al maschile: alle *ceramiche* di ieri si uniscono i *ceramici avanzati* di oggi (Caprio, 2007). I materiali ceramici di oggi quindi comprendono oltre ai prodotti tipici (terrecotte, maioliche, grès, porcellane, laterizi, terraglie, ecc.) anche vetri, cementi, abrasivi, metallo-ceramiche, ceramiche elettriche, vetro-ceramiche, refrattari, ecc; non solo quindi prodotti a base di materiali argillosi ma anche manufatti a base di ossidi, di titanati, di carburi, di azoturi, ecc. (Mariani, 1974).

Aspetto comune dei materiali ceramici tradizionali e innovativi è la cottura a elevata temperatura in cui gli elementi dell'impasto fanno presa tra loro consolidando l'oggetto e conferendogli una certa resistenza meccanica e termica. Una definizione più generica di materiale ceramico, valida per tutte le tipologie sopra indicate può essere allora la seguente: *"materiale essenzialmente inorganico, non metallico, foggiato a freddo e consolidato a caldo"* (B. Fabbri, 2004). Sulla base di questa definizione includiamo sotto il termine di *ceramica* tutti quei prodotti creati dall'uomo dall'origine fino ad oggi.

Una prima classificazione dei materiali ceramici può essere fatta sulla base di tre criteri principali: il colore del corpo ceramico (bianco o colorato[1]), la compattezza del corpo ceramico, la presenza o meno di un rivestimento. Secondo tali criteri si possono individuare due classi principali ulteriormente suddivisibili: i) ceramiche appartenenti all'epoca antica e medievale, caratterizzate da corpo ceramico colorato e poroso e da temperature di cottura quasi mai superiori ai 950°C; ii) ceramiche moderne, caratterizzate da un corpo ceramico compatto e cotte a temperature più alte. La tabella 1 riunisce in uno schema le caratteristiche tecniche di un manufatto ceramico di ieri e di oggi. Nel caso di doppia cottura, la temperatura si riferisce alla prima.

[1] Si intende la colorazione che assume l'argilla dopo la cottura, con tonalità che dipende dal contenuto di ferro, dalla temperatura di cottura raggiunta e dal tipo di atmosfera del forno. I corpi ceramici bianchi sono quelli a base di caolino.

Tabella 1: Schema riassuntivo della classificazione dei manufatti ceramici in base ai criteri di cottura, porosità, presenza di rivestimento. Il manufatto ceramico, caratteristiche di ieri e di oggi **(Caprio, 2007)**.

	CORPO CERAMICO		**RIVESTIMENTO**		**CLASSI CERAMICHE ESEMPLIFICATIVE**	**COTTURE**	
	COLORE	POROSITA'	SI/NO	TIPO		MONO/DOPPIA	T °C
In epoca antica e medievale	Colorato	Poroso	No		Laterizi	Monocottura	600 - 900
					Terrecotte	Monocottura	800 - 950
					Bucchero	Monocottura	700 - 800
			Si	ingobbio rosso	Ceramica d'impasto rosso	Monocottura	800 - 900
				Ingobbio bianco	Ceramica a fondo bianco	Monocottura	900 - 950
				Vernice nera	Ceramica a vernice nera	Monocottura	900 - 950
				Vernice rossa	Terra sigillata	Monocottura	900 - 1050
				Vetrina piombifera	Ceramica invetriata	Entrambe	850 - 950
				Ingobbio sottovetrina	Ceramica invetriata ingobbiata	Doppia cottura	850 - 950
				Smalto	Maiolica	Doppia cottura	900 - 950
In epoca moderna	Colorato	Poroso	No		Terrecotte	Monocottura	850 - 1000
			Si	Smalto	Terrecotte smaltate	Doppia cottura	1200 - 1250
		Compatto	No		Gres	Monocottura	1200 - 1250
			Si	Salatura	Gres/stoneware	Monocottura	1200 - 1300
	Bianco	Poroso	Si	Vetrina	Terraglia tenera	Doppia cottura	950 - 1050
					Terraglia forte	Doppia cottura	1200 - 1250
		Compatto	No		Biscuit	Monocottura	1200 - 1300
			Si	Coperta	Porcellana tenera	Doppia cottura	1100 - 1250
					Porcellana forte	Doppia cottura	1300 - 1400

Questa classificazione può essere ulteriormente completata da una classificazione funzionale dei manufatti, cioè secondo gli impieghi (B. Fabbri, 2004). Sotto questa classificazione si distinguono cinque grandi raggruppamenti:

- *Stoviglieria*. Il termine include manufatti di arredo domestico, sia per la tavola che per la cucina come contenitori di cibi o per la loro cottura, sia oggettistica in genere.
- *Laterizi*. Prodotti in terracotta usati prevalentemente nell'edilizia e destinati a diversi usi:
  - ✓ per murature (mattoni pieni e forati, blocchi per solai, travelle, ecc.);
  - ✓ per coperture (coppi e tegole);
  - ✓ per pavimentazioni (formelle in cotto);
  - ✓ per impieghi vari (terrecotte ornamentali, canne fumarie, ecc.).
- *Piastrelle*. Per pavimento o rivestimento, per lo più smaltate.
- *Sanitari*. Comprendono manufatti a uso igienico e per tubazioni.
- *Ceramiche tecniche*. Prodotti pensati appositamente per applicazioni molto specializzate in vari settori industriali, in virtù di una specifica proprietà del materiale ceramico.

Oggetto di studio del lavoro di tesi saranno ceramiche archeologiche, pertanto da qui in seguito la trattazione sarà limitata alle ceramiche tradizionali.

1.1.1. Le materie prime

La materia prima da cui si ricava la ceramica è l'*argilla*, una roccia sedimentaria detritica dalla composizione mineralogica variabile, costituita da minerali argillosi accompagnati da minerali non argillosi (quarzo, feldspati, carbonati di calcio, ossidi e idrossidi di ferro e altri minori), sostanze organiche (humus, radici, ecc.) e materiali vari accidentali (Caprio, 2007).

L'argilla ha una natura colloidale che le conferisce la proprietà di assorbire fino al 70% di acqua e di trasformarsi in una massa plastica che si lascia facilmente modellare a piacimento. Il colore è vario: rosso se contiene ossido di ferro anidro, bruno o giallo se contiene ossido di ferro idrato, grigio o bluastro fino a nerastro per presenza di sostanze organiche. Le argille con poche impurezze e pertanto con elevato tenore in silicato di alluminio (più del 30%) si dicono *grasse*. Quelle impure, con solo il 22-24% di silicato di alluminio si dicono *magre* (Pertusi, 1949).

I **minerali argillosi** sono formati da cristalli di dimensioni in genere non superiori a qualche micron e sono costituiti essenzialmente da silicati idrati di alluminio e quantità minori di elementi alcalini o alcalino-terrosi come K, Na, Ca, Mg ma anche Fe e altri elementi (Mariani, 1974).

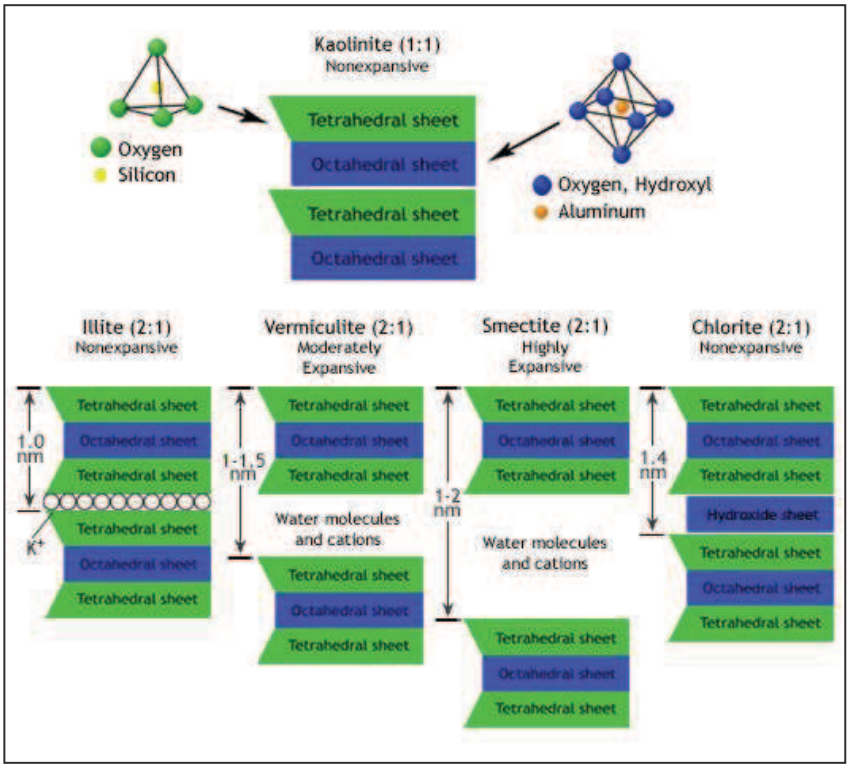


Figura 1: Struttura dei principali minerali argillosi (Soil texture - physical properties, 2014).

La struttura tipica di questi minerali è quella dei fillosilicati, cioè una struttura lamellare a strati sovrapposti estesi indefinitamente, costituita da fogli di tetraedri (indicati con la lettera T) combinati con fogli di ottaedri (indicati con la lettera O). I tetraedri hanno ai vertici ioni ossigeno e al centro uno ione di silicio (in qualche caso sostituito parzialmente dall'alluminio) e sono collegati tra loro sullo stesso piano attraverso tre vertici in modo da

formare un reticolo piano bidimensionale ad anelli esagonali. Il quarto vertice di ogni tetraedro è rivolto verso la direzione opposta (Aliprandi, 1975). Gli ottaedri hanno ai vertici ioni ossigeno e ossidrili, al centro uno ione di alluminio che può essere sostituito da un catione trivalente (Fe^{3+}) o da uno bivalente (Fe^{2+} o Mg^{2+}). Fogli di tetraedri combinati a fogli di ottaedri formano i cosiddetti *foglietti*, che rappresentano l'unità fondamentale di ogni minerale argilloso. A seconda delle forze di legame tra i foglietti, questi possono essere direttamente sovrapposti oppure possono avere nell'interstrato tra foglietto e foglietto cationi monovalenti e bivalenti (Na, K, Ca, Mg) e anche molecole d'acqua, chiamata *acqua di interstrato* o *interfogliare*. Lo spessore della struttura fogliare risultante dalla sovrapposizione degli strati è caratteristico per ogni minerale argilloso e viene utilizzato come parametro per la classificazione dei minerali stessi (tramite diffrattometria a raggi x) (Caprio, 2007).

Tra i minerali argillosi che prendono parte al processo sedimentario delle argille, i più importanti sono:

- *Caolinite*, $Al_2Si_2O_5(OH)_4$, caratterizzata da struttura lamellare T-O, cioè uno strato di tetraedri sovrapposto a uno di ottaedri più l'interstrato, legati debolmente tra loro determinando la scarsa durezza e la facile sfaldabilità del minerale. Inoltre questi legami non permettono l'ingresso nell'interstrato di sostanze organiche o molecole d'acqua. Le sue caratteristiche sono scarsa plasticità, lavorabilità insufficiente, scarso ritiro all'essiccamento. Proprio per questo di solito il caolino non viene impiegato da solo ma come base di impasti molto fini per la realizzazione di porcellane, terraglie, ecc.
- *Montmorillonite*, $(Na,Ca)_{0,3}(Al,Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot n(H_2O)$, possiede struttura a strati tripli T-O-T intervallati da interstrati in cui si inseriscono facilmente molecole d'acqua e cationi mono e bivalenti, che sono facilmente allontanabili e sostituibili anche con molecole organiche polari di grandi dimensioni. La variabilità della quantità di molecole interstrato conferisce a questa struttura la caratteristica dell'espandibilità del reticolo e quindi una notevole plasticità e ritiro altrettanto forte al momento dell'asciugatura dell'impasto. Come nel caso del caolino, la montmorillonite non è lavorabile tal quale ai fini ceramici, in questo caso a causa dell'eccessiva plasticità che ne impedisce la foggiatura, ma viene aggiunta come correttivo ad argille magre, cioè secche al tatto.
- *Illite*, $(K,H_3O)(Al,Mg,Fe)_2(Si,Al)_4O_{10}[(OH_2), (H_2O)]$, materia prima di maggiore utilizzo nella produzione ceramica, ha struttura T-O-T. Alcuni atomi di silicio vengono sostituiti da alluminio e ciò comporta un'instabilità di carica che viene risolta dall'ingresso di ioni potassio nell'interstrato. L'abbondanza di questo ione negli interstrati comporta una limitata possibilità di rigonfiamento della struttura cristallina a opera dell'acqua. Ha buona plasticità e ottima lavorabilità.
- Minerali meno diffusi sono la *clorite* e altre specie di fillosilicati (Caprio, 2007).

I minerali argillosi non sono gli unici composti presenti negli impasti ceramici ma troviamo anche la presenza di minerali non argillosi e materiali accidentali. La loro quantità può essere

aumentata intenzionalmente dal vasaio per modificare le caratteristiche dell'impasto argilloso, migliorarne le prestazioni e raggiungere specifici scopi (in questo caso si parla di *correttivi*).

I **minerali non argillosi** costituiscono la frazione sabbiosa dell'argilla e sono in generale quarzo, calcite, feldspati, ossidi e idrossidi di ferro e altri minori. In base alle dimensioni e nell'accezione comunemente usata nelle scienze geologiche vengono indicati anche come "minerali delle sabbie[2]". Sono materiali privi di plasticità e vengono suddivisi in degrassanti e fondenti. Questi a loro volta possono essere classificati in naturali, cioè presenti nell'argilla per via naturale, e artificiali, cioè preparati a parte e aggiunti intenzionalmente dal vasaio in percentuali variabili a seconda dei risultati che si vogliono ottenere (Caprio, 2007).

I ***degrassanti*** hanno la funzione di bilanciare e/o diminuire l'eccessiva plasticità dell'argilla, il ritiro, la durata dell'essiccamento, il pericolo di fessurazioni e deformazioni e di fornire al manufatto una robusta struttura portante. Si tratta di materiali che non si idratano ne disidratano insieme all'argilla, ma mantengono stabile il proprio volume riducendo notevolmente in questo modo la perdita di volume dell'intero oggetto durante l'essiccazione.
Il degrassante per eccellenza è il **quarzo**, biossido di silicio allo stato cristallino, la cui percentuale nell'impasto argilloso può variare dal 20 al 40%. La forma dei granuli del quarzo, tondeggiante o a spigoli vivi, contraddistingue rispettivamente il degrassante presente per via naturale (da sabbia di fiume) da quello derivante da macinazione meccanica, quindi artificiale. Durante la cottura del manufatto ceramico, l'iniziale forma cristallina del quarzo, il quarzo α, si trasforma in quarzo β (avviene un riassestamento dei legami senza che il reticolo cristallino venga distrutto) che resta stabile fino a 870°C. Durante il raffreddamento il quarzo β ritorna alla forma α con una contrazione del volume corrispondente all'espansione subita durante il riscaldamento.
Altri degrassanti naturali sono **muscovite e biotite**, i due minerali più importanti del gruppo delle miche. Le miche appartengono ai fillosilicati ma non ai minerali argillosi dai quali differiscono per genesi, per la dimensione dei cristalli e perché mancano di plasticità. In località dove scarseggiano sabbie o dove abbondano formazioni geologiche di calcareniti, il vasaio sceglie in alternativa al quarzo la **calcite grossolana[3]**, ottenuta dalla frantumazione di rocce carbonatiche, come degrassante naturale.

Il vasaio può però usare un degrassante artificiale, la **chamotte**, ricavato dalla macinazione di cocci provenienti da scarti di lavorazione. La chamotte costituisce lo smagrante perfetto: essendo già ceramizzato risulta praticamente inerte e durante la cottura non subisce variazioni di volume. (Caprio, 2007)

I ***fondenti*** hanno la funzione di abbassare la temperatura di fusione dei minerali argillosi. Sono minerali che durante la cottura del manufatto esercitano azione di consolidamento sui

[2] Con il termine "sabbia" si indica una roccia incoerente con granulometria compresa tra 2 e 0,125 mm, quindi non si riferisce a uno specifico minerale ma a una determinata granulometria.
[3] La granulomentria della calcite ne determina la funzione: quando è grossolana svolge azione degrassante, quando è fine ha potere legante (fondente).

componenti dell'argilla, cementandoli e conferendo insolubilità, indeformabilità e resistenza meccanica al manufatto ceramico.
La calcite e gli ossidi e idrossidi di ferro, come l'ematite, durante la cottura subiscono profonde trasformazioni che portano a una variazione delle loro caratteristiche chimiche e fisiche. Alle rispettive temperature di dissociazione, i fondenti provocano la formazione di silicati complessi con un punto di fusione più basso di altri componenti dell'argilla. Durante la cottura reagiscono con minerali argillosi e degrassante e creano attorno ai componenti, soprattutto ai granuli di quarzo, un sottile velo viscoso con un inizio di fase vetrosa, che li unisce tra loro e consente di ottenere un corpo ceramico dotato di buona coesione, durezza e resistenza meccanica.
La **calcite** svolge la sua azione legante alle temperature in cui avviene la dissociazione del carbonato di calcio, che inizia attorno agli 800°C e si conclude intorno a 900°C, con formazione di ossido di calcio (che va a legare i componenti dell'impasto argilloso) e anidride carbonica (che accresce il volume dei pori per poi disperdersi). L'**ematite**, ossido ferrico di colore rosso, durante la cottura reagisce con il monossido di carbonio e si trasforma in ossido ferroso nero il cui elevato potere fondente si unisce a quello dell'ossido di calcio nel formare silicati complessi (Caprio, 2007).
Altri minerali quali i **feldspati**, sia alcalini che plagioclasi, svolgono invece sia la funzione di degrassante che quella di fondente (per ceramiche cotte ad elevate temperature, oltre i 1000°C, quindi moderne) (Caprio, 2007).

Oltre ai minerali argillosi e non, nell'argilla da vasaio possono essere presenti in quantità minime anche **materiali accidentali**, casualmente o volutamente. Questi possono essere **sostanze organiche** quali resti di vegetazione o animali e/o **materiali eterogenei** quali clasti litici, resti di macro- e microfossili, pirite, etc. In particolare le sostanze organiche possono esercitare un'azione sia positiva che negativa: la loro putrefazione produce un colloide organico che accresce la plasticità facilitando la modellazione del manufatto ma durante il processo di cottura, le sostanze organiche possono rimanere allo stato di particelle carboniose causando colorazioni grigio-brune e nello spessore interno del manufatto possono formare una zona nerastra chiamata "nucleo nero". Inoltre, se abbondanti e grossolane, le sostanze organiche bruciando producono un'eccessiva porosità che può compromettere la resistenza meccanica.
Lo schema riportato in Figura 2 riassume quanto finora detto riguardo i componenti eventualmente presenti nell'argilla da vasaio.

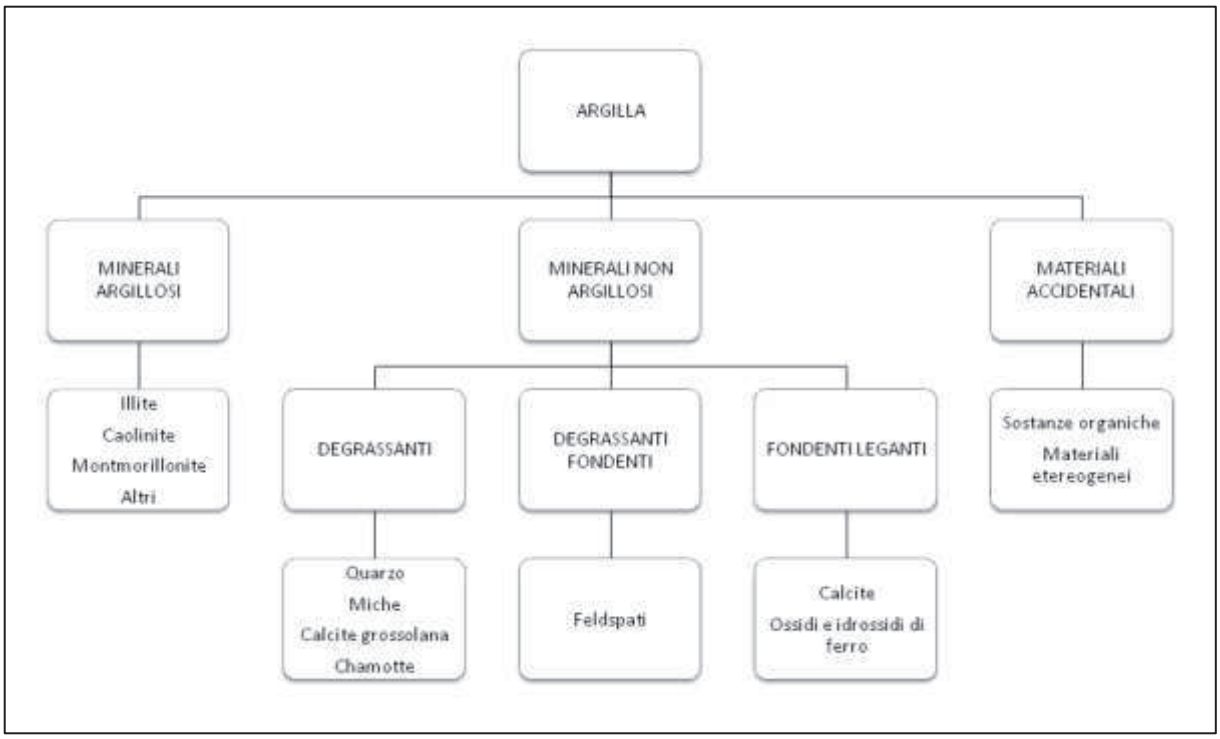


Figura 2: Schema riassuntivo delle diverse componenti potenzialmente presenti in un'argilla da vasaio.

1.1.2. Processo di manifattura di un oggetto ceramico

La ceramica si presenta allo stato crudo come argilla e allo stato cotto come manufatto ceramico: la materia prima si trasforma in prodotto finito durante un processo che va dalla modellazione alla cottura e costituisce un tutto unico sebbene si articoli in fasi di lavorazione separate e autonome.

Riassumendo le fasi di creazione di un manufatto ceramico possiamo distinguere cinque step successivi:

1) **PREPARAZIONE DELL'IMPASTO ARGILLOSO:** l'argilla va innanzitutto sottoposta a un periodo di stagionatura esponendola all'azione degli agenti atmosferici, che disgregano le zolle argillose e permettono la putrefazione delle sostanze organiche presenti e il dilavamento di solfuri[4] eventualmente presenti. In seguito l'argilla subisce un processo di depurazione per eliminare alcuni componenti presenti in quantità eccessiva o di dimensioni troppo grandi. La depurazione può essere eseguita a secco, per setacciatura, o a umido, per sedimentazione in acqua (sulla base del principio fisico della separazione dei componenti leggeri da quelli pesanti per forza di gravità). Una volta depurata, si aggiunge acqua all'argilla in una quantità appropriata (tra il 15 e il 25%) e si impasta ripetutamente anche per un lungo periodo di tempo, in modo

[4] La pirite, solfuro di ferro, è spesso presente nell'argilla sotto forma di minuscoli cristalli. Se non viene eliminata con il processo di stagionatura, rimane incorporata dentro il manufatto e durante la cottura dà luogo a una serie di reazioni chimiche che possono provocare la formazione di macchie ed efflorescenze sulla superficie del corpo ceramico.

da ottenere un'argilla quanto più plastica[5] e omogenea possibile. Durante questa fase di preparazione dell'impasto possono essere aggiunti eventuali correttivi.

2) **FOGGIATURA:** si conferisce all'impasto la forma del manufatto che si vuole realizzare. L'argilla può essere modellata a mano, a tornio o a calco.
3) **ESSICCAMENTO:** prima della cottura il manufatto deve essere sottoposto ad essiccamento per perdere l'acqua di impasto[6] e raggiungere lo "stato di cuoio"; se fosse immesso ancora umido nella fornace, l'evaporazione troppo rapida e intensa provocata dal calore ne causerebbe la rottura. Durante l'essiccamento, che avviene a temperatura ambiente, l'acqua degli strati più interni del manufatto affiora in superficie tramite la rete di capillari che si è venuta a creare tra le particelle argillose. Via via che l'acqua evapora il manufatto subisce una contrazione di volume: le particelle argillose slittano le une sulle altre andando a riempire gli spazi lasciati vuoti dall'acqua e si avvicinano tra loro, provocando nella massa un ritiro che è proporzionale alla quantità di acqua evaporata, chiamata acqua di ritiro. Quando la plasticità del manufatto comincia a diminuire, essendo venuto a mancare il velo acqueo che avvolgeva le particelle, tra queste nascono attriti che impediscono ulteriori slittamenti e avvicinamenti, ponendo fine alla contrazione di volume. Si formano così pori e piccoli vacuoli. (Caprio, 2007)
4) **COTTURA:** la fase successiva di lavorazione di un oggetto ceramico consiste nel suo consolidamento che avviene mediante un processo di cottura in fornace. Dopo questa fase l'oggetto può essere considerato praticamente indeformabile e non può più idratarsi poiché subisce trasformazioni chimico-fisiche irreversibili che avvengono a partire dalle basse temperature sino alle alte. Le variabili che regolano questa fase sono temperatura, durata e atmosfera di cottura, che può essere ossidante (con libera circolazione dell'aria e quindi in presenza di ossigeno) o riducente (con scarsità/mancanza di ossigeno). Altre variabili in gioco sono la velocità di crescita della temperatura, la regolarità di crescita, la durata e l'atmosfera di raffreddamento.
   Il processo di cottura di un manufatto può essere suddiviso in intervalli termici, durante i quali si innescano determinate trasformazioni chimico-fisiche.
   DA TEMPERATURA AMBIENTE FINO A 200°C CIRCA si ha l'eliminazione dell'acqua d'impasto residua e di quella interfogliare. Il riscaldamento in questa prima fase deve essere lento e graduale altrimenti nel manufatto si formerebbe una massa di vapore acqueo in pressione che ne provocherebbe la rottura.
   TRA 300°C E 600°C CIRCA avviene la combustione delle materie organiche che vengono eliminate per la maggior parte sotto forma di anidride carbonica e vapore acqueo.

[5] La plasticità di un'argilla è la capacità di deformarsi, tramite applicazione di una pressione, senza giungere a rottura e di mantenere la forma conseguita per effetto della deformazione anche dopo la rimozione della pressione.

[6] L'acqua d'impasto è l'acqua aggiunta all'argilla per conferirle plasticità e renderla lavorabile. Non coinvolge il reticolo cristallino e si dispone attorno alle laminelle argillose formando un velo che le tiene unite per tensione superficiale e che agisce anche come lubrificante, permettendo loro di slittare le une sulle altre. (Caprio, 2007)

TRA 450°C E 650°C CIRCA si verifica la decomposizione dei minerali argillosi (illite, caolinite, montmorillonite e altri) con liberazione dell'acqua chimicamente legata sotto forma di ossidrili nel reticolo cristallino che viene irreversibilmente distrutto.

A 575°C avviene la trasformazione di fase del quarzo (presente nell'argilla come degrassante) che passa dalla forma α alla forma β con aumento di volume. Ciò porta all'insorgere di tensioni interne, per cui l'aumento della temperatura deve essere lenta e controllata.

INTORNO A 800°C avviene la dissociazione dei carbonati, presenti soprattutto sotto forma di calcite, secondo la reazione $CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$ che si completa attorno agli 870°C. L'ossido di calcio formato funge da legante e l'anidride carbonica provoca un aumento dei pori in numero e/o volume.

DA 800°C CIRCA FINO A FINE COTTURA avvengono contemporaneamente altre reazioni chimiche e fisiche. Le reazioni chimiche portano alla formazione di composti molto complessi formati da silice e allumina ad opera di fondenti leganti (calcite, ossidi e idrossidi di ferro) e dei minerali argillosi. Subito dopo avvengono le reazioni fisiche che consistono nel rammollimento di alcuni silicati che fungono da collante nei riguardi dei componenti cristallini dell'argilla (soprattutto i granuli di quarzo). Avviene così un consolidamento: i fondenti leganti formano un sottile velo viscoso con l'avvio di una fase vetrosa che riesce a collegare i componenti dell'argilla cementandoli insieme.

Superata questa fase la cottura può proseguire fino a raggiungere la temperatura massima (in genere intorno 850-900°C), che può essere mantenuta per un tempo più o meno lungo per consentire una propagazione del calore omogenea e dare il tempo alle varie reazioni chimiche e fisiche di completarsi. A temperature superiori ai 1000°C si corre il rischio di ottenere rammollimenti e fusioni.

RAFFREDDAMENTO: deve avvenire in modo lento e graduale sino al raggiungimento di un equilibrio tra fornace e ambiente esterno al fine di scongiurare rotture o crepe da shock termico. Durante questa fase, a 575°C, avviene la trasformazione del quarzo β in quarzo α con conseguente contrazione di volume.

5) **RIVESTIMENTO DELLA SUPERFICIE**: una volta ottenuto il *biscotto*[7], per diversi motivi, estetici, funzionali o per libera espressione artistica, la lavorazione dell'oggetto ceramico può proseguire con il rivestimento della superficie.

   Per rivestimento ceramico si intende uno strato sottile di materiale, terroso o vetroso, che ricopre parzialmente o totalmente la superficie del manufatto allo scopo di migliorarne l'aspetto e la funzione. I rivestimenti terrosi o argillosi sono porosi e opachi e comprendono *ingobbio*[8], *vernice nera* e *vernice rossa*. Vengono applicati sul manufatto appena foggiato o allo stato di cuoio e subiscono una monocottura. I

[7] Biscotto: oggetto ceramico che ha subito una prima cottura e può essere ricotto dopo l'applicazione di un rivestimento.

[8] Ingobbio: rivestimento opaco, poroso e permeabile. Si tratta di una barbottina ricavata per decantazione di un'argilla, una sospensione argillosa alla quale possono essere aggiunte altre componenti per conferire una colorazione differente da quella del corpo ceramico. Su di esso può essere eseguita una decorazione dipinta o graffita.

rivestimenti vetrosi invece sono impermeabili e lucenti, vengono solitamente applicati su manufatti che hanno già subito la cottura a biscotto. Vengono chiamati *vetrine* quando sono trasparenti e *smalti*[9] quando sono coprenti.
I reperti di Torcello presentano rivestimenti vetrificati trasparenti, per cui di seguito la trattazione sarà limitata alle vetrine.

1.2. La ceramica invetriata

La bassa temperatura di cottura della ceramica tradizionale non permette la formazione di una fase vetrosa, per cui il manufatto ne risulta poroso, quindi permeabile e non adatto al trasporto delle sostanze liquide. Anticamente si usava impregnare il vasellame di sostanze grasse in modo da chiuderne i pori ma questo accorgimento di impermeabilizzazione era temporaneo. Gli antichi vasai, quindi, hanno cercato un accorgimento che rendesse le terrecotte impermeabili e che al tempo stesso ne migliorasse l'aspetto estetico: il rivestimento vetroso (Campanella, 2007).
Il principale componente del rivestimento vetroso è la silice, SiO_2, l'ossido formatore di reticolo per eccellenza, e viene utilizzata sottoforma di quarzo o di sabbie quarzifere. Poiché la silice ha una temperatura di fusione molto elevata (1710°C), è necessario aggiungere dei **fondenti** per portare il punto di fusione a temperature decisamente inferiori, adatte ai manufatti ceramici da rivestire. Si tratta di ossidi metallici che si comportano da modificatori del reticolo cristallino del quarzo: i cationi del fondente, durante la cottura, rompono i legami tra gli atomi di Si e di O della silice, diminuendo il grado di polimerizzazione nel network Si-O e abbassando così il punto di fusione della miscela (Goffer, 2007).
I principali ossidi modificatori di reticolo sono ossidi di metalli alcalini e alcalino-terrosi quali l'ossido di sodio, Na_2O, e l'ossido di potassio, K_2O, l'ossido di calcio, CaO, e l'ossido di magnesio, MgO, ma anche ossido di piombo, PbO, e ossido di boro, B_2O_3, usato anche come agente vetrificante. Per preparare le miscele da fondere ovviamente non era possibile partire da questi ossidi che, per la maggior parte, non si trovano liberi in natura, ma si usavano sostanze naturali o artificiali.
L'ossido di sodio veniva principalmente ricavato da carbonati presenti nel natron[10] e da ceneri di piante che crescevano nelle paludi salmastre e/o in terreni vicino al mare. Fonti di ossido di potassio erano carbonati sottoforma ceneri di piante, e la feccia del vino come tartrato di potassio[11] $KHC_4H_4O_6$, o l'allume di rocca, $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$. Gli ossidi di calcio e di magnesio si ricavavano per lo più da calcite e dolomite e, nel caso di CaO, anche da macinazione e combustione di ossa di animali (la polvere che si otteneva fungeva sia da fondente che da opacizzante). Per introdurre l'ossido di boro si usava il borace,

[9] Smalto: rivestimento piombifero opacizzato grazie all'aggiunta di ossido di stagno. Può essere bianco o colorato.
[10] Natron: carbonato di sodio idrato ($Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$) che abbonda nelle zone aride sotto forma di masse cristalline o nei bordi dei laghi salati sotto forma di incrostazioni e efflorescenze.
[11] È un sale poco solubile che si forma nelle botti per precipitazione dell'acido tartarico contenuto nel vino.

$Na_2O{\cdot}2B_2O_3{\cdot}10H_2O$. Dalla calcinazione della galena, un minerale composto da solfuro di piombo, si ottenevano invece gli ossidi litargirio, PbO, e minio, Pb_3O_4.

Altri ossidi potevano essere aggiunti alle miscele come: **stabilizzanti**, quali l'ossido di alluminio, Al_2O_3, per controllare la tendenza della silice a devetrificare; **opacizzanti**, come la cassiterite, SnO_2; **coloranti**, cioè ossidi di metalli di transizione, come quelli di ferro, cromo, rame, cobalto e manganese. La tabella seguente riassume i principali ossidi cromofori e le colorazioni che si possono ottenere.

Tabella 2: Ossidi aggiunti alla miscela vetrificabile con il ruolo di coloranti **(Campanella, 2007)**.

TIPO DI OSSIDO	COLORAZIONE	CENTRO CROMOFORO
Ossidi di ferro	Bluastra	Fe^{2+}
	Verde	Fe^{2+}
	Rosso	Fe^{3+}
	Bruno	Fe^{3+}
	Giallo-rosa	Fe^{3+}
Ossidi di cromo	Verde	Cr^{4+}
	Blu	Cr^{4+}
	Rosso	Cr^{6+}
	Bruno	
Ossidi di rame	Verde	Cu^{2+}
	Blu	Cu^{2+}
	Turchese	Cu^{2+}
	Rosso	Cu^{0}
Ossido di cobalto	Blu	Co^{2+}
Ossido di manganese	Bruno	
	Violetto	
	Nero	

Il rivestimento vetroso può essere preparato in due diversi modi: *rivestimento a crudo* e *rivestimento frittato*, cioè fuso prima di essere applicato sul corpo ceramico. Il primo è costituito da una miscela di componenti che devono essere insolubili in acqua e non facilmente volatilizzabili. Tale miscela viene sottoposta a setacciatura e a macinazione prima di essere applicata sul biscotto in modo da ottenere una stesura e un rivestimento omogeneo. Il secondo è una miscela di diversi componenti, molti dei quali solubili in origine, sottoposti a fusione (che li trasforma in silicati insolubili e inalterabili) e ad un brusco raffreddamento in acqua. La fritta così ottenuta viene poi macinata e poi applicata al biscotto.

Sia miscela a crudo che fritta vengono infine disperse in acqua nelle giuste proporzioni e applicate per immersione parziale o totale, per aspersione o a pennellatura. L'applicazione deve essere eseguita in modo veloce e uniforme. È necessario inoltre mantenere stabile la sospensione acquosa per tutto il tempo necessario all'operazione. Oltre a rimescolare spesso la miscela, il vasaio può aggiungere piccole quantità di argilla molto fine per ritardare la sedimentazione. Per favorire l'adesione, invece, possono essere aggiunte minime quantità di materiali organici che abbiano forte potere adesivo, quali amido, gomma arabica, colle e adesivi naturali vari, che durante la cottura bruciano e si volatilizzano senza lasciare residui. Dopo l'applicazione del rivestimento, il manufatto è sottoposto a essiccamento e segue quindi la cottura.

I fondenti più utilizzati dagli antichi vasai sono gli *alcali,* il *piombo* e i *borati* dai quali derivano le invetriature alcaline, piombifere e boriche. Le percentuali dei fondenti sono molto variabili.
Le invetriature alcaline e boriche predominano in Mesopotamia ed Egitto, grazie all'abbondanza di materie prime naturali quali natron e borace. In Occidente sono molto diffuse le invetriature piombifere, anche'esse di antica tradizione orientale, dapprima come ornamento di ceramiche importate dall'Asia Minore e successivamente, già in età augustea, come produzione locale di vari centri artigianali in Italia, in Gallia, nelle provincie transalpine. Poiché alcali e borati scarseggiano allo stato naturale in Occidente, l'ossido di piombo conquista e mantiene il primato (Caprio, 2007).

L'ossido di piombo conferisce notevole brillantezza alle vetrine aumentandone l'indice di rifrazione. La sua popolarità è in gran parte legata alla sua facile fusibilità (≈ 800°C) e alla rapidità con cui in cottura si combina con la silice. Agisce quindi da fondente, ma aumenta anche la densità del vetro, abbassa la viscosità del fuso, aumenta la resistenza alla devetrificazione e favorisce lo sviluppo della colorazione (Campanella, 2007). Tuttavia questi vantaggi, che in passato avevano preponderanza sugli svantaggi, sono neutralizzati dalla tossicità non solo dei prodotti piombiferi di partenza, ma anche dai rivestimenti a base di piombo. Le vetrine piombifere infatti, quando il tenore di PbO è abbastanza elevato, possono essere attaccate dagli acidi organici deboli dei cibi (acido acetico, citrico, ascorbico, ecc.) e causare lesioni intestinali permanenti (Vecchi, 1977).

I primi rivestimenti piombiferi erano vetrine trasparenti caratterizzate da un alto tenore di piombo (45-60% PbO), con un contenuto di alcali (Na_2O+K_2O) minore del 2% e di allumina (Al_2O_3) attorno al 2-7% (Tite, 1998). Una tipica vetrina piombifera si otteneva da una miscela di polveri di composti piombiferi e silice, si applicava come sospensione acquosa sul manufatto e veniva cotta a una temperatura compresa tra 700 e 1000°C, in base alla composizione (J. Molera, 2001). Questo tipo di invetriatura continuò a essere prodotta nella Tarda Antichità e nell'Alto Medioevo; la miscela veniva però applicata in monocottura, cioè sul manufatto allo stato di cuoio. Nel corso del Medioevo la tecnica di produzione della ceramica invetriata cambia: viene introdotta la doppia cottura, la tecnica dell'ingobbio sottovetrina e lo smalto. Il manufatto essiccato subisce quindi una prima cottura (*cottura a biscotto*) durante la quale viene trasformato in un prodotto ceramico, che può essere ingobbiato e/o decorato o meno; si applica poi la miscela piombifera (o piombo-stannifera nel caso dello smalto) e, una volta essiccato, il manufatto viene riposto in forno dove subisce una seconda cottura, la *cottura a vetrato*. Tale cottura interessa solo il rivestimento che deve vetrificare, mentre il biscotto non subisce ulteriori trasformazioni importanti, svolgendo la funzione di supporto su cui si aggancia il rivestimento.

1.2.1. Rapporto vetrina - corpo ceramico

Durante la cottura di una ceramica invetriata, la miscela piombo-silicatica fonde e reagisce con il substrato (argilloso o ceramico che sia). Si verifica una *diffusione* chimica di elementi dal substrato alla vetrina (es. K, Al, Ca, Fe, Si) e viceversa (es. Pb), mentre avviene la *decomposizione* delle fasi mineralogiche che formano il substrato. La diffusione di elementi all'interno della vetrina favorisce la formazione di nuove fasi cristalline nella zona di contatto tra vetrina e corpo ceramico, zona chiamata **interfaccia**. Si tratta di feldspati ricchi di piombo che incorporano alluminio e potassio: silico alluminati di potassio e piombo, con formula generale $K_{0,4}Pb_{0,6}Al_{1,2}Si_{2,7}O_8$.
Gli studi di Molera (2001) sulla produzione di vetrine trasparenti a elevato contenuto di piombo, partendo da miscele piombo-silicatiche (25% SiO_2, 75% PbO) preparate in laboratorio, ha dimostrato che il grado di interazione tra vetrina e corpo ceramico dipende dal tipo di substrato su cui viene applicata la miscela, su un corpo ceramico allo stato di cuoio o su un biscotto. I processi di reazione, diffusione e formazione dell'interfaccia hanno entità minore nel caso di un corpo ceramico precotto, dando origine a interfacce più sottili (5-10 µm) rispetto a quelle che si formano su un corpo ceramico crudo che subisce una monocottura (30-40 µm) (Coentro, 2013).
Nel processo di monocottura, infatti, generalmente si raggiunge un maggiore grado di compenetrazione fra i due materiali a contatto, in quanto entrambi sono soggetti a reazioni chimiche innescate dalla temperatura crescente. La formazione di un'interfaccia maggiore è dovuta molto probabilmente alla maggiore reattività e area superficiale dei minerali argillosi non ancora reagiti presenti nel corpo crudo. La reattività inoltre aumenta quando la sospensione vetrificabile viene applicata a pennello, cosa che porta a una lieve disgregazione del substrato e a una dispersione di particelle ceramiche all'interno della miscela.
Nel processo di doppia cottura invece, tutte le reazioni del supporto sono già avvenute per cui il materiale è chimicamente stabile. Il supporto ceramico è inoltre caratterizzato da una superficie specifica complessiva dei pori molto più bassa di quella di un supporto crudo, per cui si ha anche una limitazione fisica all'avanzamento del rivestimento liquido all'interno dell'impasto (Fabbri, 2003).

Secondo Molera (2001), lo spessore dell'interfaccia, la quantità e la dimensione dei feldspati piombiferi che vi si formano dipendono anche dalla composizione del corpo ceramico (caolinitico, illitico, calcareo, ecc.), dalla temperatura di cottura e dalla sua durata.
La presenza di un'interfaccia costituisce, a ogni modo, un mezzo di aggancio tra vetrina e corpo ceramico e determina una migliore adesione fra i due materiali a contatto, e quindi una maggiore resistenza al distacco del rivestimento.

Nel caso di applicazione di uno strato di ingobbio fra impasto e rivestimento vetroso, le suddette osservazioni non sono più valide. In questo caso si formano due interfacce molto diverse: corpo ceramico - ingobbio e ingobbio - vetrina. L'interfaccia ingobbio - vetrina può essere paragonata a quella che si sviluppa in caso di contatto diretto fra rivestimento

vetroso e impasto, anche se generalmente può essere ritenuta più debole a causa della minore reattività dell'ingobbio rispetto all'impasto (Fabbri, 2003).

La vetrina non interagisce solamente con il corpo ceramico ma anche con un'eventuale decorazione. Se la composizione del rivestimento è chimicamente aggressiva, ad alte temperature la vetrina esercita un'azione di dissoluzione sulle sostanze coloranti, provocando offuscamenti dei motivi decorativi, sbavature, perdita dei contorni e diffusione dei colori nello strato vetroso.

1.3. Il degrado della ceramica

Ne *Le vite* Vasari racconta l'invenzione della terracotta invetriata da parte di Luca Della Robbia definendo l'invetriatura come una *"coperta d'invetriato"* che *"faceva l'opere di terra quasi eterne"*, quindi come *"un modo mediante il quale l'opere che di quella si facevano si potessono lungo tempo conservare"*, in *"modo da difenderle dall'ingiurie del tempo"* (Vasari, 1986). La vetrina non ha quindi solo la funzione di decorare e impermeabilizzare la superficie del manufatto ceramico ma anche quella di proteggerla. La maggior parte dei processi di alterazione e degrado inizia sulla superficie esterna dei manufatti, per cui l'eventuale presenza di una vetrina rappresenta un elemento in grado di rallentarli.
Nelle ceramiche invetriate le manifestazioni di alterazione e degrado sono varie perché comprendono, oltre a quelle pertinenti al supporto, quelle legate alla presenza del rivestimento.
In generale, il degrado può essere legato alla tecnologia produttiva e/o ad agenti esterni.

1.3.1. Degrado legato alla tecnologia produttiva

La **COMPOSIZIONE** e il **METODO DI PRODUZIONE** di un manufatto ceramico possono essere all'origine di tensioni interne che causano fratture e crepe nel biscotto.

- Quando la temperatura e il tempo di cottura non sono sufficientemente elevati, eventuali **glomeruli di carbonato di calcio** possono non subire una completa dissociazione e rimanere inglobati nel manufatto. Anche a distanza di molto tempo, il glomerulo può idratarsi e gonfiarsi assorbendo umidità atmosferica e successivamente ricarbonatare. Questo processo è fortemente espansivo: i *calcinelli* che si formano, all'aumentare del volume possono disgregarsi, tanto più se sono in superficie, lasciando minuscoli crateri sul biscotto o formando protuberanze all'interno del rivestimento. Anche l'idratazione e il conseguente aumento di volume di **relitti argillosi** provocano gli stessi effetti (Vendrell-Saz, 2003).
- Fratture e crepe nel biscotto possono formarsi anche quando la **quantità di inerte** nell'impasto è **insufficiente** a compensarne il ritiro.

Le **MODALITÀ DI APPLICAZIONE E DI COTTURA DEI RIVESTIMENTI VETROSI** influiscono sulla formazione di difetti nella vetrina stessa, difetti che non costituiscono delle vere e proprie cause di degrado ma ne facilitano i processi, sia perché il materiale diventa meccanicamente più debole sia perché contribuiscono ad aumentare la superficie a contatto con l'ambiente esterno.

- Il disaccordo dilatometrico tra manufatto e vetrina provoca la formazione di **difetti da ritiro**. Durante la fase di raffreddamento, che segue la cottura, una ceramica invetriata si comporta come un sistema a strati: sia l'argilla usata per la foggiatura sia il rivestimento hanno una propria composizione, quindi un proprio comportamento e di conseguenza subiscono contrazioni di diversa entità. Condizione necessaria affinché la vetrina rimanga stabilmente adesa al manufatto è che questi comportamenti siano compatibili tra loro. Se la contrazione della vetrina è maggiore di quella del corpo ceramico (quindi ha un coefficiente di dilatazione maggiore), allora la vetrina sarà sottoposta a sforzi di trazione che provocano fessurazioni più o meno profonde e larghe, chiamate *cavilli*, che si espandono. Al contrario, se è il corpo ceramico a contrarsi maggiormente (la vetrina ha un coefficiente di dilatazione inferiore) durante il raffreddamento, il rivestimento è sottoposto a sforzi di compressione che ne provocano la rottura. Si formano delle piccole crepe i cui bordi tendono ad alzarsi lungo le linee di frattura: le *scaglie*. Col passare del tempo le scaglie si distaccano dal substrato, i cavilli si allargano progressivamente perché il manufatto assorbe umidità e si gonfia (basti pensare ai reperti archeologici sottoposti a cicli di umido/secco durante i secoli di permanenza nell'ambiente di sepoltura), sottoponendo il rivestimento a ulteriori stress.

  I difetti da ritiro si manifestano maggiormente nelle ceramiche invetriate in monocottura rispetto a quelle cotte a vetrato. Il biscotto infatti durante la seconda cottura "sta fermo", non subisce notevoli espansioni o contrazioni a seguito dell'applicazione della sospensione acquosa vetrificante e non subisce ulteriori reazioni chimiche. Inoltre, una buona compenetrazione tra vetrina e corpo ceramico, tramite lo sviluppo dell'interfaccia che funge da collegamento tra i due componenti, può evitare o quantomeno ridurre la formazione di difetti da ritiro, garantendone la durabilità.
- Durante la monocottura possono insorgere altri difetti quali la formazione di **bollicine** che affiorano lasciando piccoli crateri oppure restano intrappolate dentro la vetrina, appannandola. La principale causa è l'emissione di anidride carbonica (provocata dalla dissociazione del carbonato di calcio contenuto nell'argilla calcarea) durante il processo di cottura. Se i gas non riescono a raggiungere la superficie a causa della viscosità elevata della vetrina, restano intrappolati, con il risultante effetto bollicine (Caprio, 2007). Le stesse, possono talvolta presentarsi su un manufatto che ha subìto doppia cottura ma in modo molto più attenuato: la bollosità potrebbe essere causata dall'espulsione della CO_2 residua nel caso in cui la temperatura di cottura del biscotto non fosse stata sufficientemente elevata.

1.3.2. Degrado dovuto ad agenti esterni

Finora si è parlato di degrado legato alla tecnologia produttiva di un manufatto ceramico invetriato. Ma il degrado di una ceramica archeologica è il risultato dell'interazione tra le caratteristiche chimico-fisiche intrinseche del materiale costitutivo (composizione del corpo ceramico e dei rivestimenti, porosità, condizioni di cottura), l'uso che ne è stato fatto e l'ambiente di seppellimento (Cavari, 2007).
Le principali cause di deterioramento degli oggetti ceramici di interesse archeologico sono infatti i fattori ambientali, cioè tutte quelle condizioni in cui riversa l'oggetto ceramico, che definiscono il disequilibrio tra materiale e ambiente. Si tratta di un gran numero di situazioni, basti pensare all'estrema varietà degli ambienti che possono custodire un prodotto ceramico. In linea di massima vengono considerati più deterioranti gli ambienti di conservazione subaerei esterni e quelli del sottosuolo, dove si registrano maggiori variazioni delle condizioni ambientali. Gli ambienti subacquei sono invece relativamente meno degradanti poiché offrono condizioni più stabili nel tempo (B. Fabbri, 2004).

Quando si parla di variazioni di condizioni ambientali, si intende il cambiamento di parametri fisici, il progredire di particolari reazioni chimiche e l'azione dovuta ad attacchi biologici. In questo modo si possono individuare tre tipologie di cause di degrado: fisiche, chimiche, biologiche.

Tra le **CAUSE FISICHE** di degrado della ceramica archeologica, troviamo le **sollecitazioni meccaniche**: Il carico del deposito terroso e le vibrazioni possono provocare deformazioni, fratturazioni del corpo ceramico, fessurazioni e distacchi di rivestimenti.

Ma il principale fattore di degrado sia fisico che chimico è l'**acqua**. Le ceramiche sono materiali lapidei artificiali che a contatto con l'ambiente esterno, come i materiali lapidei naturali, subiscono fenomeni di alterazione e degrado legati principalmente alla loro porosità. Le ceramiche archeologiche hanno porosità compresa tra il 20 e il 25% che permette l'assorbimento di acqua e delle sostanze in essa disciolte.

- Da un punto di vista **FISICO**, l'acqua può: provocare l'insorgere di tensioni interne a causa delle sue variazioni di stato nei **cicli di gelo/disgelo** che possono portare a una disgregazione del materiale; l'acqua è il veicolo dei sali solubili che attraverso **cicli di dissoluzione/cristallizzazione** esercitano anch'essi una pressione considerevole nei pori con la conseguente perdita di coesione, esfoliazione e polverizzazione del materiale ceramico; l'acqua può inoltre esercitare un'**azione abrasiva** per la presenza di particelle in sospensione se nel terreno il drenaggio è veloce.
- Fra i processi **CHIMICI** imputabili all'azione dell'acqua va ricordato il fenomeno di **riargillificazione** per assorbimento di acqua in materiali porosi e poco cotti, che li rende teneri e fragili e può portare alla loro deformazione. Altre sostanze e acidi disciolti nell'acqua, possono provocare la **lisciviazione** del manufatto con asportazione e allontamento di componenti chimici propri del corpo ceramico (Cavari, 2007).

I **sali solubili** sono forse la principale causa di degrado dei materiali ceramici, sia perché capaci di manifestarsi in forme diverse, sia perché sono presenti in tutti i principali ambienti di conservazione. I sali solubili che contaminano più frequentemente i reperti sono cloruri, nitrati, fosfati, solfati e carbonati, i quali differiscono tra loro notevolmente in termini di solubilità in acqua. I cloruri possono essere presenti in significativa quantità in prossimità del mare. I nitrati presenti nel terreno di scavo, provengono dalla decomposizione di sostanza organica, oppure dalla fissazione di azoto atmosferico da parte di batteri. Anche i fosfati si formano dalla decomposizione di sostanze organiche. I carbonati derivano da rocce carbonatiche e cenere di legna. I solfati infine, possono avere diverse origini: cenere di legna, fertilizzanti, minerali di zolfo come il gesso, ossidazione di solfuri come la pirite, anidride solforosa derivante da inquinamento atmosferico. Gli inquinanti atmosferici, infatti, possono interessare anche i siti archeologici nei quali possono giungere tramite adsorbimento delle forme gassose da parte dell'umidità e della vegetazione, o per deposizione di particolato secco (B. Fabbri, 2004).

I sali solubili, come già detto, sono soggetti a processi di cristallizzazione/dissoluzione che dipendono da temperatura e umidità ambientale. I sali si sciolgono nelle acque meteoriche, nelle acque sotterranee e nell'umidità condensata nel terreno, e cristallizzano in fase di evaporazione del solvente, per cui la migrazione dei sali nel terreno avviene soprattutto in aree caratterizzate da climi con alternanza di periodi caldi-secchi e freddi - umidi; durante la stagione fredda - umida i sali di sciolgono e vengono trasportati nel suolo, in quella calda-secca vengono richiamati verso la superficie per azione capillare man mano che in superficie evapora l'umidità. Gli oggetti ceramici porosi sepolti nel suolo sono dunque soggetti all'azione sia fisica che chimica di deterioramento dei sali solubili (B. Fabbri, 2004).

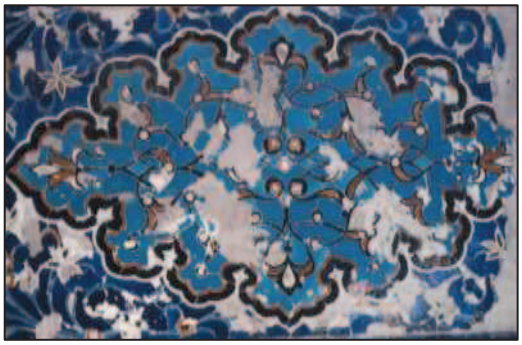


Figura 3: Esempio di distacco del rivestimento ceramico causato da criptoefflorescenze. Mosaico ceramico in faenza smaltata. Necropoli di Shahi Zinda, Samarcanda, Uzbekistan, fine XIV-inizio XV secolo **(Zevi, 2002)**.

Se i sali solubili cristallizzano sulla superficie del manufatto, si ha la comparsa di una fase polverosa generalmente bianca, l'efflorescenza; in ambienti particolarmente asciutti l'evaporazione del solvente può iniziare all'interno del materiale ceramico provocando una criptoefflorescenza, che può portare al distacco del rivestimento e creare scagliature o esfoliazioni nel corpo ceramico.

Da un punto di vista chimico, alcuni sali come i solfati e i carbonati di calcio, portano alla devetrificazione della vetrina e della componente vetrosa del corpo ceramico, con lisciviazione degli alcali e formazione di uno strato di silice colloidale (Campanella, 2007). Conseguenza della formazione del gel è la frattura del rivestimento vetroso (Donà V. , 2011). Anche i fosfati possono aggredire il rivestimento vetroso con la conseguente formazione di depositi superficiali amorfi contenenti più del 20% di P_2O_5 (B. Fabbri, 2004).

Il degrado dei rivestimenti vetrosi è infatti principalmente dovuto alla presenza dell'acqua nelle sue diverse forme (soluzioni saline acide o basiche del terreno, vapore acqueo, ecc.) nell'ambiente di conservazione. Essa agisce secondo due diversi processi, detti di **lisciviazione** e di disgregazione (o **corrosione**). Queste reazioni dipendono da diversi fattori come la composizione della vetrina, il tipo di soluzione con cui interagisce e di conseguenza il pH, il tempo di contatto con la soluzione aggressiva e le condizioni termo-igrometriche.
La lisciviazione avviene in ambienti acidi o neutri (pH ≤ 7): l'acqua in contatto con la superficie estrae ioni alcalini che sono debolmente legati nel reticolo vetroso. Contemporaneamente, molecole di acqua entrano nel reticolo formando sulla superficie lisciviata un sottile strato di gel di silice (G. Torraca, 2002). La lisciviazione dei componenti alcalini ha come effetto l'opacità e l'iridescenza dei rivestimenti vetrosi.
Il processo di corrosione si ha invece quando l'acqua in contatto con la superficie vitrea è alcalina. Gli ioni ossidrile OH^- dell'acqua attaccano il legame silicio-ossigeno che forma il reticolo vetroso e portano alla formazione di gruppi $Si(OH)_n$, con *n* compreso tra 1 e 4. Ma gli ioni ossidrile che attaccano il reticolo vetroso durante il processo di corrosione si riformano immediatamente e continuano ad attaccare il reticolo vetroso. È una vera e propria reazione a catena che al termine del processo, quando si è formato $Si(OH)_4$, porta alla disgregazione della vetrina (Campanella, 2007).
I rivestimenti vitrei poco degradati presentano superfici ancora lucide leggermente iridescenti. Con il procedere del degrado la superficie perde l'aspetto iridescente per diventare leggermente ruvida e priva della naturale lucentezza del vetro. Nei reperti più degradati le superfici si infragiliscono per la formazione di sottili strati alterati sovrapposti dall'aspetto madreperlaceo, via via sempre più opaco e friabile. In presenza di elementi coloranti nel vetro o nell'ambiente di conservazione (ad es., manganese, ferro, piombo) gli strati degradati possono essere intensamente colorati e variare completamente l'aspetto originale del manufatto. In altri casi, infine, il degrado provoca la formazione di croste opache biancastre attraversate da microfratture (G. Torraca, 2002).

Il **DEGRADO DI TIPO BIOLOGICO** è quello meno importante per i manufatti ceramici, in quanto trascurabile. Le radici delle piante possono causare degrado fisico e i microrganismi possono, con i loro processi metabolici, lasciare macchie sulla superficie o trasformare certi componenti; ad esempio le vetrine al piombo possono diventare nere per l'azione di batteri, che riducono i solfati in solfuro di idrogeno, che a sua volta reagisce con il rivestimento piombifero per formare solfuro di piombo (Cavari, 2007).

1.4. Consolidamento della ceramica

Come già detto, il principale problema della ceramica è legato alla sua porosità che permette la penetrazione dell'acqua, dei sali solubili e delle sostanze inquinanti in essa disciolte. Cicli termo-igrometrici, di gelo/disgelo e di dissoluzione/cristallizzazione di sali possono provocare tensioni interne e portare alla disgregazione del manufatto. Nel caso in cui la ceramica presenti fenomeni di decoesione è necessario un intervento di consolidamento allo

scopo di riconferire compattezza al materiale ceramico o una migliore stabilità al sistema biscotto-vetrina. Il consolidamento di un manufatto ceramico è a volte necessario anche per renderlo capace di sopportare le successive operazioni di restauro, quali puliture, riassemblaggi e stuccature delle parti mancanti (André, 1990).

In linea generale, il consolidamento è un'operazione effettuata allo scopo di ripristinare la coesione e/o l'adesione ai materiali che a causa del degrado sono venuti progressivamente a perdere quella condizione di aggregazione che originariamente li caratterizzava, attraverso la permeazione di opportuni prodotti in forma liquida all'interno del manufatto.
Il prodotto deve essere opportunamente diluito per penetrare attraverso lo strato esterno e giungere al nucleo sano del materiale, senza creare zone di discontinuità. Una volta penetrato all'interno, il consolidante attraverso reazioni chimiche o evaporazione del solvente, si trasforma in un prodotto solido capace di migliorare la coesione e l'adesione tra i componenti, ristabilendo le condizioni del materiale prima di subire degrado.

Il consolidante ideale per un intervento conservativo nei rispetti dei principi che regolano l'intervento sui beni culturali dovrebbe (M. Matteini, 1989):

- Avere compatibilità chimica e fisica con il substrato su cui viene applicato. Compatibilità tra prodotto e substrato quindi significa non solo dal punto di vista chimico (evitare l'introduzione di sostanze dannose o sottoprodotti di reazione dannosi per il materiale su cui si interviene), ma anche nel comportamento del prodotto nei confronti dei vari agenti esterni (coefficienti di dilatazione termica simili, simile sensibilità all'umidità, ecc) (Donà C. , 2012).
- Non occludere completamente i pori, cioè deve depositarsi sulla parete dei pori riducendone il volume e allo stesso tempo consentire una buona permeabilità al vapor d'acqua. il trattamento non deve ostacolare la libera circolazione del vapore in modo da evitare la ritenzione di vapore e conseguente acqua di condensa nelle porosità.
- Mantenere quanto più possibile inalterato l'aspetto ottico della superficie su cui viene applicato non solo al momento dell'applicazione ma anche nel tempo. Spesso nel passato una variazione di colore nel tempo della superficie trattata veniva indicata come indice della necessità di rimuovere il prodotto perché ormai alterato.
- Essere stabile e durevole. Il consolidante deve essere resistente alle varie condizioni ambientali, o meglio resistere al degrado chimico, fisico, biologico in modo da non subire un rapido invecchiamento che potrebbe indurre un degrado più veloce nel materiale trattato (Donà C. , 2012).
- Essere ritrattabile. Ogni intervento di consolidamento è di per sé irreversibile anche se ottenuto con un prodotto reversibile, ma questo non deve pregiudicare l'applicazione di un nuovo trattamento, qualora fosse necessario.

La buona riuscita di un consolidamento non dipende soltanto dalle caratteristiche del prodotto (il tipo, il solvente nel quale è veicolato, la concentrazione), ma anche dalle caratteristiche del materiale lapideo (costituenti chimici principali, porosità, proprietà

meccaniche, ecc), dal metodo di applicazione del consolidante e possibilmente anche dalle condizioni ambientali esistenti sul manufatto prima, durante e dopo l'applicazione (Pinto, 2008).

I prodotti consolidanti utilizzati nella conservazione dei substrati lapidei, possono essere distinti in diverse classi in base alla loro natura chimica: prodotti di natura inorganica, di natura organica e prodotti intermedi a base di silicio, quest'ultimi appartenenti a classi eterogenee come silicati e alchil-alcossisilani che portano alla formazione di catene polimeriche silossaniche.

I *consolidanti inorganici* sono stati i materiali più utilizzati in passato. Vengono generalmente applicati in soluzione acquosa e, attraverso reazioni chimiche, precipitano come prodotti insolubili all'interno dei pori. La natura inorganica di questi consolidanti, li rende ovviamente molto affini e chimicamente compatibili al supporto, oltre che molto stabili nel tempo. D'altra parte questi prodotti non hanno un elevato grado di penetrazione e non formano forti legami con le pareti dei pori, ma tendono solamente a riempirli portando a una blanda azione consolidante. I principali consolidanti inorganici sono l'idrossido di calcio (nella forma di acqua di calce, latte di calce o grassello, nanodispersioni), idrossido di bario, l'ossalato di ammonio.

I *consolidanti di natura organica* sono costituiti principalmente da polimeri di resine sintetiche allo stato di soluzione o di dispersione. Fin dalla loro comparsa sul mercato, si sono rivelati molto competitivi grazie alla loro maggiore elasticità rispetto ai consolidanti inorganici, cosa che permette di superare i problemi relativi alla compatibilità dimensionale. I consolidanti organici formano, all'interno delle porosità, film che consolidano e migliorano le capacità meccaniche del materiale inglobando e saldando le parti decoese. Presentano inoltre buone caratteristiche di adesività, di resistenza meccanica e di idrorepellenza, combinando l'azione consolidante con quella protettiva. Tuttavia presentano anche aspetti negativi come l'incompatibilità chimica con il substrato, la scarsa penetrazione a causa dell'elevata dimensione delle molecole e il degrado della struttura polimerica causato dall'invecchiamento, dall'aggressione ambientale e soprattutto dalle radiazioni solari con conseguente ingiallimento, diminuzione del potere adesivo e infragilimento del sistema (Donà C. , 2012). Rientrano tra i consolidanti organici i polimeri acrilici e metacrilici, i vinilici, i fluorurati e le resine epossidiche.

Un caso particolare lo rappresentano i *consolidanti a base di silicio* ampliamente utilizzati per molti materiali dell'arte quali anche le ceramiche. Questi consolidanti comprendono infatti prodotti inorganici, organici e con caratteristiche intermedie che sfruttano la capacità dei silicati di idrolizzare in acqua dando silice idrata. Quest'ultima si lega al materiale lapideo per mezzo di reazioni di condensazione con i gruppi ossidrilici del supporto. Tutti i consolidanti silicatici presentano la caratteristica comune di poter riconoscere una struttura ripetitiva uguale lungo le tre dimensioni: un tetraedro formato da un atomo di silicio posto al centro e legato a quattro atomi di ossigeno posti ai vertici $[SiO_4]^{2-}$. Tra i consolidanti inorganici ricordiamo i silicati alcalini e i fluosilicati, tra gli organici gli alchilalcossisilani e gli alchilarilpolisilossani, tra i prodotti intermedi il silicato d'etile.

Negli ultimi anni si stanno affermando sempre più nuove formulazioni a base di nanosistemi, quali ad esempio micro- e nanodispersioni acquose di polimeri organici o di silice colloidale. Questi consolidanti offrono il vantaggio di possedere dimensioni ridotte che ne dovrebbero facilitare la penetrazione all'interno del supporto poroso. Più recentemente sono stati sviluppati anche materiali ibridi di tipo organico - inorganico, che combinano differenti tipi di materiali per ottenere proprietà sinergiche irraggiungibili da un unico singolo materiale.
Di seguito andremo a riassumere alcuni casi studio di consolidanti utilizzati per il restauro della ceramica al fine di comprendere non solo lo stato dell'arte ma anche le possibili criticità e vantaggi legati ai singoli prodotti.

I consolidanti per i materiali ceramici

In letteratura esistono numerosi casi di studio che riguardano l'applicazione di consolidanti su ceramica, soprattutto organici e a base di silicio. La maggior parte dei lavori è relativa alla ceramica impiegata in contesto architettonico, quali terrecotte e piastrelle smaltate, mentre pochi sono invece i casi di studio relativi alla ceramica archeologica. All'origine di questa scarsa ricerca scientifica c'è probabilmente la destinazione d'uso dei reperti rinvenuti in uno scavo: l'ambiente museale offre sicuramente una maggiore protezione da agenti esterni rispetto a un ambiente outdoor, per cui spesso si sceglie di applicare la classica resina sintetica.

Il consolidante organico di sintesi più comunemente utilizzato nel restauro della ceramica è la ben nota resina acrilica *Paraloid B72*, un copolimero di etilmetacrilato e metilacrilato (EMA/MA), in rapporto 70/30. Viene solitamente diluita in acetone al 10% e impiegata sia per preconsolidamenti che per consolidamenti veri e propri; polimerizza in situ attraverso l'evaporazione del solvente, conferendo anche un effetto idrorepellente alle superfici.
Fra i consolidanti a base di silicio, invece, viene utilizzato soprattutto il *silicato d'etile* o *TEOS* (tetraetilortosilicato) che presenta maggiore compatibilità con il materiale ceramico, rispetto alle resine organiche; non apporta modifiche alla lucentezza della superficie né scurimenti; dal momento che non modifica in modo sensibile la porosità del materiale, può essere utilizzato per consolidare un manufatto che debba essere sottoposto alla rimozione dei sali solubili (Cavari, 2007).
Accanto al silicato d'etile, trovano il loro impiego nel campo delle ceramiche anche gli alchilalcossisilani, combinando l'azione consolidante con quella protettiva. Silicato d'etile e alchilalcossisilani polimerizzano in situ tramite un processo sol-gel: dopo essere stati applicati sulla superficie, subiscono una reazione di idrolisi che produce silanoli, i quali polimerizzano attraverso reazioni di condensazione formando un gel che subisce in seguito essiccamento.
Le principali tecniche utilizzate per l'applicazione dei consolidanti sui substrati ceramici sono: a pennello, immersione (totale o parziale) e capillarità.

Riportiamo di seguito alcuni casi di studio presenti in letteratura riguardo al consolidamento di materiali ceramici. Come vedremo, alla scelta del classico Paraloid B72 (M.F. Vaz, 2008) (J. L. Farinha Antunes, 2003) (C. Constancio, 2010) (J. Zhao W. L., 2010) (Donà V. , 2011), (M.

Pilz, 1995) si affianca l'uso di prodotti a base di silicio (C. Constancio, 2010) (Donà V. , 2011) (G. Cultrone, 2012) (G. Biscontin, 2006), miscele acriliche - siliconiche (Donà V. , 2011) e materiali ibridi (M. Pilz, 1995) (J. Zhao H. L., 2013).

1.4.1. Paraloid B72: pro e contro

In letteratura esistono numerosi casi studio in cui il Paraloid B72 è stato adottato per il consolidamento della ceramica architettonica, in particolare per piastrelle ceramiche smaltate come quelle portoghesi, le *azulejos*[12]. I protocolli di restauro del *Museu Nacional do Azulejo* raccomandano infatti l'uso di Paraloid B72 al 10% in acetone perché idrorepellente, chimicamente inerte e stabile (M.F. Vaz, 2008). I risultati del lavoro di Vaz et al. (M.F. Vaz, 2008) mostrano come l'applicazione della resina acrilica per immersione parziale su *azulejos* del XVI-XX secolo, migliori la resistenza meccanica a flessione, ne riduca la porosità e il raggio medio dei pori e diminuisca l'assorbimento di acqua. Lo stesso copolimero viene usato anche nel caso delle *azulejos* della cappella di Nossa Senhora das Salas a Sines, in Portogallo (J. L. Farinha Antunes, 2003). Le piastrelle presentavano distacchi della vetrina e lesioni dovute alla cristallizzazione di sali solubili. Il Paraloid B72 è stato utilizzato inizialmente per prevenire eventuali distacchi dello smalto durante la rimozione delle azulejos più danneggiate e poi localmente come consolidante al 3% in acetone. Costancio et al. (C. Constancio, 2010), nel loro lavoro, mettono a confronto tre diversi trattamenti polimerici su piastrelle ceramiche invetriate riprodotte seguendo le procedure utilizzate nel XVIII secolo nelle fabbriche portoghesi. Paraloid B72, silicato d'etile e polidimetilsilossano vengono valutati in termini di assorbimento del consolidante, assorbimento di acqua e resistenza a flessione: anche qui la resina acrilica risulta vincente quanto a idrofobicità e resistenza meccanica conferite ai campioni.
Altri studi (J. Zhao W. L., 2010), (V. Donà, 2011), mostrano la scarsa resistenza del Paraloid B72 all'invecchiamento naturale e artificiale. Nella sperimentazione condotta da J. Zhao et al. sulla protezione delle ceramiche invetriate architettoniche, la resina acrilica sottoposta a foto-ossidazione subisce scissioni di catena che portano a una perdita delle caratteristiche di idrorepellenza riscontrabili al momento dell'applicazione. Più durevoli risultano invece le sue miscele con resine fluorurate.

1.4.2. Paraloid B72 versus consolidanti a base di silicio

Nello studio sulle piastrelle monocrome e policrome invetriate della facciata del Grande Albergo Ausonia & Hungaria, sito al Lido di Venezia, 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 SiO_2 preparata con processo sol-gel. Mediante indagini e misure fisico-chimiche sono state analizzate rispettivamente le modifiche strutturali dei polimeri e la loro efficacia come protettivi. I risultati ottenuti in seguito ad un'esposizione triennale all'invecchiamento naturale, hanno evidenziato un degrado dei polimeri, che nel caso del

[12] L'azulejo è una piastrella di ceramica non molto spessa, smaltata e decorata, usata come rivestimento di esterni e interni di numerosi edifici pubblici e privati in Portogallo.

Paraloid B72, applicato sia da solo sia come miscela acril-siliconica, è indotto da processi foto-ossidativi; dopo tre anni infatti il Paraloid è scomparso quasi del tutto. 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* (Donà V. , 2011).
Pilz e McCarthy (M. Pilz, 1995) invece, hanno sottoposto ceramiche invetriate e non, trattate con Paraloid B72 e Ormocer® (un eteropolisilossano), a prove di resistenza a cicli di cristallizzazione salina. I due prodotti mostrano una modesta resistenza.
Nell'articolo di (G. Cultrone, 2012), il consolidamento di ceramica architettonica per capillarità con silicato d'etile (TEOS) e Paraloid B72, dà risultati molto più soddisfacenti per il primo prodotto. Il Paraloid penetra debolmente nel substrato e forma un sottile strato superficiale; le ceramiche a fine trattamento assorbono la stessa quantità di acqua dei campioni non trattati mostrando una porosità pressoché identica. La penetrazione e il grado di compattezza offerto dal silicato d'etile sono migliori rispetto a quanto ottenuto con il polimero acrilico, così come minore è l'assorbimento di acqua e la porosità aperta. Inoltre i campioni trattati con TEOS, nonostante assorbano meno acqua, mantengono la stessa velocità di essiccamento dei campioni non trattati, indice che viene mantenuta una buona interconnessione tra i pori. Il silicato di etile presenta tuttavia due difetti: tende a scurire leggermente la superficie su cui viene applicato e, sottoposto a prove di resistenza alla cristallizzazione dei sali, dà scarsi risultati con formazione di crepe e disintegrazione dal quinto ciclo in poi.

1.4.3. TEOS e PDMS-OH

Per quanto riguarda il consolidamento della ceramica archeologica, Zhao et al. (J. Zhao H. L., 2013) hanno studiato l'effetto consolidante di un materiale ibrido, il TEOS additivato al 10% con polidimetilsilossano idrossilico - terminato su reperti ceramici affetti da efflorescenze saline. Al fine di confrontarne l'efficienza con due prodotti commerciali, il Primal SF (un copolimero acrilico MA/MMA) e il WD10 (dodeciltrimetossisilano), sono stati realizzati dei campioni di ceramica in laboratorio e per simularne il degrado sono stati sottoposti a cicli di cristallizzazione-dissoluzione di sali. I campioni sono stati successivamente trattati con i tre diversi consolidanti. Quelli trattati con TEOS/10%PDMS-OH mostrano un maggiore assorbimento di consolidante, una resistenza a compressione maggiore e valori di angolo di contatto più elevati, indice dello sviluppo di una certa idrofobicità. Dalle analisi colorimetriche i campioni trattati con TEOS/10%PDMS-OH mostrano piccole variazioni cromatiche. Inoltre dalle prove di cristallizzazione/dissoluzione di sali emerge che i campioni trattati con silicato d'etile non subiscono nessun tipo di degrado a parte qualche piccola efflorescenza a differenza dei campioni trattati con acrilico e dei non trattati che subiscono la formazione di subefflorescenze con conseguente esfoliazione dei provini di ceramica. Quindi il TEOS additivato con un'opportuna quantità di PDMS-OH migliora le proprietà meccaniche e la resistenza ai sali, rende la ceramica idrofobica ma senza alterare la permeabilità al vapor acqueo.

1.4.4. Nanosistemi silicatici

La nanosilice è stata adoperata in via sperimentale sulle pavimentazioni in cotto del Palazzo Reale di Torino (G. Biscontin, 2006).

Dalla sperimentazione eseguita da Biscontin et al. (G. Biscontin, 2006), la nanodispersione silicatica mostra risultati non del tutto convincenti: se da un lato apporta minime variazioni cromatiche ($\Delta E \approx 3$) e conferisce una discreta idrorepellenza al cotto, dall'altro penetra poco all'interno del supporto (solo 1-2 mm) e si distribuisce in modo non uniforme. La presenza del prodotto solo a livello superficiale conferisce ai materiali trattati una scarsa resistenza alle prove di perdita per abrasione.

Capitolo 2

PARTE SPERIMENTALE

I reperti ceramici oggetto di studio provengono da uno scavo svolto sull'isola di Torcello. La prima fase del lavoro è stata finalizzata alla caratterizzazione chimica e fisica dei reperti, i quali presentano fenomeni di decoesione e rivestimenti vetrosi deteriorati. Ad alterazioni proprie dello strato vetroso, quali opacità e iridescenza, si affianca inoltre una scarsa adesione tra vetrina e corpo ceramico che ha portato in alcuni casi al distacco del rivestimento.
Determinato lo stato di conservazione dei reperti, il lavoro si è incentrato sulla possibilità di effettuare dei trattamenti conservativi. Dato il carattere sperimentale della ricerca, si è scelto di testare inizialmente alcuni prodotti presenti sul mercato, per la conservazione della ceramica su campioni preparati in laboratorio. Questo primo approccio di tipo "classico" ha visto l'applicazione di tre diversi consolidanti: una dispersione acrilica, Acryl 33, silicato d'etile, Estel 1000, e una dispersione di nanosilice, NanoEstel. La scelta di questi tre prodotti si è basata su quanto presente in letteratura.
Valutata l'efficacia di un consolidamento tradizionale, si è scelto di testare dei sistemi innovativi volti alla ricostruzione del sistema vetrina-supporto ceramico, tramite applicazione di film adesivi a base di PET e attraverso la ricostruzione stessa della vetrina con formulazioni bassofondenti. Si tratta di un approccio del tutto sperimentale, che non vuole imporsi come nuova metodologia di restauro ma semplicemente valuta alcune alternative.

Il capitolo 2 è suddiviso in quattro sezioni principali:

- *2.1 I reperti ceramici di Torcello*, dove sono presentati i campioni rivenuti nello scavo;
- *2.2 Consolidamento*, dove vengono descritti la preparazione dei supporti, i consolidanti selezionati e la loro applicazione, e i parametri scelti per la valutazione dell'efficacia dei prodotti applicati;
- *2.3 Interventi alternativi*, dove vengono presentate le modalità di applicazione dei film di polietilene tereftalato e delle miscele vetrificabili;
- *2.4 Tecniche d'indagine*, dove vengono brevemente presentate le tecniche utilizzate durante la sperimentazione sia per la caratterizzazione dei reperti ceramici che per la valutazione dell'efficacia dei sistemi consolidanti o di costruzione della vetrina.

2.1. I reperti ceramici di Torcello

I materiali, oggetto di indagine della prima parte del lavoro di tesi, sono un gruppo di reperti ceramici frammentari, recuperati durante lo scavo archeologico condotto sull'isola di Torcello nel periodo novembre 2012 - aprile 2013. I campioni provengono da una delle quattro aree di scavo, l'area 6000 evidenziata nella Figura 4 che riporta la collocazione delle diverse aree di scavo e la collocazione dell'isola di Torcello rispetto all'area lagunare circostante. L'area 6000 è un deposito recente formato da un riporto che ha intaccato parecchie fasi archeologiche, dall'alto medioevo all'età moderna.

Figura 4: Ubicazione delle aree di scavo sull'isola di Torcello.

L'area interessata dallo scavo si trova lontano dalla Basilica di Santa Maria Assunta, all'interno del cortile di una scuola elementare costruita nel periodo fascista e successivamente abbandonata. Lo scavo in questa area ha fornito prove della complessità topografica e della ricchezza archeologica dell'isola, infatti sono state portate alla luce una serie di case di età bassomedievale che coprivano un edificio altomedievale-tardoantico. È proprio a causa della sua estrema complessità, anche a livello stratigrafico, che l'interpretazione di questo saggio è basata su numerose ipotesi rispetto alle restanti aree di scavo (1000, 5000 e 7000) (Prezioso, 2013).

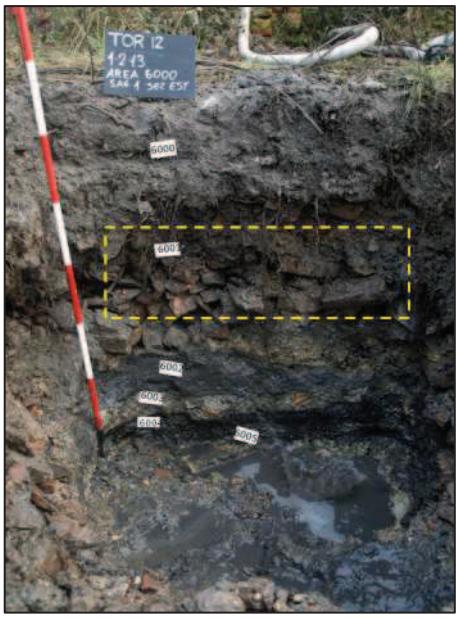


Figura 5: Sezione stratigrafica dell'area 6000.

I reperti ceramici oggetto di studio appartengono all'unità stratigrafica 6001 (evidenziata nelle Figura 5). Si tratta di un contesto che possiamo definire umido: tutto ciò che è stato scavato risulta essere estremamente bagnato e ricco di sale perché sotto il livello medio della laguna. Per effettuare lo scavo è stato infatti necessario drenare l'acqua attraverso delle pompe.

Gli undici frammenti, recuperati nell'unità stratigrafica e oggetto del presente studio, possono essere classificati come contenitori utili in cucina e sulla mensa (ciotole, piatti, scodelle, catini. In generale, gli oggetti presentano corpi ceramici di differente colore e diverse finiture, tra cui ceramica graffita, ceramica dipinta sotto vetrina e ceramica monocroma. La Figura 6 riporta una foto d'insieme dei reperti e il loro numero identificativo utilizzato nel presente studio per tutte le successive analisi. La Tabella 3 riporta invece una breve descrizione a livello macroscopico dei vari campioni.

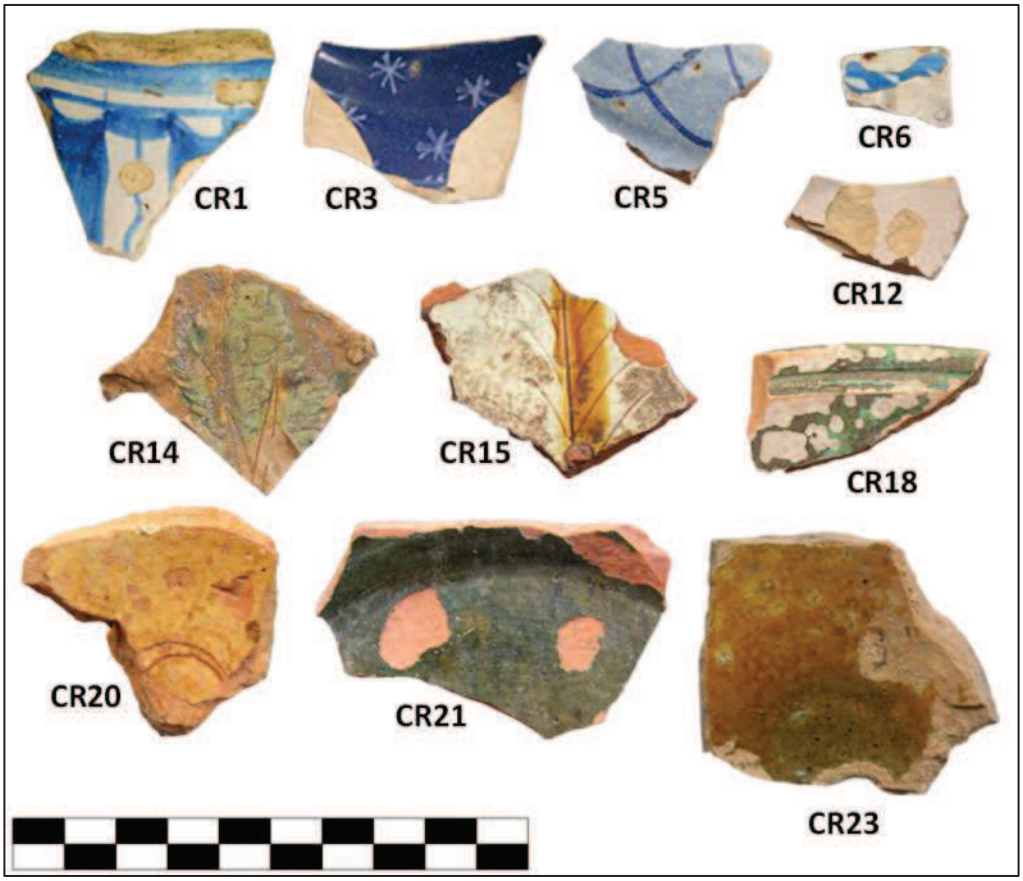


Figura 6: Campioni di Torcello oggetto di indagine nel lavoro di tesi.

La denominazione assegnata ai campioni è del tutto soggettiva: *CR* sta per ceramica, mentre il numero che segue la sigla deriva dall'ordine con il quale i reperti sono stati selezionati dal saggio 1 dell'unità stratigrafica 6001.

Tabella 3: Descrizione macroscopica dei frammenti ceramici oggetto di studio recuperati dall'area 6001.

CAMPIONE	DESCRIZIONE MACROSCOPICA
CR1	Ceramica invetriata, corpo ceramico nocciola rosato, vetrina bianca e azzurra.
CR3	Ceramica invetriata, corpo ceramico nocciola, vetrina blu e bianca.
CR5	Ceramica invetriata, corpo ceramico nocciola rosato, vetrina azzurra e blu.
CR6	Ceramica invetriata, corpo ceramico nocciola chiaro, vetrina azzurra e bianca.
CR12	Ceramica invetriata, corpo ceramico nocciola rosato, vetrina monocroma beige.
CR14	Ceramica invetriata graffita, corpo ceramico giallo rosato, vetrina verde e gialla.
CR15	Ceramica invetriata graffita, corpo ceramico rosso, vetrina bianca e arancione.
CR18	Ceramica invetriata, corpo ceramico giallo rosato, vetrina monocroma verde.
CR20	Ceramica invetriata, corpo ceramico bruno rossastro, vetrina monocroma gialla.
CR21	Ceramica invetriata, corpo ceramico rosso, vetrina monocroma verde.
CR23	Ceramica invetriata, corpo ceramico bruno rossastro, vetrina bruna-verde.

I campioni ceramici sono stati caratterizzati attraverso: osservazioni in **microscopia ottica** ed **elettronica**, analisi di **fluorescenza ai raggi X** e **spettrometria infrarossa in trasformata di Fourier**.

2.2. Il consolidamento

La seconda fase del lavoro di tesi si è incentrata sulla possibilità di eseguire dei trattamenti conservativi, sia con materiali e metodi tradizionali sia attraverso interventi alternativi.
Il primo approccio di tipo "classico", il consolidamento, ha visto l'applicazione di tre diversi consolidanti: una dispersione acrilica, Acryl 33, silicato d'etile, Estel 1000, e una dispersione di nanosilice, NanoEstel. La scelta di questi tre prodotti si è basata su quanto presente in letteratura. Dato il carattere sperimentale della ricerca, si è scelto di testare questi prodotti su campioni preparati in laboratorio in modo da poter valutare su un numero di campioni significativi l'efficacia dei prodotti stessi.

2.2.1. Preparazione dei supporti

I provini in ceramica su cui sono stati applicati i prodotti consolidanti sono stati preparati in laboratorio miscelando argilla con il 40 wt% di sabbia (forniti dalla San Marco Laterizi s.r.l.) e il 30 wt% di acqua (quantità sufficiente a conferire una buona plasticità all'impasto). La sabbia è stata preventivamente setacciata per ottenere la granulometria medio-fine (250-125µm) tipica delle sabbie di fiume utilizzate dagli antichi vasai (Caprio, 2007).
L'impasto ceramico così ottenuto è stato modellato a formare dei parallelepipedi di dimensioni circa 5cm x 5cm x 1cm (lunghezza x larghezza x spessore). Alla foggiatura è seguita una fase di essiccamento a temperatura ambiente: date le dimensioni ridotte dei provini, tre giorni sono risultati un tempo sufficiente a raggiungere lo stato di cuoio. I campioni sono stati infine cotti in muffola a una temperatura di 800°C per nove ore e lasciati raffreddare lentamente all'interno del forno per prevenire la formazione di fessurazioni o la rottura da shock termico. La Figura 7 mostra l'aspetto dei campioni al momento della foggiatura, essiccati e dopo cottura, e i materiali utilizzati.

Figura 7: Materie prime utilizzate nella preparazione dell'impasto ceramico, argilla, acqua e sabbia. In basso, i campioni nei tre diversi momenti: subito dopo la foggiatura (stato verde), dopo essiccamento (stato di cuoio) e dopo la cottura.

La temperatura di cottura dei mattoncini è stata fissata a 800°C per riprodurre le condizioni di un'antica fornace (le ceramiche odierne, infatti, vengono sottoposte a temperature

maggiori di 950°C, vedi tabella 1) e perché è una temperatura ideale per testare i diversi prodotti consolidanti. In base allo studio di Cultrone et al. (G. Cultrone, 2012), infatti, temperature inferiori a 950°C limiterebbero la possibilità della ceramica di raggiungere un elevato grado di vetrificazione della matrice risultando così meno solida e più sensibile al degrado. Tale ipotesi è stata avvalorata da prove condotte nel nostro laboratorio sottoponendo i provini a tre diverse temperature di cottura (700°C, 800°C e 900°C). Dalle prove è emerso che la cottura a 800°C produce mattoncini che nel giro di breve tempo perdono coesione: i supporti si presentano fortemente lesionati (vedi Figura 8). Pertanto si è scelto di sottoporre tutti i mattoncini a 800°C, in modo da avere supporti decoesi che bene si prestano a un intervento di consolidamento.

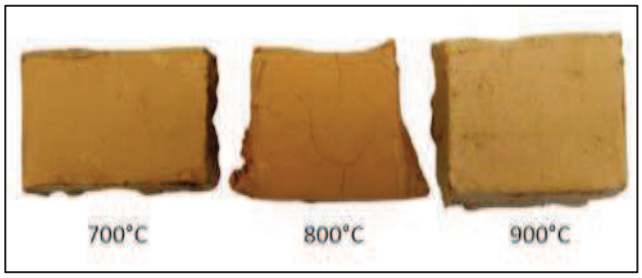


Figura 8: Prove di cottura dei provini in ceramica. Il mattoncino cotto a 800°C è visibilmente lesionato.

I provini utilizzati come supporto per l'impregnazione con i diversi prodotti consolidanti sono stati caratterizzati tramite analisi di spettrometria infrarossa in trasformata di Fourier e osservazioni in microscopia ottica e digitale.

2.2.2. Prodotti selezionati e modalità di applicazione

Di seguito riportiamo una breve descrizione dei prodotti utilizzati e del loro uso nel campo del restauro dei beni culturali.

Acryl 33 è una dispersione acquosa di resina acrilica pura al 100%, un copolimero di etilacrilato-metilmetacrilato (EA/MMA), con ottime caratteristiche di resistenza e stabilità sia per interni che per esterni. Acryl 33 viene distribuito da Bresciani S.r.l. come alternativa al Primal AC-33 della Rohm and Hass, grazie all'analoga formulazione chimica. Viene utilizzata come fissativo e riaggregante di intonaci e affreschi, come additivo per malte e per gesso , come legante per pigmenti e come collante per la velinatura di documenti cartacei (Bresciani S.r.l).

Estel 1000 è un prodotto a base di silicato di etile in soluzione di white spirit D40, distribuito da CTS S.r.l. Estel 1000 è particolarmente indicato per il trattamento consolidante e preconsolidante di materiali lapidei di natura silicatica, come terrecotte, laterizi e intonaci degradati, ma può essere anche utilizzato nel caso di supporti di natura carbonatica. Gli esteri etilici dell'acido silicico, di cui è composto l'Estel 1000, reagiscono con l'umidità atmosferica e si trasformano in gel di silice e alcool etilico attraverso reazioni di idrolisi e di policondensazione, descritte globalmente dalla:

$$[Si(OEt)_4]_n + 2\ nH_2O \rightarrow nSiO_2 + 4\ nEtOH$$

Il gel di silice si lega chimicamente al supporto tramite reazioni di condensazione, migliorandone le proprietà meccaniche. Il prodotto consolidante completa la sua reazione dopo circa quattro settimane con temperatura ambiente di 20°C e umidità relativa del 40-50%. L'uso dell'Estel 1000 presenta numerosi vantaggi:

- non provoca la formazione di sottoprodotti secondari dannosi;
- viene uniformemente assorbito dal materiale lapideo, raggiungendone il nucleo sano;
- lascia il materiale trattato permeabile al vapor d'acqua;
- mantiene inalterato l'aspetto esteriore del supporto su cui viene applicato (CTS s.r.l).

NanoEstel è una dispersione acquosa colloidale di silice di dimensioni nanometriche, attorno ai 10-20nm, prodotto da CTS S.r.l. A seguito dell'evaporazione dell'acqua, le particelle si legano tra loro formando un gel di silice determinando così l'effetto consolidante. Rispetto all'Estel 1000, NanoEstel presenta il vantaggio di poter essere applicato anche in ambienti umidi e di avere un tempo di presa ridotto (3-4 giorni). Non provoca la formazione di sottoprodotti dannosi, riduce poco la permeabilità al vapore, ma ha una capacità di penetrazione inferiore rispetto al silicato d'etile (CTS s.r.l).

Acryl 33 e Estel 1000 sono stati utilizzati tal quali, mentre Nanoestel è stato ulteriormente diluito. I prodotti sono stati applicati con pennello, interponendo o meno un foglio di carta giapponese in quanto quest'ultima sembrerebbe rallentare l'evaporazione del solvente delle formulazioni applicate e ridurre o evitare la formazione del gel in superficie (Donà C. , 2012). Per ciascun tipo di trattamento é stata predisposta una serie di provini in modo da ripetere più volte una stessa analisi ottenendo, così, valori medi significativi. In particolare seguendo anche le indicazioni relative ai singoli prodotti presenti sulle schede tecniche e da dati di letteratura è stato deciso di procedere nel seguente modo:

- Acryl 33 è stato applicato su tre provini.
- Estel 1000 è stato applicato su un totale di dodici provini, di cui sei senza previo inumidimento con etanolo, a loro volta con e senza carta giapponese, e sei inumiditi con etanolo, con e senza carta giapponese.
- NanoEstel è stato diluito con acqua: su tre campioni è stato steso il prodotto diluito in rapporto 1:1; su altri tre è stato applicato il prodotto diluito 1:2. Per favorire la penetrazione del consolidante all'interno del supporto, la superficie di alcuni provini è stata inumidita con un'emulsione di acqua e tensioattivo Tween 20 all'1%.

Per stabilire la quantità di consolidante da applicare, sono state effettuate delle prove preliminari valutando per ogni prodotto la quantità in ml a cui corrisponde il rifiuto[13], modalità di applicazione consigliata dai produttori. Mentre per l'Estel 1000 la saturazione giunge a ≈ 12ml/cm^2, NanoEstel già con 3ml/cm^2 di prodotto diluito 1:1 si deposita sulla superficie senza penetrare ulteriormente all'interno del supporto. Lo stesso rifiuto

[13] Rifiuto o saturazione: quando la superficie su cui è stato applicato il prodotto consolidante rimane bagnata per un minuto.

corrisponde ad Acryl 33. Si è scelto allora di applicare la stessa quantità di consolidante, 3ml/cm^2, su tutti i provini.

Avvenuta l'impregnazione, tutti i provini sono stati posti ad asciugare a temperatura e umidità ambiente per circa 40 giorni, tempo sufficiente per il completamento della reazione sol gel dell'Estel 1000. Dopo tale periodo, si è proseguito con l'indagine e la valutazione dei diversi trattamenti.

2.2.3. Parametri di valutazione dell'efficacia

Allo scopo di valutare il comportamento e le prestazioni dei prodotti consolidanti, sono stati eseguiti tre tipi di misure sui provini, prima e dopo il trattamento.

Attraverso **misure ponderali** si è in primo luogo determinata la percentuale di consolidante depositata all'interno dei provini, considerando il peso secco raggiunto dopo il trattamento in relazione al peso iniziale dei provini stessi.
Per poter valutare la quantità di prodotto consolidante penetrato e depositato all'interno dei provini, i campioni sono stati pesati sia prima sia dopo l'applicazione dei diversi prodotti. A 40 giorni dal trattamento, durante i quali è stato raggiunto il peso costante di tutti i provi impregnati, sono state calcolate le variazioni ponderali mettendo in evidenza le quantità ΔP e le percentuali $\Delta P_s\%$ di prodotto secco depositato all'interno del materiale ceramico:

$$\Delta P_s\% = \frac{P_s - P_0}{P_0} * 100$$

dove P_s è il peso del provino dopo il trattamento (e in seguito all'evaporazione del solvente) e P_0 è il peso dello stesso provino prima del trattamento.

Le proprietà idrofobiche dei consolidanti sono state valutate attraverso **misure di angolo di contatto** condotte sulla superficie dei provini. Il procedimento utilizzato durante le prove si basa sulla NORMAL 33/89 (Raccomandazioni NORMAL 33/89): con una micro siringa si fa cadere una microgoccia di acqua distillata di volume pari a 4µl sulla superficie del provino; tale goccia viene osservata tramite microscopio dotato di goniometro e leggendo l'angolo che la superficie forma con quella del campione si ricava l'angolo di contatto.

Infine sono state valutate le variazioni morfologiche della superficie trattata mediante microscopio ottico digitale a contatto Dino-Lite e sono state valutate le variazioni cromatiche attraverso **misure colorimetriche** sui campioni prima e dopo l'applicazione dei prodotti consolidanti.

La destinazione d'uso dei reperti rinvenuti nello scavo di Torcello è l'ambiente museale, un ambiente protetto da agenti atmosferici esterni e in cui i valori di temperatura e umidità sono ben controllati. Proprio per questo si è scelto di dare maggiore peso nella valutazione dell'efficacia del consolidamento al parametro colorimetrico, piuttosto che non a parametri legati all'impermeabilizzazione - idrofobizzazione della superficie.

2.3. Interventi alternativi

Accanto al consolidamento tradizionale, si è scelto di provare sistemi innovativi del tutto sperimentali volti alla ricostruzione del sistema vetrina-supporto ceramico, tramite applicazione di film adesivi a base di PET e attraverso la ricostruzione stessa della vetrina con formulazioni bassofondenti. I reperti di Torcello, infatti, presentano distacchi del rivestimento vetroso che, oltre alla funzione estetica e decorativa, fungeva anche da protezione. Gli interventi alternativi qui presentati vogliono quindi ripristinare la protezione offerta dall'originale vetrina.
Si tratta di un approccio del tutto sperimentale, sistemi irreversibili (ma d'altronde anche un consolidamento lo è!) che non vogliamo imporre come nuove metodologie di restauro ma semplicemente valutare alcune alternative.

2.3.1. Applicazione di film adesivi a base di PET

Il polietilentereftalato (PET) è una resina termoplastica appartenente alla famiglia dei poliesteri, composta da ftalati. Il PET può assumere una forma amorfa o semi-cristallina in base al tipo di processo e alle temperature di fusione raggiunte durante la sua produzione, con una colorazione trasparente nel primo caso e bianca ed opaca nel secondo. Inizia a degradare intorno ai 300°C e si decompone alla temperatura di 340 °C, con formazione di acetaldeide e altri composti (Nuovaplast).
Il PET trova impiego in diversi settori: l'utilizzo principale riguarda la produzione di contenitori per bevande e per cibi, altri esempi riguardano la produzione di film, tubi, pelli per batterie musicali, etichette (*sleeves*), ecc, e nell'ambito sanitario una delle più recenti applicazioni è la costruzione di vasi sanguigni artificiali (Lamon, 2012). Con il PET vengono realizzate anche le *pouches*, i rivestimenti trasparenti usati per la plastificazione dei documenti.

Le *pouches* sono composte da una sovrapposizione di due strati polimerici: uno esterno e più solido in PET e uno interno in etilenvinilacetato (EVA) che funge da adesivo quando sottoposto ad alte temperature (ABC Office). Lo spessore di una *pouch* varia tra gli 80µm e i 250µm e con esso anche la temperatura che la plastificatrice deve raggiungere per garantire la perfetta adesione tra il documento che desideriamo rivestire e le due pouches tra le quali il documento viene interposto. La maggior parte dei siti web riguardanti la vendita di prodotti per ufficio (www.novavisioninc.com, laminationdepot.com, www.laminationbasics.com) raccomanda di adoperare una temperatura di 120°C per *pouches* di 125µm.

Il nostro intervento alternativo prevede l'applicazione di una *pouch* (della 5StarOffice) dello spessore di 125µm sulla superficie di provini in ceramica, somministrando il calore necessario a garantire l'adesione del film in PET attraverso un termocauterio[14]: un sistema

[14] Il termocauterio è un'attrezzatura professionale utilizzata nelle operazioni di restauro in cui si richiede una micro applicazione di temperatura e pressione. È dotato di un sistema di regolazione della temperatura (che

simile alle soluzioni fai-da-te per la plastificazione di documenti in casa in cui, in assenza dell'apposita strumentazione, il calore viene somministrato da un ferro da stiro. Tra la *pouch* e la superficie metallica del termocauterio viene interposto un foglio di carta siliconata.
Per determinare la temperatura necessaria a favorire l'adesione tra *pouch* e superficie ceramica, sono state eseguite prove preliminari somministrando valori di temperatura crescenti con l'utilizzo di un termocauterio a temperatura controllabile. I 120°C indicati dai siti sopra citati come la temperatura ideale per la plastificazione di documenti, sono risultati insufficienti; la perfetta adesione è stata raggiunta a 230°C.
Strisce di dimensioni 4,6cm x 1,5cm (lunghezza x larghezza) sono state ricavate da fogli adesivi a base di PET, applicate sui provini in ceramica di dimensioni 4cm x 4cm x 1cm (lunghezza x larghezza x spessore) precedentemente realizzati (vedi *2.2.1 Preparazione dei supporti*) e sottoposte a una temperatura di 230°C per 2 minuti. La Figura 9 mostra l'aspetto del foglio di PET prima e dopo l'applicazione su un campione da noi prodotto.

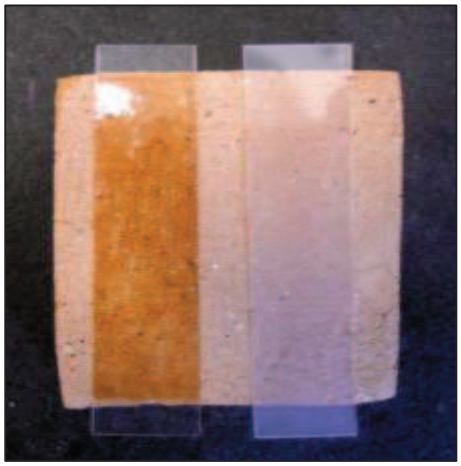


Figura 9: Strisce adesive in PET, prima e dopo l'attivazione a caldo con termocauterio (rispettivamente a destra e sinistra).

Al fine di valutare l'invasività dell'intervento, è stato eseguito un **peel test**: le strisce sono state prima pesate e poi applicate sia sui materiali ceramici che su lastrine di vetro. Dopo una settimana, le strisce sono state strappate e ripesate allo scopo di valutare se e quanto materiale veniva asportato dai supporti ceramici.
Grazie ad osservazioni di **microscopia ottica digitale** e **misure colorimetriche** eseguite prima, durante e dopo l'applicazione delle *pouches*, è stato valutato l'effetto estetico e superficiale apportato dall'intervento.

può variare tra i 35°C e i 250°C) e di punte intercambiabili. Il termocauterio viene impiegato nel restauro pittorico per abbassare i sollevamenti di colore durante l'operazione di fermatura.

2.3.2. Ricostruzione della vetrina

Il secondo intervento alternativo è finalizzato alla ricerca di una formulazione bassofondente in grado di ricostruire la vetrina, la cui temperatura di fusione sia compatibile con i reperti di Torcello.
Come già visto nel capitolo introduttivo, per abbassare il punto di fusione di una miscela vetrificabile bisogna aggiungere ad essa i fondenti (vedi *1.2 La ceramica invetriata*). I fondenti utilizzati nelle nostre formulazioni sono due: l'ossido di piombo e l'ossido di boro.

Le vetrine piombifere sono state formulate secondo le indicazioni di Molera (J. Molera, 2001): le polveri di PbO_2 puro (Carlo Erba) e SiO_2 puro (Egar) sono state mescolate in diverse proporzioni (rapporto PbO_2/SiO_2: 70/30, 75/25, 80/20) e applicate in forma di sospensione acquosa, a pennello, su piastrelle in terracotta fornite dalla ditta nissena Ceramiche d'Oscar. Nella fase di ricostruzione della vetrina abbiamo infatti preferito utilizzare le piastrelle rispetto ai supporti creati in laboratorio per la fase di consolidamento e di applicazione dei film adesivi in PET, in quanto supporti ceramici stabili capaci di sopportare la ricottura in forno. La quantità di acqua utilizzata per disperdere 1g di miscela è ≈2ml. Dopo 24 ore di essiccamento a temperatura ambiente, le vetrine[15] sono state cotte in muffola a 600, 700 e 800°C con una velocità di riscaldamento di 150°C/h. La Figura 10 mostra l'aspetto delle miscele di ossido di piombo e silice una volta applicate sulla ceramica.

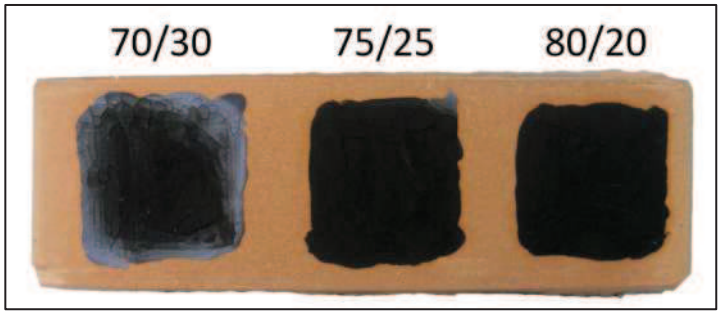


Figura 10: Miscele piombifere applicate a pennello su terracotta. Procedendo da sinistra verso destra: miscela PbO_2/SiO_2 70/30, 75/25, 80/20.

Le materie prime usate per la preparazione di vetrine boriche sono SiO_2 puro e borace (Sigma). Il borace, $Na_2B_4O_7{\cdot}10H_2O$, è fonte sia di ossido di boro che di ossido di sodio.
L'ossido di boro, B_2O_3, a temperature superiori ai 300°C forma un fuso viscoso capace di dissolvere gli ossidi metallici e formare miscele eutettiche con un punto di fusione basso. Oltre a comportarsi da fondente, B_2O_3 riduce la viscosità della vetrina, ne migliora la brillantezza e ne aumenta la resistenza agli shock termici. Inoltre esercita una forte azione solvente nei confronti del corpo ceramico portando a una migliore interazione tra supporto e vetrina, riducendo così l'eventuale formazione di cavilli (Stefanov, 2000).
Il borace viene adoperato nella formulazione di vetrine prive del tossico ossido di piombo ma, poiché è solubile in acqua, non può essere applicato come sospensione acquosa (F.

[15] Per comodità, in questa sede verrà utilizzato il termine "vetrina" anche quando la miscela non ha ancora raggiunto lo stato vetroso.

Hamer, 2004). Proprio per questo le miscele silice-borace sono state applicate sul supporto ceramico sotto forma di polveri, cercando di ottenere uno spessore omogeneo.

Si è scelto di provare arbitrariamente tre formulazioni: una miscela silice/borace in rapporto 25/75, la miscela silice/borace/vetro macinato (l'utilizzo di materiale scarsamente cristallino o vetroso, come il vetro macinato, dovrebbe aumentare la reattività tra le varie componenti e soprattutto abbassare il punto di fusione) in rapporto 25/50/25 e una miscela SiO_2/ B_2O_3 25/75 (vedi Figura 11). Una volta applicate, le vetrine sono state cotte in muffola a 600, 700 e 800°C con una velocità di riscaldamento di 150°C/h.

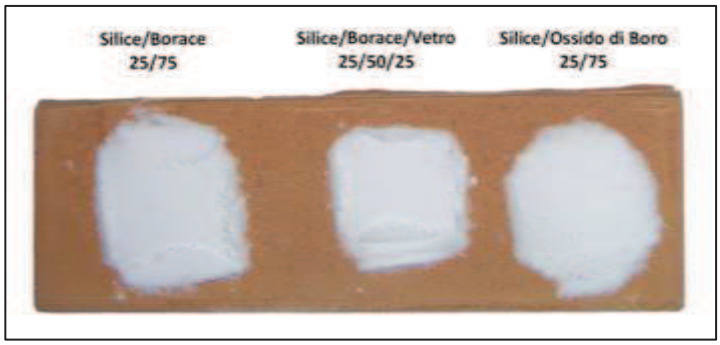


Figura 11: Miscele boriche applicate su terracotta. Procedendo da sinistra verso destra: miscela silice/borace 25/75, silice/borace/vetro 25/50/25, SiO_2/ B_2O_3 25/75.

Figura 12: Sospensione acquosa di vetro macinato applicata su terracotta.

Oltre alla preparazione di vetrine attraverso la formulazione di miscele bassofondenti, si è provato a ottenere lo stato vetroso tramite applicazione di una sospensione acquosa di vetro macinato. Rottami di vetreria da laboratorio sono stati macinati con l'ausilio di un mulino e 1g della polvere ottenuta è stata dispersa in acqua (≈2ml) e applicata a pennello sulla piastrella in terracotta. Le vetrine hanno subito una cottura in muffola a 700 e 800°C, con velocità di riscaldamento di 150°C/h. La Figura 12 mostra l'aspetto della sospensione di vetro macinato una volta applicata sulla ceramica.

Tutte le vetrine, una volta cotte, sono state osservate in **microscopia ottica** e in **microscopia elettronica** (SEM).

2.4. Tecniche di indagine

In questa sezione vengono presentate le tecniche analitiche usate nel lavoro di tesi. Le nozioni teoriche riguardo i principi su cui si basa ogni tecnica sono state intenzionalmente omesse[16].

Le informazioni riguardo la caratterizzazione chimica, mineralogica e strutturale dei campioni originali di Torcello e di quelli realizzati appositamente in laboratorio, il comportamento e le prestazioni dei prodotti consolidanti e dei film adesivi a base di PET, e l'aspetto morfologico delle vetrine bassofondenti, sono state ottenute mediante le tecniche analitiche riassunte nella Tabella 4.

Tabella 4: Tecniche d'indagine utilizzate per i quattro macro-argomenti in cui è suddivisa la tesi.

Tecniche analitiche	Reperti Torcello	Consolidamento	Film PET	Vetrine
Microscopia ottica	X	X	X	X
Fluorescenza a raggi X	X			
Spettrofotometria infrarossa (FTIR)	X	X	X	
Microscopia elettronica a scansione (SEM/EDX)	X			X
Colorimetria		X	X	

2.4.1. Microscopia ottica (MO)

La microscopia ottica è un'analisi non invasiva che permette di approfondire l'esame macroscopico eseguito a occhio nudo. Gli strumenti utilizzati in questo lavoro sono due: un microscopio stereoscopico Olympus S2X16, e un microscopio ottico digitale a contatto Dino-Lite AM4113.

Allo stereomicroscopio sono state osservate le sezioni lucide dei reperti di Torcello e delle terrecotte invetriate prodotte in laboratorio. Per ottenere sezioni osservabili al microscopio i campioni sono stati inglobati in resina poliestere (resina per colate C95B della G. Angeloni) e in seguito lappati per via umida con l'ausilio di carte abrasive a grana decrescente. Le stesse sezioni sono state poi utilizzate anche per le analisi in microscopia elettronica a scansione. Nel caso dei reperti di Torcello, l'osservazione al microscopio ottico ha permesso di raccogliere una serie di indicazioni sul corpo ceramico e sulle sue principali caratteristiche (massa di fondo, presenza di inclusi, il rapporto tra i diversi componenti), e sui rivestimenti (presenza/assenza di ingobbio, colore e spessore dello strato vetroso). Nel caso delle terrecotte invetriate in laboratorio, l'osservazione al microscopio ha consentito di avere una prima idea sull'omogeneità della distribuzione della vetrina sulla terracotta, sul suo spessore e sulla sua trasparenza/opacità.

[16] Per le informazioni riguardanti le diverse tecniche analitiche, si rimanda alla letteratura specifica (E. Ciliberto, 2000).

Al microscopio digitale a contatto sono state eseguite indagini superficiali dei supporti creati in laboratorio per l'applicazione dei prodotti consolidanti e dei film in PET per osservare eventuali variazioni morfologiche ed estetiche apportate dai suddetti trattamenti. Il microscopio Dino-Lite è infatti capace di fornire immagini (acquisite e elaborate grazie al rispettivo software Dino Capture 2.0) di porzioni limitate di superfici fino a 230 ingrandimenti. Lo strumento è stato utilizzato anche per osservare le superfici dei reperti di Torcello, per apprezzare l'eventuale presenza di incrostazioni o alterazioni dello strato più esterno della vetrina.

2.4.2. Fluorescenza a raggi X (XRF)

La fluorescenza a raggi X a dispersione di energia è un'analisi non distruttiva che può essere eseguita direttamente sulla superficie del campione in esame in quanto si basa sull'impiego di rivelatori allo stato solido che effettuano la lettura in contemporanea di tutto lo spettro delle energie emesse dagli atomi del campione eccitati dai raggi X (Caprio, 2007). L'analisi XRF permette di identificare elementi maggiori, minori e in tracce, dal sodio all'uranio.
La fluorescenza a raggi X è stata utilizzata per identificare la composizione chimica dell'impasto ceramico e delle vetrine dei reperti di Torcello. Una differenza nella composizione chimica delle ceramiche in esame può significare che i manufatti siano stati prodotti in siti diversi o attraverso diversi processi tecnologici e materie prime (A. Iordanidis, 2009). I campioni sono stati utilizzati tal quale, rivolgendo di volta in volta la vetrina e il corpo ceramico verso il fascio a raggi X. Lo strumento impiegato è uno spettrofotometro a raggi X Philips MiniPal. Le analisi sono state condotte lavorando senza filtro in atmosfera inerte di elio a 20kV e 30μA. In alcuni casi, per ottenere un valore di conteggi entro la soglia di accettabilità (4000-8000), è stato necessario modificare il valore della corrente. È stato inoltre possibile eseguire analisi semi quantitative sui reperti: in questo caso, non essendo lo strumento dotato di standard, le percentuali riportate sono significative se paragonate tra loro.

2.4.3. Spettrofotometria infrarossa (FTIR)

La spettrofotometria infrarossa in trasformata di Fourier è una tecnica basata sull'assorbimento, da parte delle molecole dei materiali in esame, di radiazioni infrarosse. Il conseguente verificarsi di moti vibrazionali e rotazionali delle molecole stesse che ne permettono la caratterizzazione (Caprio, 2007).
La spettrofotometria FTIR è stata impiegata per la caratterizzazione dei reperti di Torcello e dei supporti ceramici creati in laboratorio.
I minerali identificati in un manufatto archeologico possono essere classificati in: *minerali primari*, quelli presenti nelle materie prime, come il quarzo, che non subiscono reazioni in un vasto range di temperatura; *minerali di cottura*, come i pirosseni, prodotti da reazioni indotte dall'aumento della temperatura; *minerali secondari*, che si formano durante l'uso del manufatto ceramico e principalmente durante la sepoltura, come risultato delle trasformazioni dei minerali di cottura metastabili o della permeazione di soluzioni (G.E. De

Benedetto, 2002). Le analisi FTIR possono essere in grado di fornire indicazioni riguardo gli aspetti produttivi del manufatto ceramico: la presenza o meno di determinati minerali è legata al tipo di atmosfera (ossidante/riducente) e alla temperatura di cottura (G.E. De Benedetto, 2002) (R. Ravisankar S. K., 2011).

Lo strumento utilizzato per effettuare le analisi sui reperti di Torcello e sui supporti ceramici è uno spettrofotometro FTIR Nicolet Nexus 750. Dopo aver rimosso lo strato più esterno del corpo ceramico per evitare il campionamento di possibili sostanze estranee dovute all'ambiente di seppellimento (nel caso dei reperti di Torcello), è stata prelevata una quantità di campione molto esigua, macinata finemente in un mortaio d'agata e infine miscelata con KBr. Il tutto è stato poi messo all'interno di un pastigliatore e sottoposto a compressione per ottenere delle pastiglie. Per quanto riguarda le ceramiche di Torcello, sono state preparate pastiglie sia del corpo ceramico che della vetrina, separando quest'ultima dal supporto meccanicamente attraverso l'ausilio di un bisturi. Gli spettri sono stati registrati in trasmittanza tra 4000-400 cm^{-1} con una risoluzione pari a 4 cm^{-1}; ogni spettro è il risultato di 64 scansioni. I singoli spettri sono stati poi elaborati nella fase iniziale con il software Omnic 4.0 e ulteriormente elaborati con Origin 8.5 al fine di poter avere una migliore interpretazione e qualità comparativa degli stessi.

2.4.4. Microscopia elettronica a scansione (SEM/EDX)

La microscopia elettronica a scansione, accoppiata alla microanalisi a dispersione di energia a raggi X, consente di ottenere immagini a forti ingrandimenti e di compiere analisi chimiche elementari puntuali o d'insieme dei materiali solidi analizzati. La microscopia SEM/EDX è stata ampliamente utilizzata negli studi di caratterizzazione della ceramica invetriata e non (A. Iordanidis, 2009) (R. Ravisankar S. K., 2011) (V. Tanevska, 2009) (M.J. Feliu, 2004) (M. Özçatal, 2014) (J. Molera, 2001) (C. Viti, 2003). Per quanto riguarda l'applicazione nel campo delle ceramiche di interesse storico-artistico, Tite (Tite M. S., 1992) afferma che si possono ottenere principalmente tre tipi di informazioni da un'analisi al SEM: informazioni sulle materie prime usate, informazioni sui processi di cottura e informazioni sui rivestimenti superficiali, ingobbi e vetrine.
Nel presente lavoro di tesi, la microscopia elettronica è stata impiegata per una valutazione di tipo morfologico, strutturale e micro-chimico del corpo ceramico e dei rivestimenti dei reperti di Torcello e delle terrecotte invetriate in laboratorio. In particolare, l'investigazione è stata focalizzata sulla possibile interazione tra supporto e vetrina con lo sviluppo di un'interfaccia. Grazie alle analisi EDX puntuali è stato possibile identificare alcuni elementi presenti nei campioni, riconducibili a specie caratteristiche dei diversi materiali ceramici.
Lo strumento utilizzato è il SEM JEOL JSM–5600 LV con sonda EDS e le osservazioni sono state condotte in modalità Backscatter (BSE - Backscattered Electrons - elettroni retrodiffusi) e a basso vuoto (il che non rende necessario la metallizzazione delle superfici dei campioni). I campioni analizzati sono le sezioni lucide già osservate in microscopia ottica.

2.4.5. Colorimetria

La colorimetria è una tecnica analitica non invasiva che permette di ottenere informazioni qualitative riguardo il colore delle superfici in esame. Le analisi colorimetriche sono state eseguite sui supporti ceramici utilizzati nella fase di consolidamento e di applicazione dei film adesivi di PET per valutare l'effetto estetico e superficiale comportato dai due tipi di trattamento.

Lo strumento utilizzato è uno spettrofotometro a sfera Konica Minolta CM2600D, con gamma spettrale tra 360 e 740 nm e area di misurazione di 4 mm di diametro; i valori ottenuti sono espressi mediante coordinate CIE L*a*b*. Per poter effettuare le misurazioni in maniera ripetibile sui supporti, è stata creata una mascherina che individua tre aree di ognuna delle quali si ha una misura colorimentrica derivante da tre acquisizioni effettuate in successione dallo strumento e mediate automaticamente.

Capitolo 3

RISULTATI E DISCUSSIONE

I risultati della sperimentazione vengono presentati in questo capitolo, che è diviso in quattro sezioni principali:

- la prima, *3.1 Caratterizzazione dei reperti di Torcello*, relativa alle analisi condotte sugli undici frammenti ceramici riportate sotto forma di scheda per ciascun reperto;
- la seconda, *3.2 Indagini sui supporti ceramici dopo trattamento consolidante*, relativa alla valutazione del consolidamento dei provini ceramici;
- la terza, *3.3 Indagini sui supporti ceramici dopo applicazione dei film adesivi a base di PET*, relativa alla valutazione dell'applicazione dei film adesivi a base di PET
- la quarta, *3.4 Ripristinare la vetrina*.

In ogni sezione, i risultati vengono discussi nel paragrafo *Discussione dei risultati*.

3.1. Caratterizzazione dei reperti di Torcello

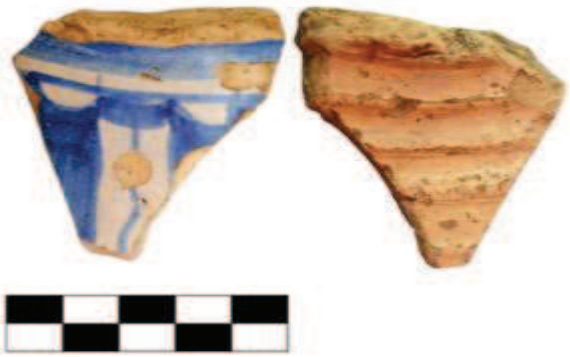
Gli undici reperti di Torcello sono stati caratterizzati a livello chimico, strutturale e morfologico grazie a osservazioni in microscopia ottica, digitale ed elettronica, analisi di fluorescenza ai raggi X e di spettrometria infrarossa in trasformata di Fourier.

I risultati delle analisi relativi a ciascun campione vengono presentati sotto forma di schede. Nel riquadro microscopia ottica le foto inserite riguardano l'osservazione dei campioni con stereomicroscopio e Dino-Lite, e l'osseravazione delle sezioni lucide con stereomicroscopio.

Di tutti i campioni sono state eseguite analisi in fluorescenza ai raggi X e in spettroscopia infrarossa, mentre le analisi in microscopia elettronica sono state condotte sui campioni CR1, CR3, CR12, CR14, CR15, CR18, CR21 e CR23.

La terminologia utilizzata per definire i reperti ceramici e la datazione degli stessi è stata indicata dagli archeologi al momento della fase di catalogazione dei pezzi.

CAMPIONE CR1

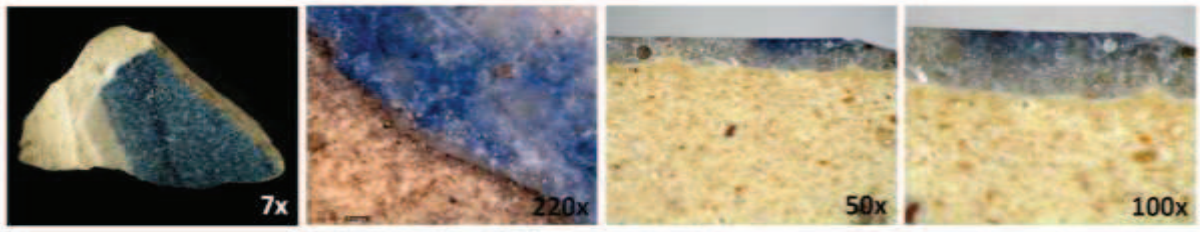


FRAMMENTO DI: piede attribuibile a un boccale. Sono visibili nel retro del frammento linee di tornitura.

DIMENSIONI: circa 5cm x 5cm

DECORAZIONE: rivestimento bianco e azzurro, distaccato in due punti del frammento.

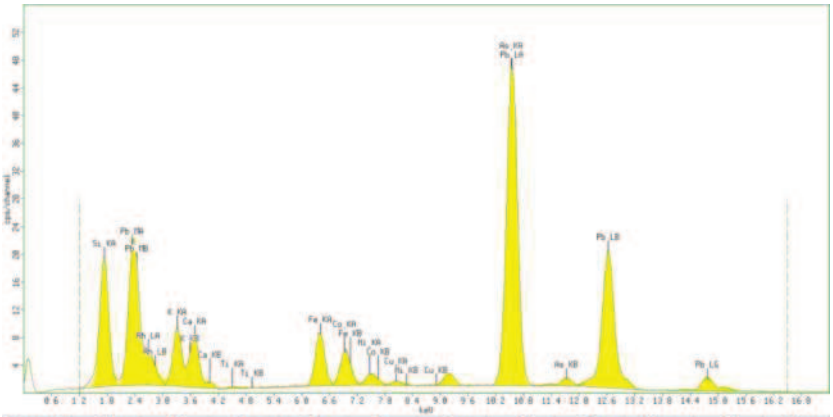
MICROSCOPIA OTTICA



CORPO CERAMICO: Matrice chiara, compatta e omogenea, con abbondanti inclusi bruni e grigi di varie dimensioni.

RIVESTIMENTO: Vetrina bianca e blu, sulla cui superficie si notano numerosi *pinholes*[17]. In sezione il rivestimento presenta uno spessore variabile e al suo interno troviamo bollicine di varie dimensioni e inclusi.

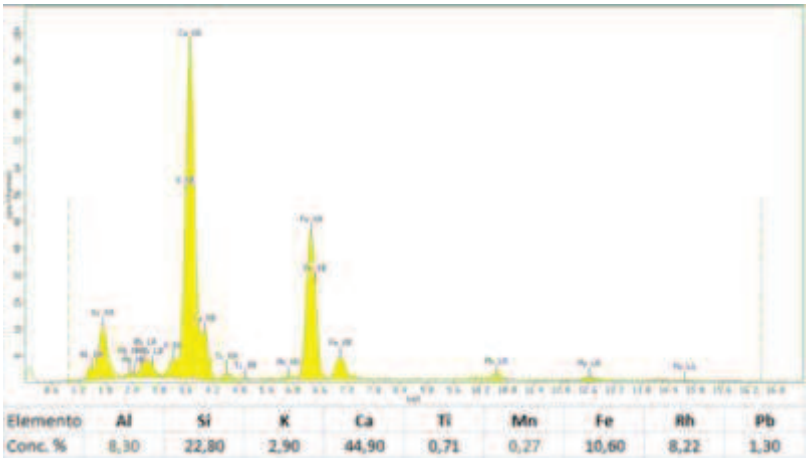
FLUORESCENZA A RAGGI X



Elemento	Si	K	Ca	Ti	Fe	Co	Ni	Cu	As	Rh	Pb
Conc. %	29,40	7,04	4,50	0,10	1,73	0,90	0,27	0,10	1,90	10,46	43,60

VETRINA: Gli elementi maggiormente presenti sono il Pb (43,60%), l'elemento fondente della vetrina, e il Si (29,40%), l'elemento vetrificante.
Co, Ni, Cu e As potrebbero essere indicativi della decorazione in blu: il cobalto caratterizza la composizione della zaffera, un pigmento impiegato per gli azzurri nella ceramica. La composizione della zaffera è caratterizzata, oltre che da intenzionali aggiunte di ossidi di Fe, Cu e/o Mn, dalla presenza di impurezze di elementi generalmente associati al Co, ovvero Ni e As, in base all'origine del minerale utilizzato (C. Seccaroni, 2004).

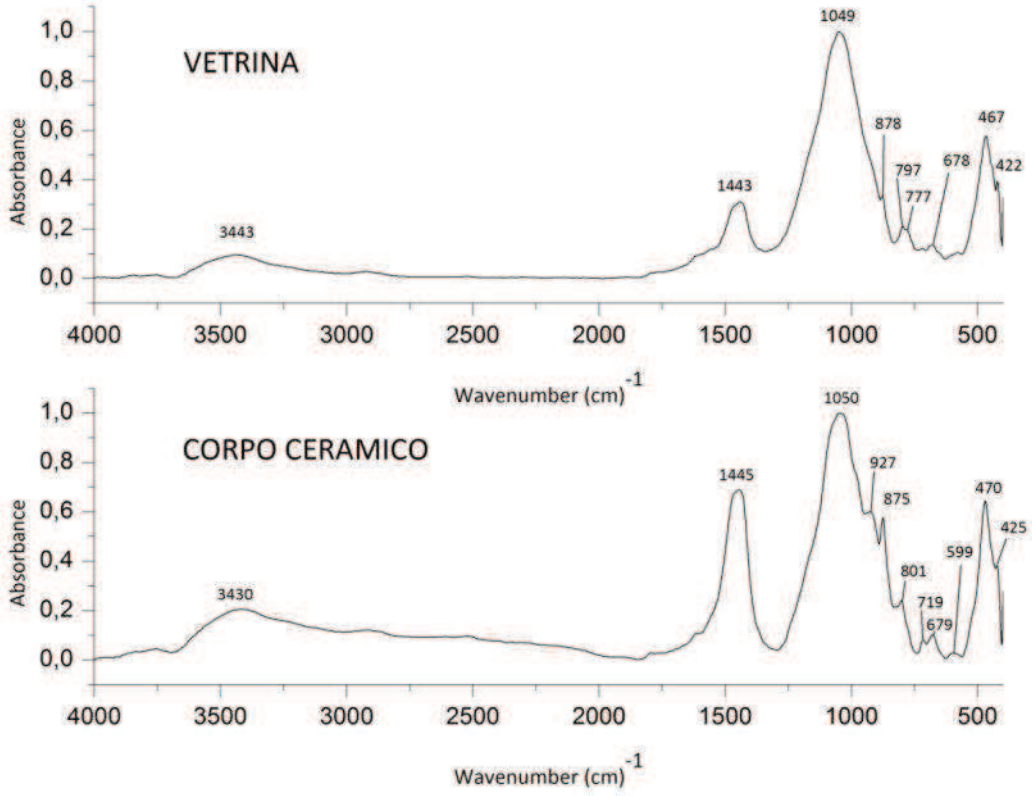
[17] Forellini presenti sulla vetrina ceramica legati alla fase di evaporazione dei gas durante la cottura.



Elemento	Al	Si	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Rh	Pb
Conc. %	8,30	22,80	2,90	44,90	0,71	0,27	10,60	8,22	1,30

CORPO CERAMICO: sono presenti gli elementi tipici delle argille, Al, Si, Ca, Fe. Il Pb è da attribuire alla presenza della vicina vetrina. Il Ca è presente in misura maggiore rispetto agli altri elementi (44,90%) e ciò conferisce all'impasto un colore variabile chiaro, nocciola rosato.
Sono presenti in quantità minori anche Ti e Mn.

SPETTROFOTOMETRIA INFRAROSSA



VETRINA: a 3443 cm^{-1} troviamo lo stretching del legame O-H relativo all'acqua assorbita, a 1443 e 878 cm^{-1} ci sono le bande attribuibili alla calcite. Ma a dominare lo spettro sono le bande tipiche delle matrici ricche di silice: a 1049 troviamo la banda dello stretching asimmetrico del legame Si-O-Si, a 797 e 777 cm^{-1} lo stretching simmetrico Si-O, il distintivo doppietto del quarzo, e a 679 e 467 cm^{-1} il bending del legame Si-O (L.F. Vieira Ferreira T. C., 2013). Le bande a 584, 467 e 425 cm^{-1} sono riconducibili alla presenza di feldspato alcalino (G.E. De Benedetto, 2002).

CORPO CERAMICO: a 3430 e 1616 cm^{-1} troviamo rispettivamente lo stretching del legame O-H e il bending H-O-H relativo all'acqua assorbita; a 1445, 875 e 719 cm^{-1} ci sono le bande

attribuibili alla calcite. La grande ampiezza del picco a 1445 cm^{-1} è in linea con l'elevata quantità di Ca rilevata con analisi XRF. Le bande a 1050, 927, 801, 679, 600, 470 e 425 cm^{-1} sono attribuibili a silicoalluminati: in particolare, le bande a 1050, 927 e 600 cm^{-1} a smectiti (montmorillonite e nontronite) (Chukanov, 2014), quelle a 470 e 425 cm^{-1} sia a smectiti che a feldspati alcalini.

Data l'abbondante presenza di calcite, si può supporre che la temperatura di cottura del reperto ceramico non abbia superato gli 800-850°C, temperatura alla quale comincia la decomposizione del carbonato di calcio in CaO e CO_2 (Campanella, 2007).

MICROSCOPIA ELETTRONICA A SCANSIONE

Il campione CR1 presenta una vetrina spessa circa 300µm caratterizzata da numerose bolle e inclusi, la maggior parte dei quali sono di natura quarzosa. Presenti anche silicoalluminati, evidenziati nella foto. L'interfaccia tra vetrina e corpo ceramico si presenta abbastanza netta e non sono stati identificati minerali di neoformazione. La matrice ceramica appare omogenea e non sono visibili inclusi di dimensioni maggiori rispetto alla pasta di fondo. Probabilmente sono state utilizzate delle argille mescolate a sabbie dalla granulometria molto fine.

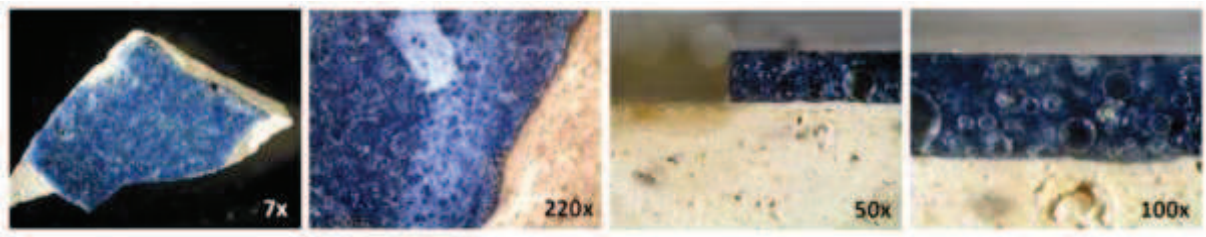
CAMPIONE CR3

FRAMMENTO DI: orlo di un piatto.

DIMENSIONI: circa 4cm x 5cm

DECORAZIONE: rivestimento blu con piccole decorazioni in bianco, distaccato in tre punti del frammento.

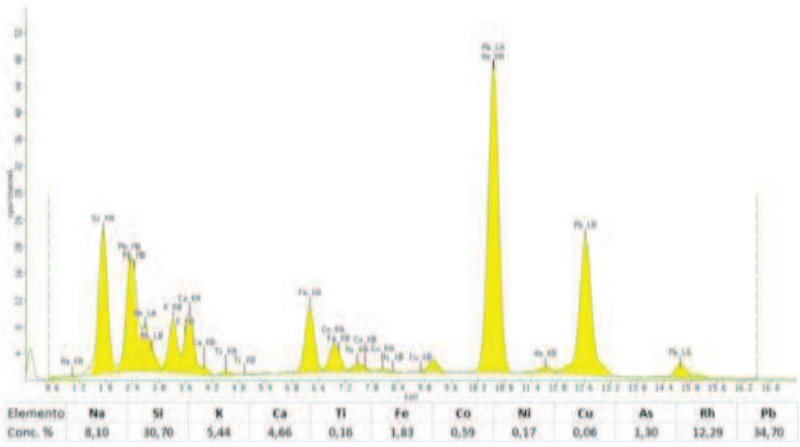
MICROSCOPIA OTTICA



CORPO CERAMICO: Matrice chiara, compatta e omogenea, con inclusi bruni di piccole dimensioni. Sono visibili anche alcune aree grigiastre probabilmente dovute a una combustione incompleta di sostanze organiche presenti nell'impasto argilloso (Caprio, 2007).

RIVESTIMENTO: Vetrina blu. Sulla superficie si notano numerosi *pinholes*. In sezione il rivestimento ha un elevato spessore e presenta bolle di diverse dimensioni e inclusi.

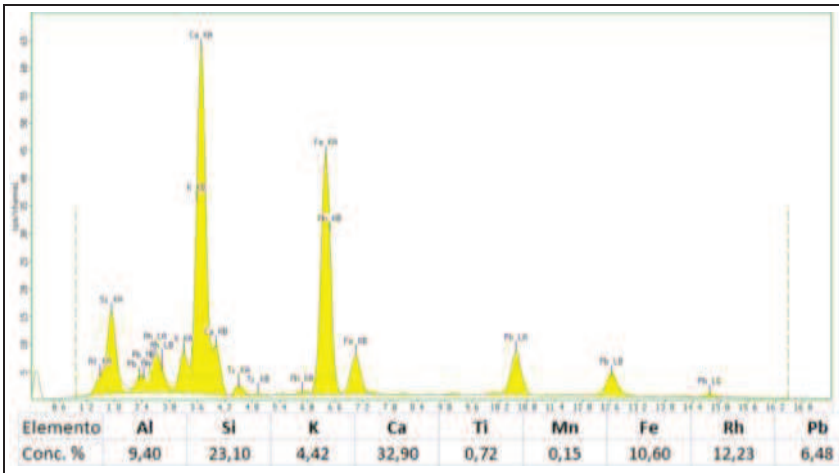
FLUORESCENZA A RAGGI X



Elemento	Na	Si	K	Ca	Ti	Fe	Co	Ni	Cu	As	Rh	Pb
Conc. %	8,10	30,70	5,44	4,66	0,16	1,83	0,59	0,17	0,06	1,30	12,29	34,70

VETRINA: Gli elementi maggiormente presenti sono il Pb (34,70%), l'elemento fondente della vetrina, e il Si (30,70%), l'elemento vetrificante.
Co, Ni, Cu e As potrebbero essere indicativi della decorazione in blu: il cobalto caratterizza la composizione della zaffera, un pigmento impiegato per gli azzurri nella ceramica. La composizione della zaffera è caratterizzata, oltre che da intenzionali aggiunte di ossidi di Fe, Cu e/o Mn, dalla presenza di impurezze di elementi generalmente associati al Co, ovvero Ni e As, in base all'origine del minerale utilizzato (C. Seccaroni, 2004).

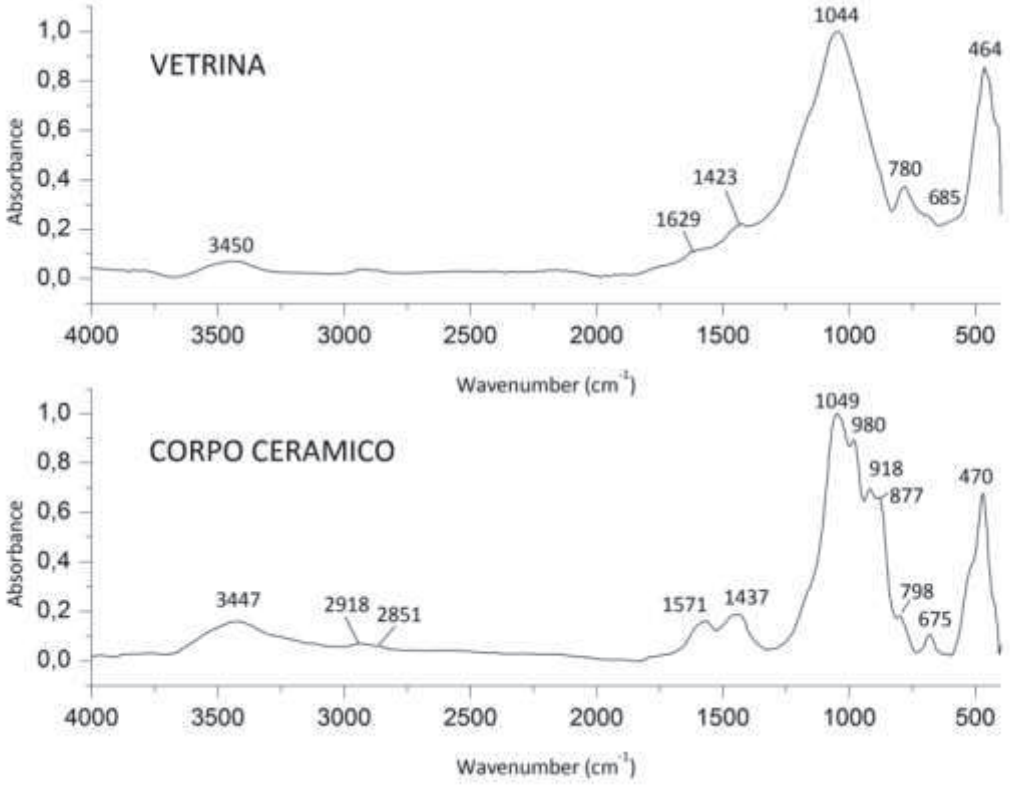
CORPO CERAMICO: sono presenti gli elementi tipici delle argille, Al, Si, Ca, Fe. Il Pb è da attribuire alla presenza della vicina vetrina. Il Ca è presente in misura maggiore rispetto agli



Elemento	Al	Si	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Rh	Pb
Conc. %	9,40	23,10	4,42	32,90	0,72	0,15	10,60	12,23	6,48

altri elementi (32,90%) e ciò conferisce all'impasto un colore variabile chiaro, nocciola.
Sono presenti in quantità minori anche Ti e Mn.

SPETTROFOTOMETRIA INFRAROSSA



VETRINA: a 3450 cm^{-1} troviamo lo stretching del legame O-H e a 1629 il bending H-O-H relativo all'acqua assorbita; a 1423 cm^{-1} c'è una debole banda attribuibili alla calcite. A dominare lo spettro sono le bande tipiche delle matrici vetrose: a 1044 troviamo la banda dello stretching asimmetrico del legame Si-O-Si, a 780 cm^{-1} lo stretching simmetrico Si-O e a 464 cm^{-1} il bending del legame Si-O (L.F. Vieira Ferreira I. F., 2013). Il debole picco a 685 cm^{-1} è attribuibile alla wollastonite, probabilmente derivante dal corpo. La sola rimozione della vetrina dal corpo ceramico è risultata in molti casi difficile a causa delle ridotte dimensioni della stessa; la presenza di composti comuni al corpo ceramico è in molti casi inevitabile e da considerarsi quale composti di contaminazione.

CORPO CERAMICO: a 3447 cm^{-1} troviamo lo stretching del legame O-H dovuto alla presenza di

acqua assorbita nella porosità del materiale. Nella zona dello spettro compresa tra 3000 e 1500 cm^{-1} possiamo identificare tre bande legate alla presenza di materiale organico (lo stretching del C-H a 2918 e 2851 cm^{-1} e lo stretching C=O a 1571 cm^{-1}), che possono essere legati alla contaminazione da parte del terreno di scavo nel quale si trovavano i reperti. Troviamo poi le bande tipiche della calcite a 1437 e 877 cm^{-1}, e quelle dei silicati a 1049, 980, 918, 798, 675 e 470 cm^{-1}. In particolare le banda a 792 cm^{-1} è riconducibile al quarzo, quelle a 1049, 980, 918, 675 e 470 cm^{-1} possono essere attribuiti alla presenza di wollastonite (Chukanov, 2014), in linea con l'abbondante quantità di Ca e Si rilevata ad analisi XRF. La contemporanea presenza di minerali di cottura (la wollastonite si forma dalla reazione tra calcite e silice nelle ceramiche prodotte a partire da argille calcaree) e della piccola quantità di calcite fa supporre che il manufatto sia stato cotto a una temperatura superiore ai 900°C e che la calcite presente sia di origine secondaria, dovuta a processi di deposizione indotti dall'acqua nel terreno di sepoltura (R. Ravisankar, 2010).

MICROSCOPIA ELETTRONICA A SCANSIONE

Il campione CR3 presenta una vetrina spessa circa 450µm caratterizzata da numerose bolle e inclusi, la maggior parte dei quali sono di natura quarzosa. L'interfaccia tra vetrina e corpo ceramico si presenta abbastanza netta e sottile, vicino a essa sono stati identificati cristalli aghiformi di silico alluminati di potassio e piombo. La matrice ceramica è omogenea e caratterizzata da inclusi di quarzo e silicoalluminati come evidenziata dallo spettro EDX.

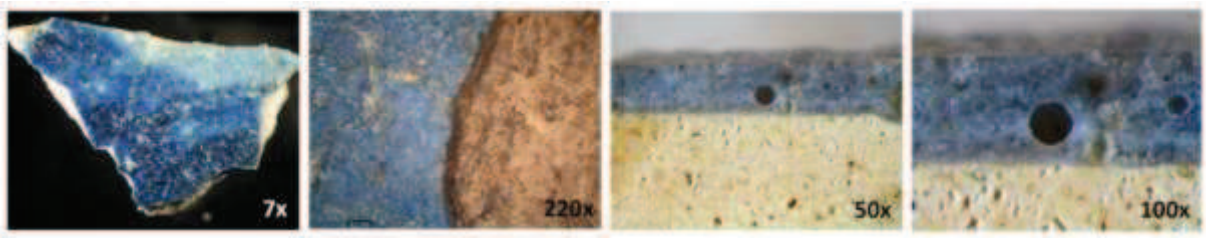
CAMPIONE CR5

FRAMMENTO DI: fondo di un piatto.

DIMENSIONI: circa 4cm x 3,5cm

DECORAZIONE: rivestimento azzurro e blu.

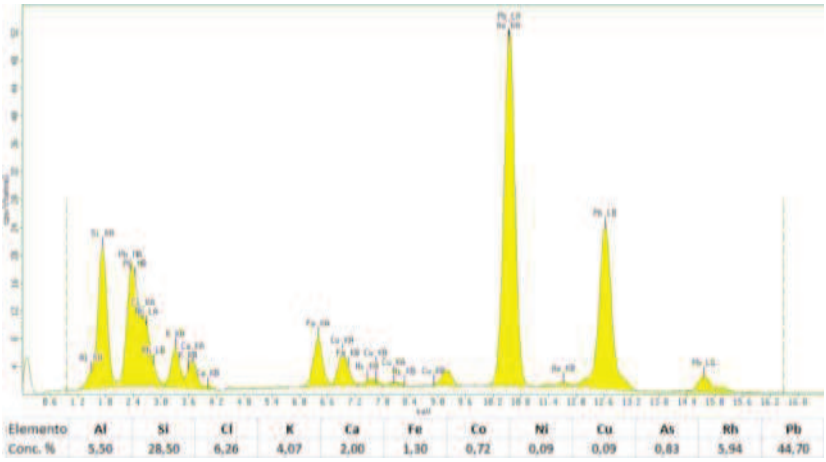
MICROSCOPIA OTTICA



CORPO CERAMICO: Matrice chiara caratterizzata da un'elevata porosità e dalla presenza di inclusi bruni di piccole dimensioni.

RIVESTIMENTO: Vetrina azzurra crettata. In sezione il rivestimento è spesso e caratterizzato al suo interno da numerose bolle e inclusi.

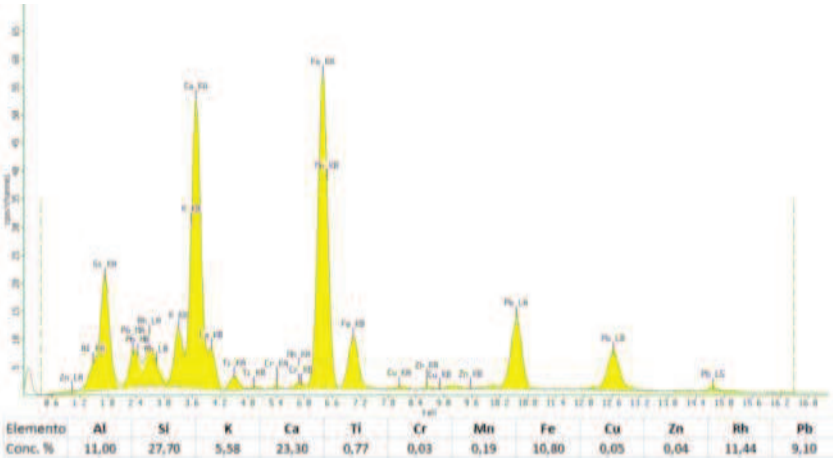
FLUORESCENZA A RAGGI X



Elemento	Al	Si	Cl	K	Ca	Fe	Co	Ni	Cu	As	Rb	Pb
Conc. %	5,50	28,50	6,26	4,07	2,00	1,30	0,72	0,09	0,09	0,83	5,94	44,70

VETRINA: Gli elementi maggiormente presenti sono il Pb (44,70%), l'elemento fondente della vetrina, e il Si (28,50%), l'elemento vetrificante.

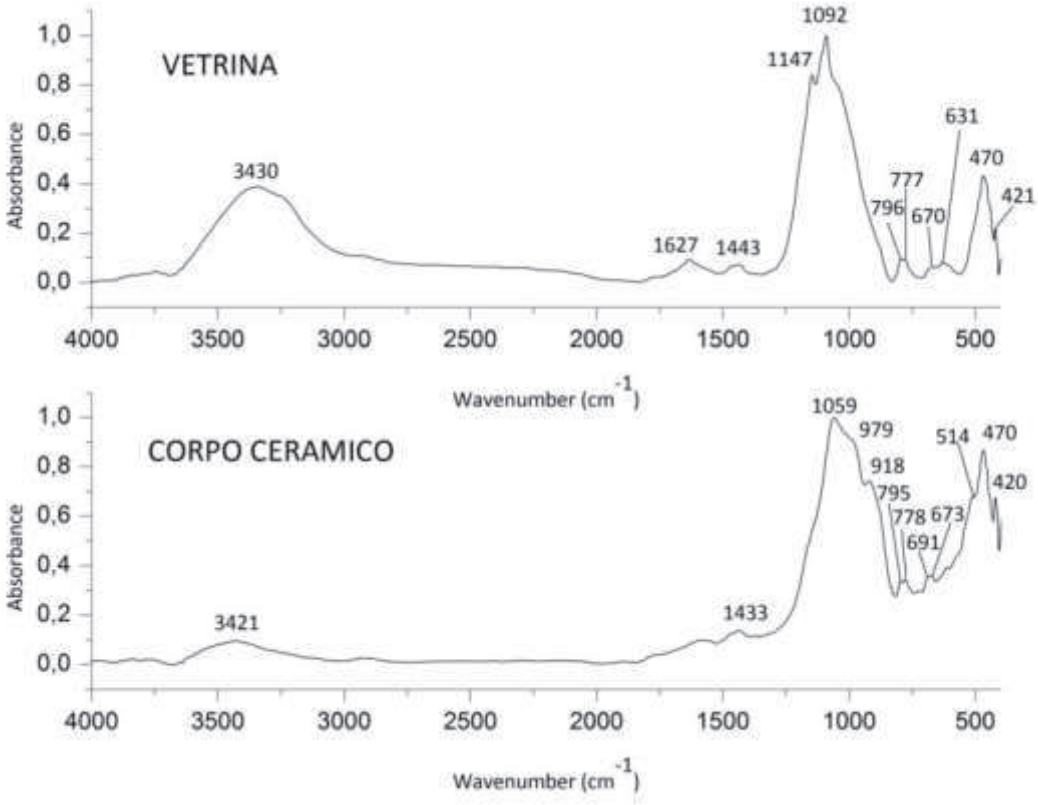
Come per i campioni precedentemente visti, Co, Ni, Cu e As potrebbero essere indicativi della decorazione in blu. La presenza del Cl è potrebbe essere dovuta a cloruri depositati sulla superficie del frammento ceramico.



Elemento	Al	Si	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Cu	Zn	Rh	Pb
Conc. %	11,00	27,70	5,58	23,30	0,77	0,03	0,19	10,80	0,05	0,04	11,44	9,10

CORPO CERAMICO: gli elementi maggiormente presenti sono il Si (27,70%) e il Ca (23,30%). Sono presenti anche gli elementi tipici delle argille, Al, Fe e K, e in minima percentuale Ti, Mn, Cr, Zn e Cu .

SPETTROFOTOMETRIA INFRAROSSA

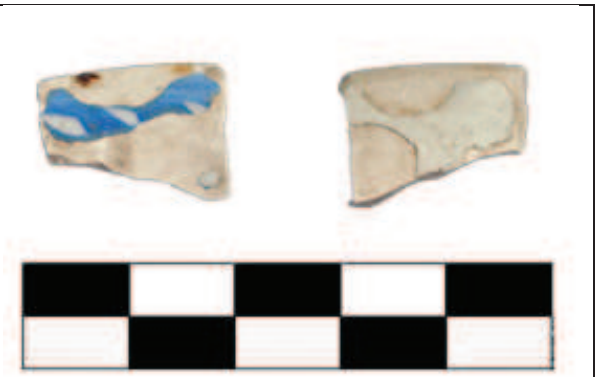


VETRINA: a 3340 cm^{-1} troviamo un grosso picco relativo allo stretching del legame O-H e a 1627 il bending H-O-H relativo all'acqua assorbita; il picco a 1443 cm^{-1} è attribuibile alla calcite. Le bande più intense dello spettro sono quelle del quarzo a 1147, 1092 e il tipico doppietto a 796 e 777 cm^{-1}. A 670 e 470 cm^{-1} troviamo il bending del legame Si-O (L.F. Vieira Ferreira T. C., 2013) . Infine la banda a 421 cm^{-1} è riconducibile alla presenza di feldspato alcalino.

CORPO CERAMICO: a 3421 cm^{-1} troviamo lo stretching O-H relativo all'acqua adsorbita e a 1433 cm^{-1} lo stretching C-O della calcite. Anche in questo reperto troviamo bande attribuibili alla presenza di wollastonite (1059, 979, 918, 673 cm^{-1}) (Chukanov, 2014), in linea con l'abbondante quantità di Ca e Si rilevata ad analisi XRF. Troviamo il quarzo a 778, 795, 691 e

514 cm^{-1} e feldspati alcalini a 467 e 420 cm^{-1} (G.E. De Benedetto, 2002). La contemporanea presenza di minerali di wollastonite e della piccola quantità di calcite fa supporre che il manufatto sia stato cotto a una temperatura superiore ai 900°C e che la calcite presente sia di origine secondaria (R. Ravisankar, 2010).

CAMPIONE CR6

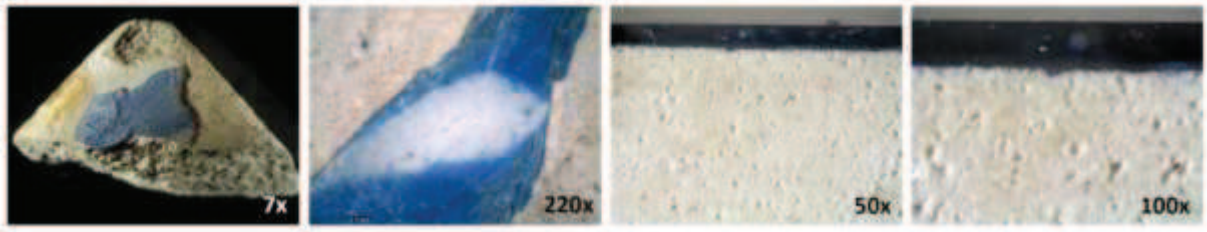


FRAMMENTO DI: orlo di un piatto.

DIMENSIONI: circa 2cm x 2cm

DECORAZIONE: rivestimento azzurro e blu.

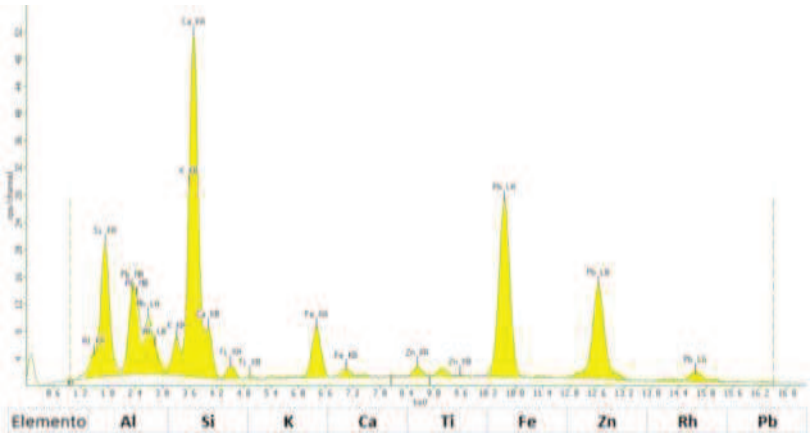
MICROSCOPIA OTTICA



CORPO CERAMICO: Matrice bianca, omogenea e molto compatta, caratterizzata dalla presenza di piccoli pori e piccolissimi inclusi bianchi.

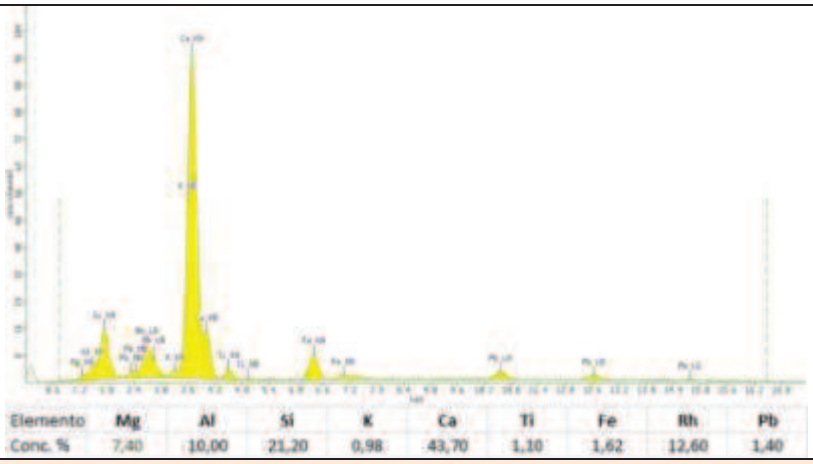
RIVESTIMENTO: Vetrina azzurra trasparente, quasi assenti le bolle.

FLUORESCENZA A RAGGI X



Elemento	Al	Si	K	Ca	Ti	Fe	Zn	Rh	Pb
Conc. %	8,00	25,60	3,30	26,20	0,76	1,48	0,21	13,65	20,80

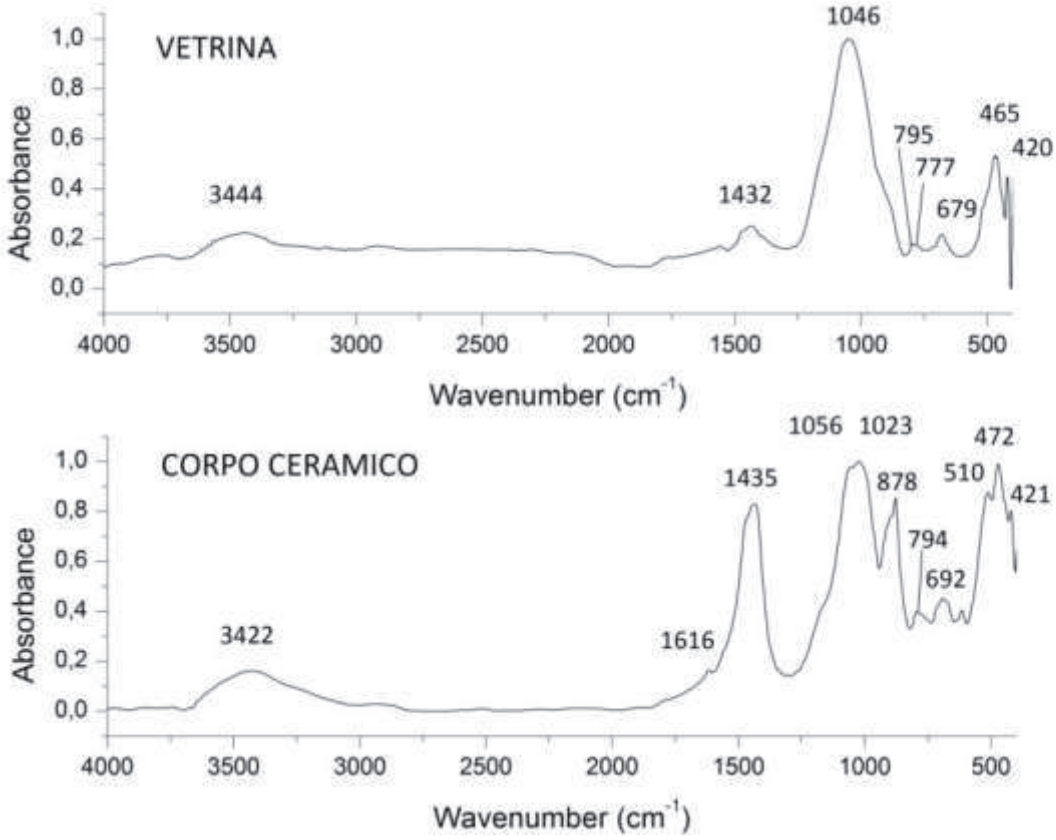
VETRINA: Gli elementi maggiormente presenti nella vetrina sono il Ca (26,2%), il Si (25,6%) e il Pb (20.8%). Rispetto ai campioni già visti, la quantità di piombo nella vetrina è minore e aumenta quella di calcio ma una presenza così elevata potrebbe essere legata alla composizione del corpo ceramico.



Elemento	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Fe	Rh	Pb
Conc. %	7,40	10,00	21,20	0,98	43,70	1,10	1,62	12,60	1,40

CORPO CERAMICO: L'elemento preponderante è il calcio (43,7%) che può avere conferito al corpo ceramico un effetto schiarente (Caprio, 2007). Presente anche il magnesio che, insieme al Ca, potrebbe derivare da dolomite.

SPETTROFOTOMETRIA INFRAROSSA



VETRINA: a 3444 cm^{-1} troviamo lo stretching del legame O-H, a 1432 cm^{-1} quello dei carbonati. A dominare lo spettro sono le bande tipiche delle matrici ricche di silice: a 1046 troviamo la banda dello stretching asimmetrico del legame Si-O-Si, a 795 e 777 cm^{-1} lo stretching simmetrico Si-O, il distintivo doppietto del quarzo, e a 679 e 465 cm^{-1} il bending del legame Si-O (L.F. Vieira Ferreira T. C., 2013). Infine le bande a 465 e 420 cm^{-1} sono riconducibili alla presenza di feldspato alcalino.

CORPO CERAMICO: a 3422 e 1616 cm^{-1} troviamo rispettivamente lo stretching e il bending del legame O-H relativo all'acqua adsorbita. L'abbondante quantità di calcio e la modesta quantità di magnesio rilevate a XRF vengono qui confermate dalla forte intensità delle bande della calcite e/o dolomite a 1435, 878 e 712 cm^{-1}. Le bande a 1056, 1023, 794, 692, 510, 472

e 421 sono relative ai silicati. La banda 1056-1023 cm^{-1} può essere attribuibile alla contemporanea presenza di quarzo e illite, quelle a 794, 692, 510 cm^{-1} al quarzo, quelle a 470 e 417 cm^{-1} a illite, muscovite e feldspati; tutti e tre possiedono infatti frequenze caratteristiche proprio in quest'ultima regione dello spettro (G.E. De Benedetto, 2002).
La forte intensità delle bande dei carbonati porta a pensare che il manufatto sia stato cotto a temperature inferiori a 800-850°C.

CAMPIONE CR12

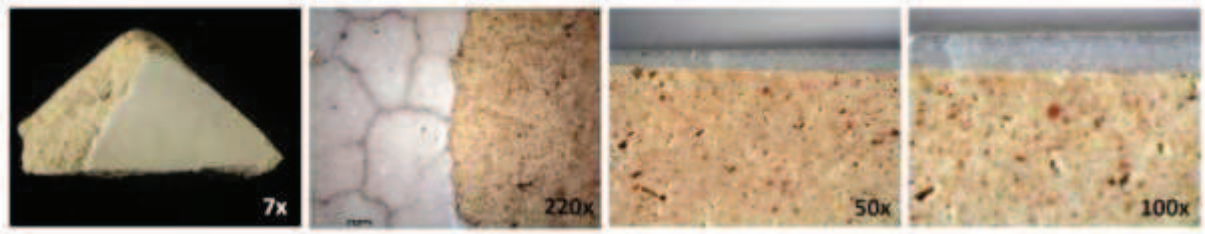
FRAMMENTO DI: ciotola o scodella.

DIMENSIONI: circa 3,5cm x 2,5cm.

DECORAZIONE: rivestimento monocromo bianco.

DATAZIONE: epoca moderna, XVI-XVIII secolo.

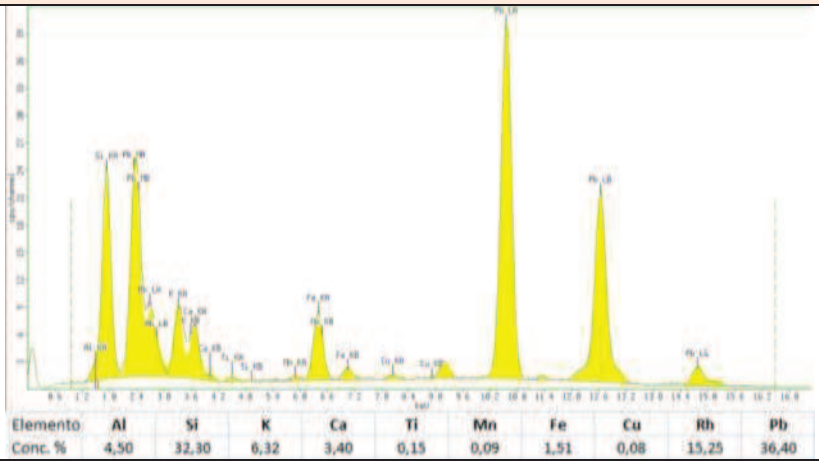
MICROSCOPIA OTTICA



CORPO CERAMICO: Matrice nocciola rosato, con pori di diverse dimensioni e numerosi inclusi bruni e grigi.

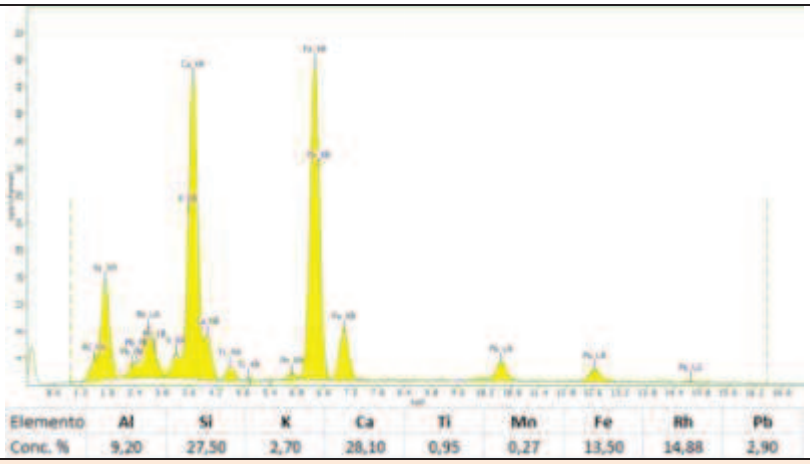
RIVESTIMENTO: Bianco lattiginoso e crettato. Sulla superficie si notano *pinholes* e puntini di colore bruno. In stratigrafia lo spessore della vetrina è omogeneo e caratterizzato dalla presenza di piccole bollicine, da numerosi inclusi bianchi e qualche incluso bruno.

FLUORESCENZA A RAGGI X



Elemento	Al	Si	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Cu	Rh	Pb
Conc. %	4,50	32,30	6,32	3,40	0,15	0,09	1,51	0,08	15,25	36,40

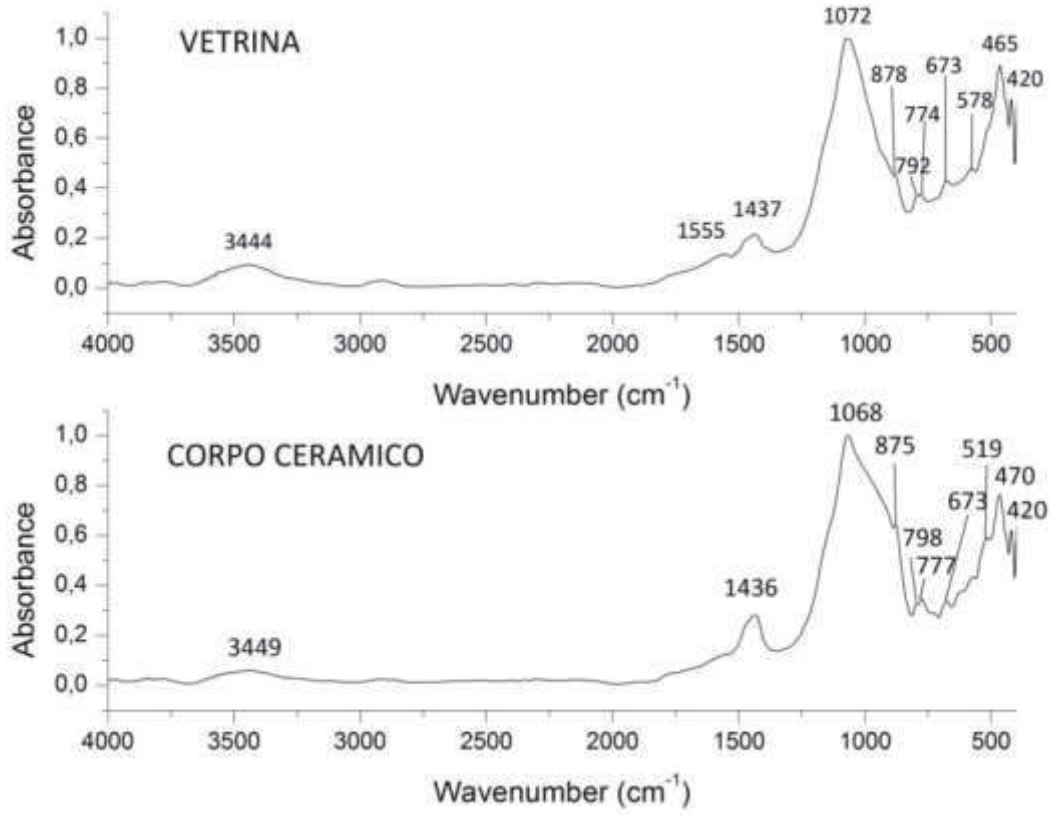
VETRINA: Gli elementi maggiormente presenti nella vetrina sono il Si (32,3%), l'elemento vetrificante, e il Pb (36,4%), l'elemento fondente. K e Al potrebbero essere legati alla presenza di feldspati.



Elemento	Al	Si	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Rh	Pb
Conc. %	9,20	27,50	2,70	28,10	0,95	0,27	13,50	14,88	2,90

CORPO CERAMICO: L'elemento più abbondante è il Ca (28,10%) che può aver conferito la colorazione nocciola al biscotto. Dopo il Si, gli elementi maggiormente presenti sono il Fe e l'Al.

SPETTROFOTOMETRIA INFRAROSSA



VETRINA: a 3444 cm^{-1} troviamo lo stretching del legame O-H, a 1437 e 878 cm^{-1} le bande della calcite. A dominare lo spettro sono le bande tipiche delle matrici ricche di silice: a 1072 troviamo la banda dello stretching asimmetrico del legame Si-O-Si, a 792 e 774 cm^{-1} lo stretching simmetrico Si-O, il distintivo doppietto del quarzo, e a 673 e 465 cm^{-1} il bending del legame Si-O (L.F. Vieira Ferreira T. C., 2013). Le bande a 578 e 420 cm^{-1} sono riconducibili alla presenza di feldspato alcalino. Nello spettro sono presenti anche alcune deboli bande legate alla presenza sulla superficie del reperto di residui organici legati alla terra di scavo: possiamo individuare a 2919 lo stretching -CH, a 1555 lo stretching C=O.

CORPO CERAMICO: a 3449 cm^{-1} troviamo lo stretching del legame O-H relativo all'acqua adsorbita, a 1436 e 875 cm^{-1} le bande della calcite. Le bande a 1068, 798, 777 e 519 cm^{-1}

sono attribuibili al quarzo, quelle a 673, 470 e 420 cm^{-1} sono di difficile interpretazione, in quanto diversi silicoalluminati quali illite, montmorillonite, muscovite, feldspati, presentano frequenze molto simili e vicine tra loro proprio in quest'ultima regione dello spettro.
Vista l'assenza di minerali di cottura e la presenza di calcite, possiamo dedurre che la temperatura di cottura del manufatto non sia stata superiore agli 800°C.

MICROSCOPIA ELETTRONICA A SCANSIONE

Il campione CR12 presenta una vetrina spessa circa 175µm caratterizzata da numerose bolle e inclusi, tra cui quarzo, feldspati potassici e inclusi bianchi ricchi in Ca e K. L'interfaccia tra vetrina e corpo ceramico si presenta abbastanza irregolare e sottile. Non sono stati identificati cristalli aghiformi di silicoalluminati di potassio e piombo. La matrice ceramica è omogenea e caratterizzata da inclusi di quarzo e silicoalluminati.

CAMPIONE CR14

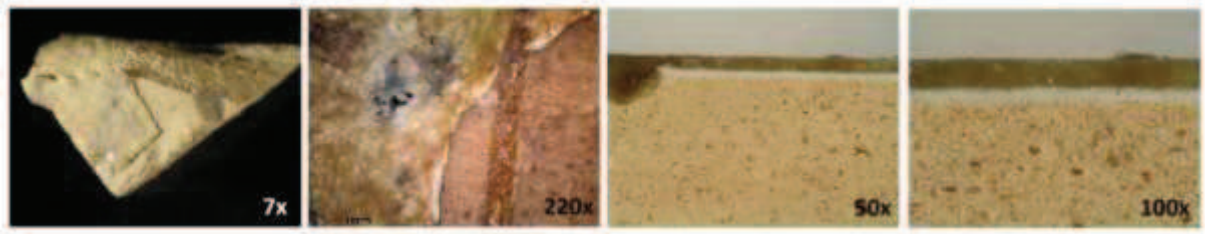
FRAMMENTO DI: piede attribuibile a una ciotola.

DIMENSIONI: circa 5cm x 5,5cm.

DECORAZIONE: verde e gialla.

DATAZIONE: Graffita rinascimentale, XV-XVI secolo.

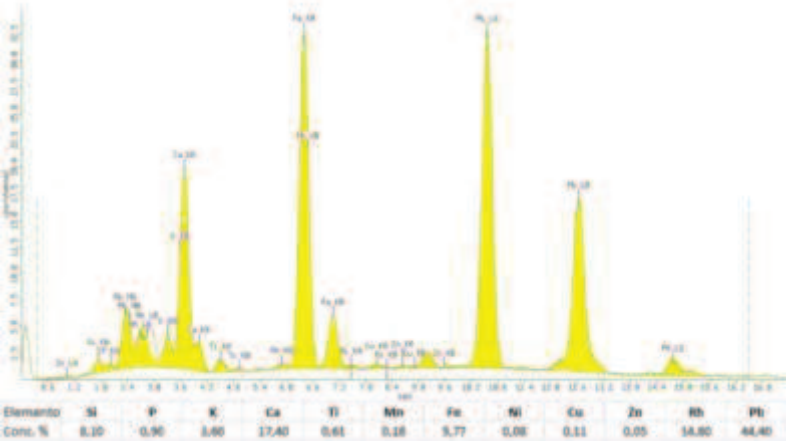
MICROSCOPIA OTTICA



CORPO CERAMICO: Matrice gialla rosata, omogenea, con pori di diverse dimensioni, inclusi bruni e grigi, e piccoli inclusi bianchi tondeggianti (probabilmente dei calcinelli).

RIVESTIMENTO: Il rivestimento, giallo e verde, si presenta opaco a causa della presenza di un deposito superficiale di colore bianco. La vetrina, priva di inclusi, ha uno spessore omogeneo che aumenta solo in corrispondenza dei solchi graffiti, al contatto dei quali si notano alcune bollicine. Al di sotto dello strato vetroso, è possibile vedere in stratigrafia la presenza di uno strato bianco di ingobbio..

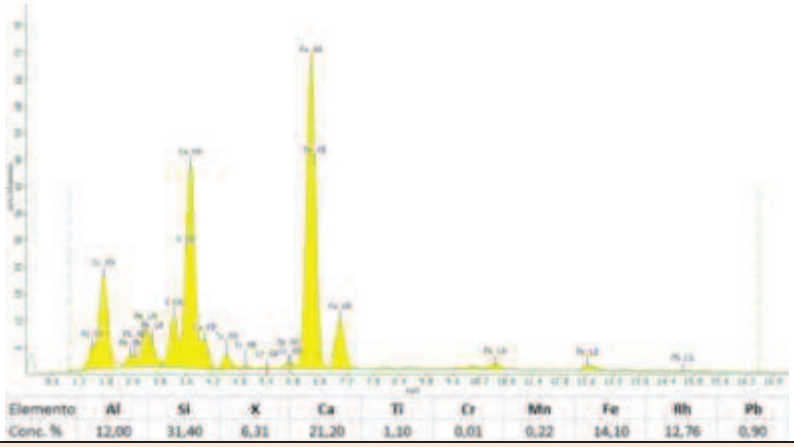
FLUORESCENZA A RAGGI X



VETRINA: L'elemento dominante è il Pb (44,40%), segue poi il Ca (17,40%). La quantità di Si è nettamente inferiore rispetto ai campioni finora visti.

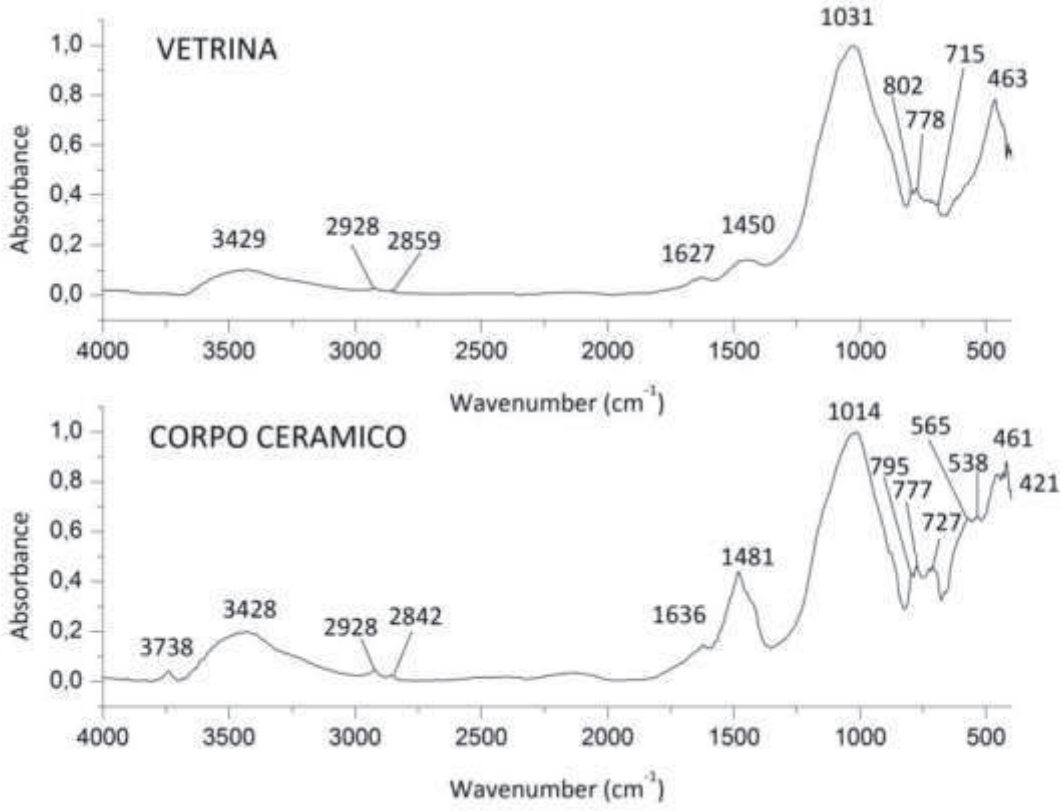
La presenza di Fe, Cu e Zn potrebbe essere indicativa della colorazione gialla e verde. L'impiego di ossido di rame (CuO), detto *ramina* dai ceramisti, produce una colorazione verde molto intensa. La presenza di Zn è associata a quella di Cu ed è imputabile all'uso di composti derivati dall'ottone per ottenere il composto di rame. Con la *ferraccia* (Fe_2O_3) invece, era possibile ottenere colorazioni che andavano dal giallo, al rosso, al bruno in diverse tonalità. Il Ni è un'impurezza legata al Fe (C. Seccaroni, 2004).

La presenza del P è legata allo strato di deposito superficiale presente sul rivestimento.



CORPO CERAMICO: è costituito dagli elementi tipici di un materiale ceramico. Oltre al Si (31,40%), è abbondante il Ca (21,20%). Seguono il Fe (14,10%), l'Al e il K.

SPETTROFOTOMETRIA INFRAROSSA



VETRINA: a 3429 e a 1627 cm^{-1} troviamo rispettivamente lo stretching e il bending del legame O-H, a 1450 e 715 cm^{-1} le bande della calcite. A dominare lo spettro sono le bande tipiche delle matrici ricche di silice: a 1031 cm^{-1} troviamo la banda dello stretching asimmetrico del legame Si-O-Si, a 802 e 778 cm^{-1} lo stretching simmetrico Si-O, il distintivo doppietto del quarzo, e a 463 cm^{-1} il bending del legame Si-O (L.F. Vieira Ferreira T. C., 2013). Nello spettro sono presenti anche alcune deboli bande legate alla presenza sulla superficie del reperto di residui organici legati alla terra di scavo: possiamo individuare a 2928 e 2859 lo stretching -CH.

CORPO CERAMICO: a 3428 e 1636 cm-1 troviamo rispettivamente lo stretching e il bending del

legame O-H dell'acqua assorbita, a 3738 cm-1 una debole banda relativa a OH liberi, e a 1481, 874 e 712 cm-1 le bande tipiche della calcite. Le bande a 1014, 795 e 777 (il doppietto del quarzo), 727, 565, 538, 461, 421 sono attribuibili a silicoalluminati quali illite, caolinite e feldspati alcalini. Le frequenze tipiche di questi minerali sono molto simili e vicine tra loro, per cui dall'analisi dello spettro non è possibile identificarli singolarmente. Anche qui sono presenti anche alcune deboli bande legate alla presenza sulla superficie del reperto di residui organici legati alla terra di scavo: possiamo individuare a 2928 e 2842 lo stretching -CH.

MICROSCOPIA ELETTRONICA A SCANSIONE

Il campione CR14 presenta una vetrina omogenea spessa circa 125 µm, priva di inclusi, e presenta alcune piccole bolle (raggio massimo di ≈15µm, vedi foto SEM a 650x) solo in corrispondenza dell'interfaccia vetrina-corpo ceramico nei punti di maggior spessore corrispondenti ai solchi incisi nel biscotto. L'interfaccia si presenta non uniforme, il suo spessore aumenta solo in corrispondenza dei solchi di incisione, ma non sono stati rilevati minerali di neoformazione.

Dall'ingrandimento a 1500x è visibile, al di sopra del rivestimento vetroso, del materiale stratificato. Le analisi puntuali EDX hanno permesso di identificare la composizione chimica dei diversi strati: partendo dall'interno verso l'esterno la vetrina si arricchisce di fosforo, zolfo e cloro che lascia pensare alla presenza di un deposito di fosfati, solfati e cloruri dovuti alle condizioni di sepoltura a cui i reperti sono stati sottoposti per molto tempo.

La matrice ceramica si presenta abbastanza omogena e in essa sono riconoscibili cristalli di quarzo e silicoalluminati.

CAMPIONE CR15

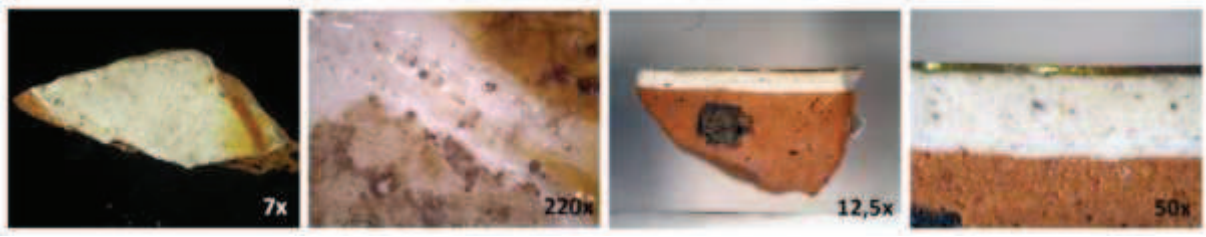
FRAMMENTO DI: piede attribuibile a ciotola o scodella.

DIMENSIONI: circa 5,5cm x 4,5 cm

DECORAZIONE: bianca e giallo-bruna.

DATAZIONE: graffita rinascimentale, XV-XVI secolo.

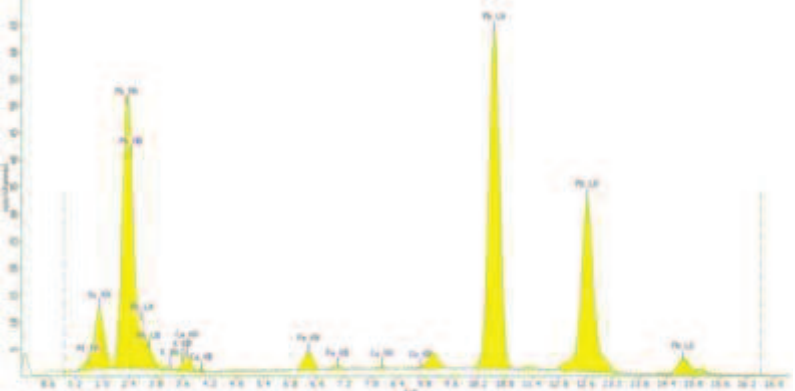
MICROSCOPIA OTTICA



CORPO CERAMICO: Matrice rossa molto porosa, ricca di inclusi grigi. In sezione è presente anche una zona dell'impasto ceramico nera, dovuta probabilmente a un'incompleta combustione di sostanze organiche che rimangono almeno in parte allo stato di particelle carboniose. Queste possono restare intrappolate nello spessore interno del manufatto formando una zona nerastra dai confini irregolari (Caprio, 2007).

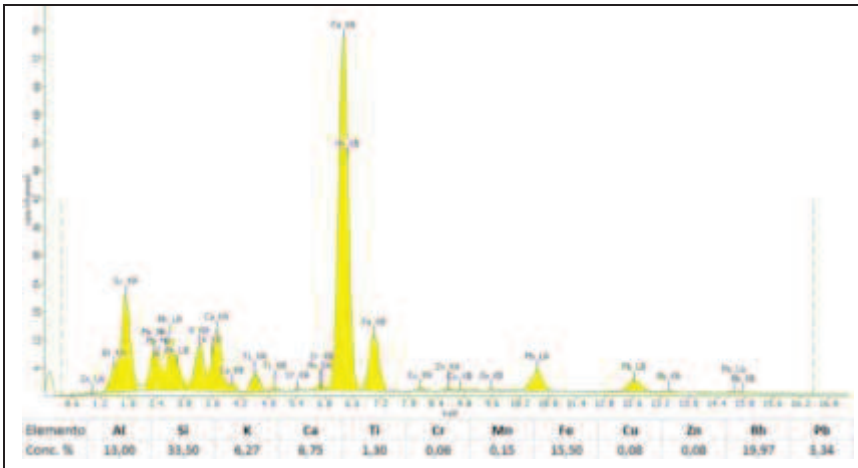
RIVESTIMENTO: Uno spesso strato bianco di ingobbio, graffito e decorato, è ricoperto da una sottile vetrina trasparente. La vetrina si presenta crettata, piena di forellini di diverse dimensioni e ricoperta da un deposito terroso coerente intimamente adeso alla vetrina.

FLUORESCENZA A RAGGI X



Elemento	Al	Si	K	Ca	Fe	Cu	Rh	Pb
Conc. %	3,90	14,80	0,20	1,50	0,69	0,07	12,54	66,30

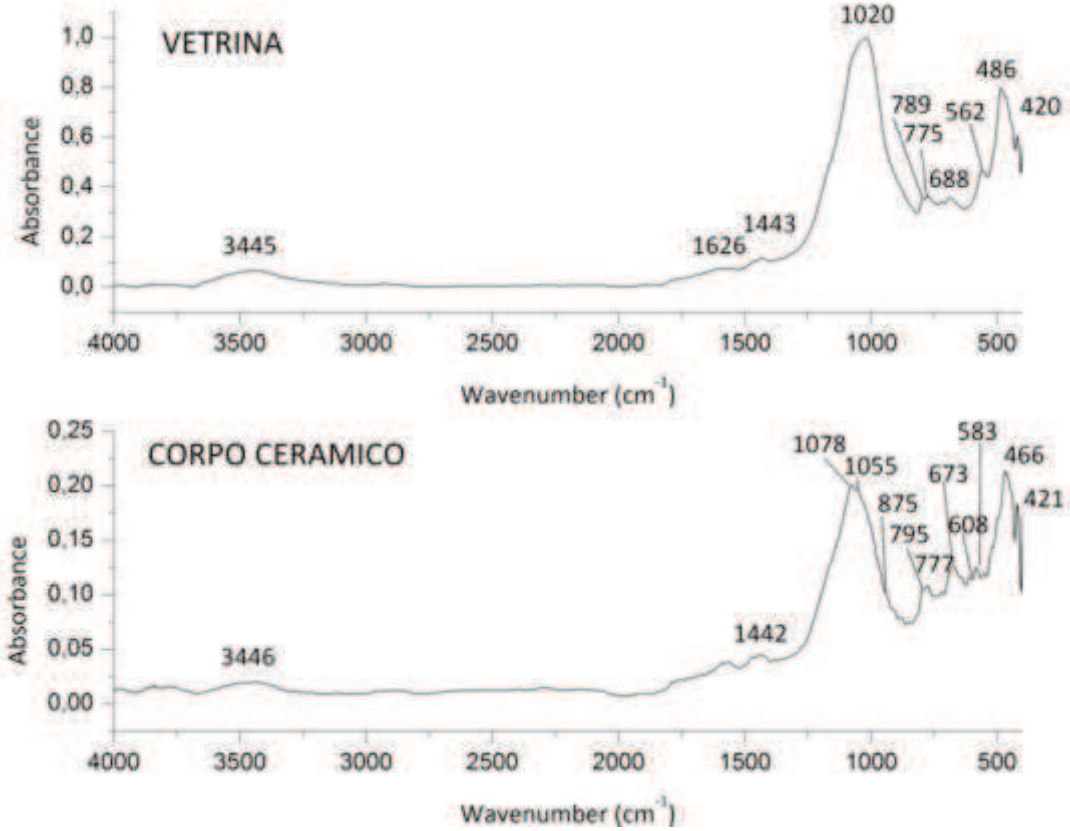
VETRINA: è costituita da ben il 66,30% di Pb che spiega l'elevata trasparenza del rivestimento vetroso. Fe e Cu, come per il campione CR14, possono essere indicativi della colorazione giallo-bruna. L'ossido rameoso (CuO_2) è impiegato per gli arancioni e i rossi (C. Seccaroni, 2004).



Elemento	Al	Si	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Cu	Zn	Rh	Pb
Conc. %	13,00	33,50	6,27	6,75	1,30	0,00	0,15	15,50	0,00	0,00	19,97	1,34

CORPO CERAMICO: dopo il Si (33,5%), gli elementi prevalenti sono il Fe e l'Al. La quantità elevata di Fe (15,5%) è responsabile del colore rosso della matrice. Il Ca infatti, che svolge al contrario un effetto schiarente, è presente in piccole quantità.

SPETTROFOTOMETRIA INFRAROSSA



VETRINA: a 3445 cm^{-1} troviamo lo stretching del legame O-H e a 1626 il suo bending; a 1433 e 719 cm^{-1} le bande della calcite. A dominare lo spettro sono le bande tipiche delle matrici ricche di silice: a 1020 troviamo la banda dello stretching asimmetrico del legame Si-O-Si, a 798 e 775 cm^{-1} lo stretching simmetrico Si-O, il distintivo doppietto del quarzo, e a 688 e 486 cm^{-1} il bending del legame Si-O (L.F. Vieira Ferreira T. C., 2013). Le bande a 562 e 420 cm^{-1} sono riconducibili alla presenza di feldspato alcalino.

CORPO CERAMICO: a 3446 cm^{-1} troviamo lo stretching del legame O-H relativo all'acqua adsorbita, a 1442, 875, 716 cm^{-1} le bande tipiche della calcite. Il picco a 1078 cm^{-1} con la sua spalla a 1055 cm^{-1} e il doppietto a 795 e 777 cm^{-1} sono attribuibili al quarzo, quelle a 673 e 608 cm^{-1} a smectiti (Chukanov, 2014). Infine le bande a 583, 466 e 421 cm^{-1} possono essere

identificate con feldspati alcalini (G.E. De Benedetto, 2002).
Vista l'assenza di minerali di cottura e la presenza di calcite, possiamo dedurre che la temperatura di cottura del manufatto non sia stata superiore agli 800°C.

MICROSCOPIA ELETTRONICA A SCANSIONE

Il campione CR15 presenta una vetrina omogena, priva di inclusi o bolle, spessa circa 75µm. Lo strato di ingobbio è invece molto più spesso, circa 510µm, e caratterizzato da una matrice ricca di cloruro di sodio. Nella zona di contatto tra vetrina e ingobbio è presente un'interfaccia irregolare spessa circa 25µm e in cui sono presenti cristalli aghiformi di feldspati piombo-potassici.
La matrice ceramica si presenta abbastanza omogenea e in essa sono visibili inclusi quarziferi.

CAMPIONE CR18

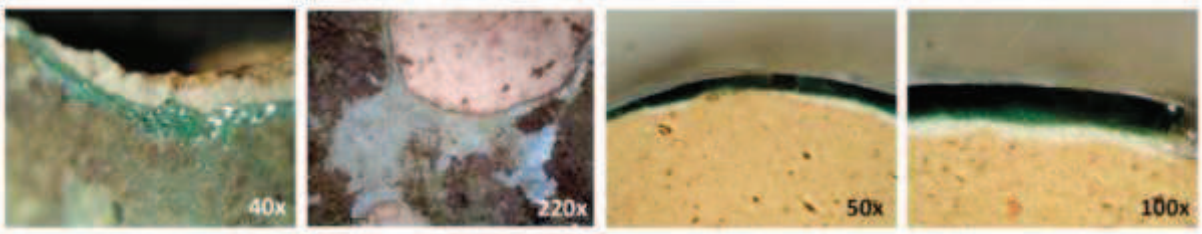
FRAMMENTO DI: bordo di una ciotola.

DIMENSIONI: circa 5cm x 3cm.

DECORAZIONE: rivestimento monocromatico verde.

DATAZIONE: XVII secolo.

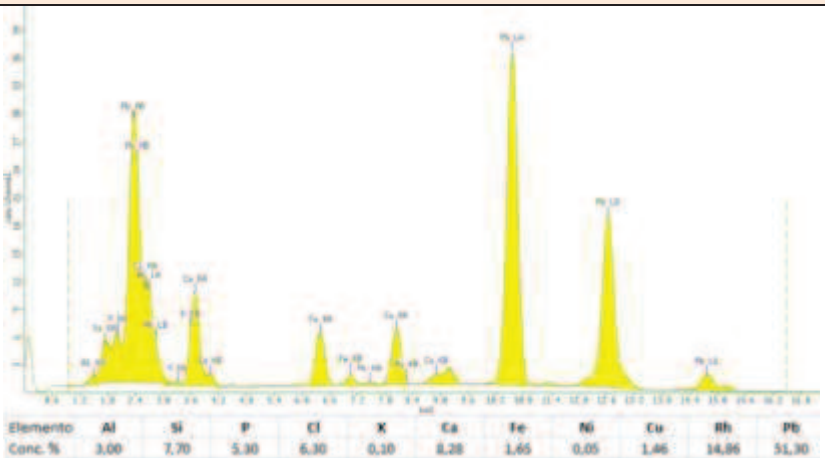
MICROSCOPIA OTTICA



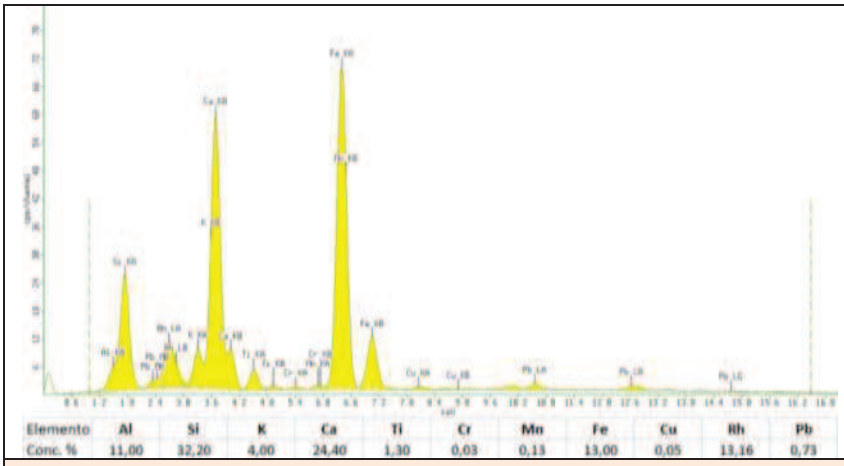
CORPO CERAMICO: Matrice gialla rosata, omogenea, porosa, con inclusi di diverse dimensioni bruni e grigi.

RIVESTIMENTO: Uno strato dallo spessore non omogeneo di ingobbio bianco è ricoperto da una vetrina verde priva di inclusi e con isolate bollicine. La vetrina si presenta però esternamente alterata, iridescente e ricoperta da uno strato di deposito grigio-bruno coerente.

FLUORESCENZA A RAGGI X



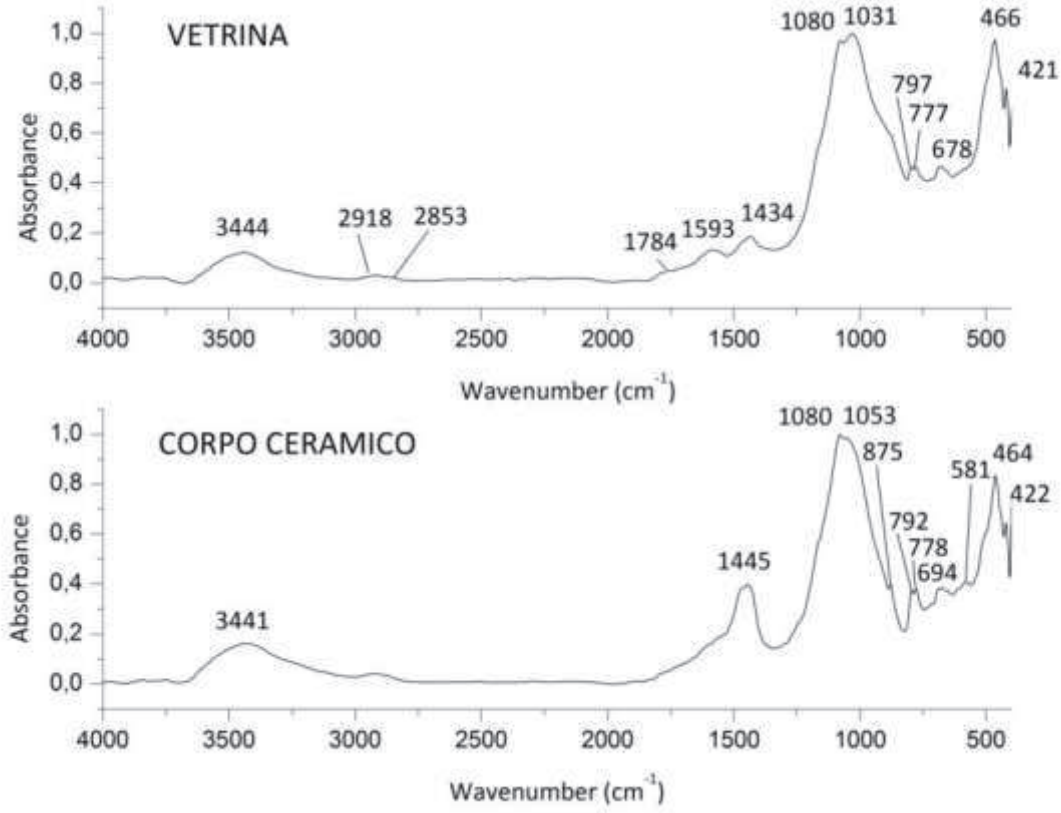
VETRINA: l'elemento prevalente è il Pb, con il 51,3%. Come per il campione CR 14, Fe, Ni e Cu potrebbero essere i responsabili della colorazione verde.
La presenza di P e Cl è invece legata allo strato di deposito superficiale che ricopre la vetrina identificabili come strato di alterazione e di degrado.



Elemento	Al	Si	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Cu	Rh	Pb
Conc. %	11,00	32,20	4,00	24,40	1,30	0,03	0,13	13,00	0,05	13,16	0,73

CORPO CERAMICO: gli elementi maggiori sono Si (32,2%), Ca (24,4%), Fe (13,0%). In percentuali più basse sono presenti Al, K, Ti, Mn e Cr.

SPETTROFOTOMETRIA INFRAROSSA



VETRINA: a 3444 cm^{-1} troviamo lo stretching del legame O-H; a 1434 cm^{-1} la banda della calcite. Le bande più intense dello spettro sono quelle tipiche dei silicati (1031, 678 e 466 cm^{-1}) e nello specifico del quarzo (1080, 797, 777 cm^{-1}). La banda a 421 cm^{-1} è riconducibile alla presenza di feldspato. Nello spettro sono presenti anche alcune deboli bande legate alla presenza di residui organici sulla superficie del reperto (residui dovuti alle condizioni di sepoltura dei campioni): possiamo individuare a 2918 e 2853 lo stretching e a 1472 il bending -CH, a 1784 e 1593 lo stretching C=O.

CORPO CERAMICO: a 3444 cm^{-1} troviamo lo stretching del legame O-H, a 1445 e 875 cm^{-1} le bande della calcite. Le bande più intense sono quelle del quarzo (1080, 778, 792, 694 cm^{-1}) e dei feldspati alcalini (581, 464, 422 cm^{-1}). La banda a 1053 cm^{-1} può essere attribuita alla

presenza di muscovite che ha anche frequenze simili a quelle dei sopracitati feldspati. Vista l'assenza di minerali di cottura e la presenza di calcite, possiamo dedurre che la temperatura di cottura del manufatto non sia stata superiore agli 800°C.
MICROSCOPIA ELETTRONICA A SCANSIONE
Il campione CR18 presenta una vetrina omogenea, priva di inclusi o bolle, spessa circa 100-120µm nei punti di maggior spessore. Sopra il rivestimento vetroso è visibile del materiale stratificato composto principalmente da fosforo, zolfo e calcio, attribuibile alla presenza di incrostazioni e depositi sulla superficie del reperto formatisi durante la fase di sepoltura. L'interfaccia è sottile e distribuita in modo disomogeno, priva di minerali di neoformazione. La matrice ceramica è omogenea e contiene inclusi quarziferi.

CAMPIONE CR20

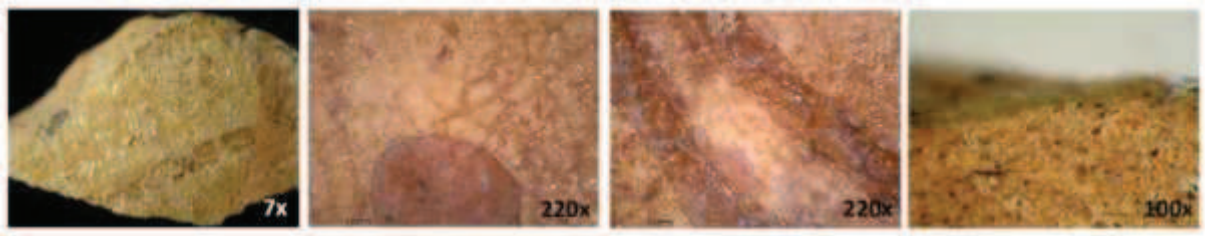
FRAMMENTO DI: fondo di una ciotola. Nel retro è visibile un graffito post cottura, segno di riconoscimento inciso probabilmente da una monaca che usava personalmente la ciotola.

DIMENSIONI: circa 5cm x 5cm.

DECORAZIONE: rivestimento giallo.

DATAZIONE: spirale cerchio risalente a fine XII - inizio XIII secolo.

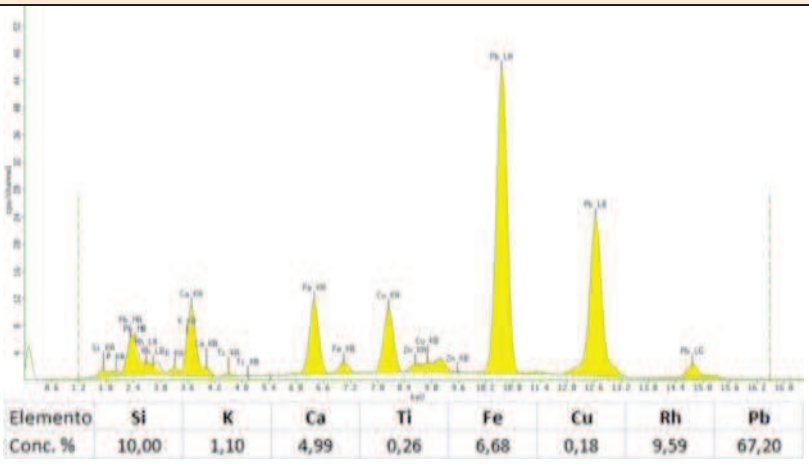
MICROSCOPIA OTTICA



CORPO CERAMICO: Matrice bruno-rossastra porosa, con numerosi inclusi di diversa forma e colore.

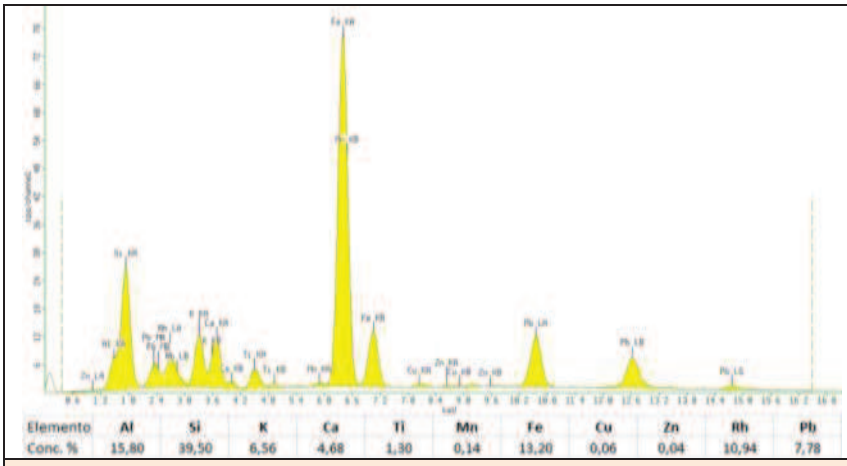
RIVESTIMENTO: la vetrina gialla trasparente è frammentaria, crettata e molto sottile.

FLUORESCENZA A RAGGI X



Elemento	Si	K	Ca	Ti	Fe	Cu	Rh	Pb
Conc. %	10,00	1,10	4,99	0,26	6,68	0,18	9,59	67,20

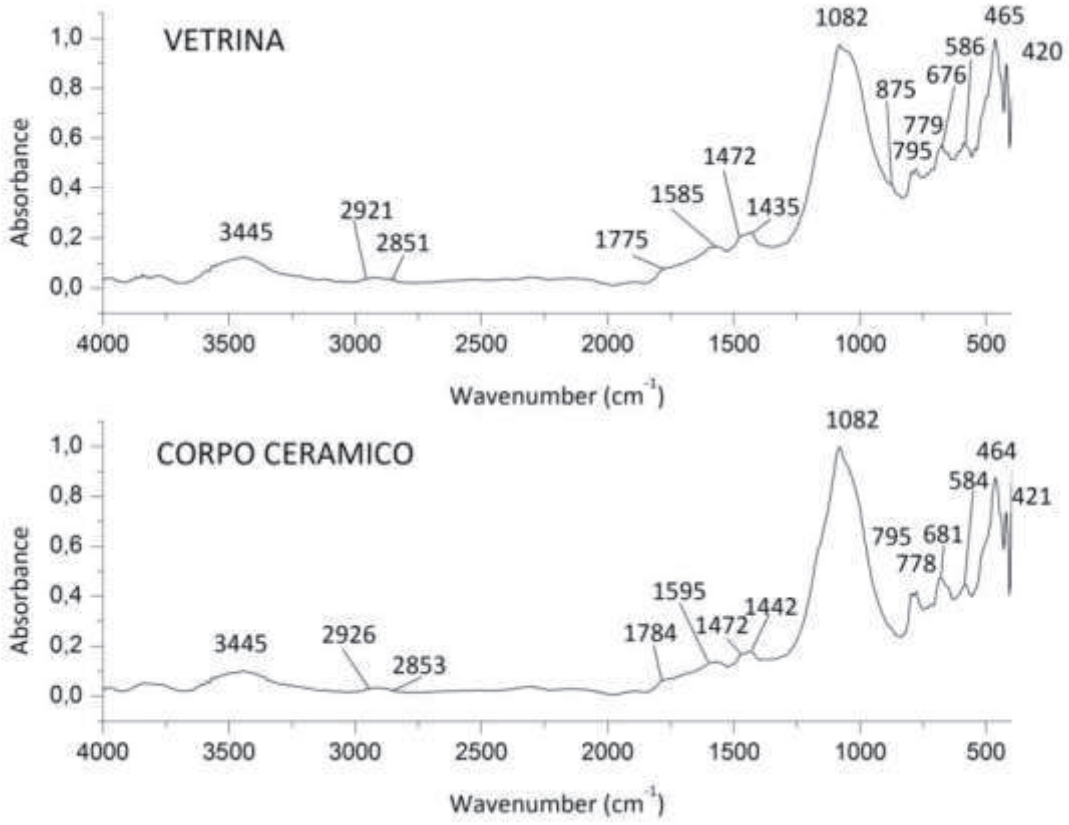
VETRINA: la trasparenza del rivestimento è dovuta all'elevata concentrazione di Pb (67,2%). Dopo il Si (10,0%), l'elemento più abbondante è il Fe (6,68%) responsabili probabilmente della colorazione gialla. Considerando però la frammentarietà e lo spessore esiguo della vetrina non è comunque da escludere che vi sia un contributo da parte del copro ceramico.



Elemento	Al	Si	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Cu	Zn	Rh	Pb
Conc. %	15,80	39,50	6,56	4,68	1,30	0,14	13,20	0,06	0,04	10,94	7,78

CORPO CERAMICO: sono presenti tutti gli elementi tipici delle matrici ceramiche. La colorazione scura del corpo ceramico è dovuta alla presenza di ferro (13,2%). Cu e Pb appartengono alla vicina vetrina.

SPETTROFOTOMETRIA INFRAROSSA



VETRINA: a 3445 cm^{-1} troviamo lo stretching del legame O-H; a 1435 e 875 cm^{-1} le bande della calcite. Le bande più intense dello spettro sono quelle tipiche dei silicati (676 e 465 cm^{-1}) e nello specifico del quarzo (1082, 795, 779 cm^{-1}). Le banda a 586 e 421 cm^{-1} sono riconducibili alla presenza di feldspato. Nello spettro sono presenti anche alcune deboli bande legate alla presenza di residui organici sulla superficie del reperto (residui dovuti alle condizioni di sepoltura dei campioni): possiamo individuare a 2921 e 2851 lo stretching e a 1472 il bending -CH, a 1775 e 1585 lo stretching C=O.

CORPO CERAMICO: a 3445 cm^{-1} troviamo lo stretching del legame O-H, a 1442 cm^{-1} lo stretching della calcite. Le bande più intense sono quelle del quarzo (1082, 795, 778, 681 cm^{-1}) e dei feldspati alcalini (584, 464, 421 cm^{-1}). Anche qui sono presenti anche alcune deboli bande

legate alla presenza di residui organici sulla superficie del reperto.
L'assenza di minerali di neoformazione porta ad escludere temperature di cottura del manufatto superiori agli 800°C.

CAMPIONE CR21

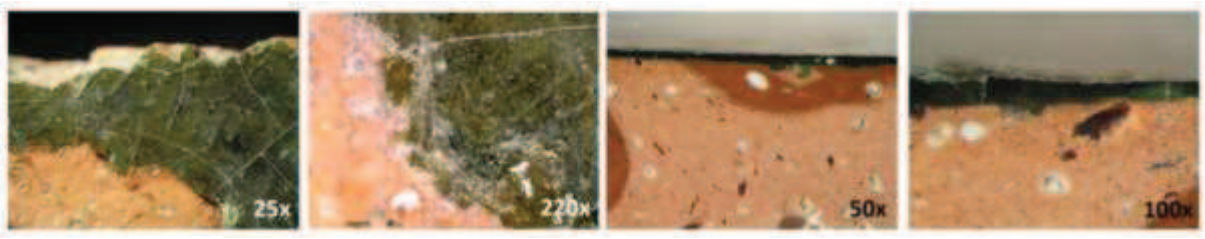
FRAMMENTO DI: fondo di un catino.

DIMENSIONI: circa 7cm x 5cm.

DECORAZIONE: rivestimento monocromo verde.

DATAZIONE: XIV-XV secolo.

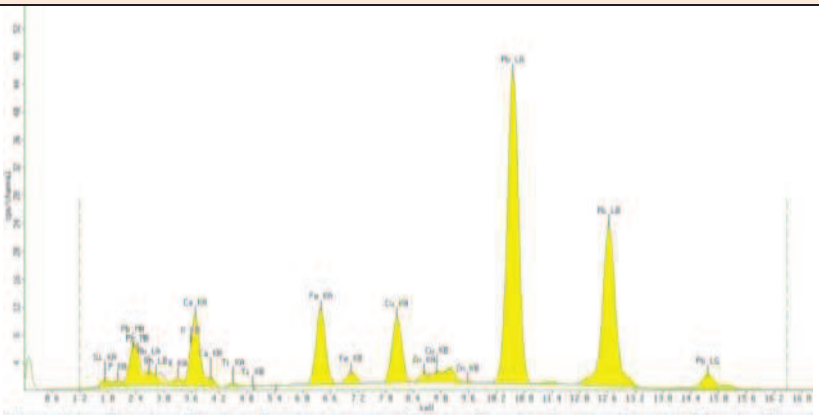
MICROSCOPIA OTTICA



CORPO CERAMICO: matrice rossa in cui sono presenti zone a colorazione più scura probabilmente dovute a una cottura disomogenea del manufatto. Presenti anche grossi inclusi bianchi e piccoli inclusi grigi.

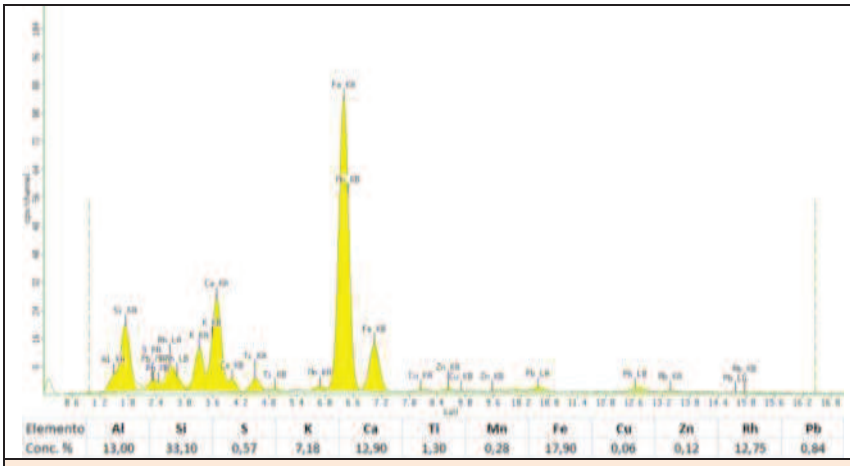
RIVESTIMENTO: la vetrina verde si presenta crettata e opaca a causa della presenza di uno strato di deposito bianco. In sezione il rivestimento è sottile, privo di inclusi o bollicine.

FLUORESCENZA A RAGGI X



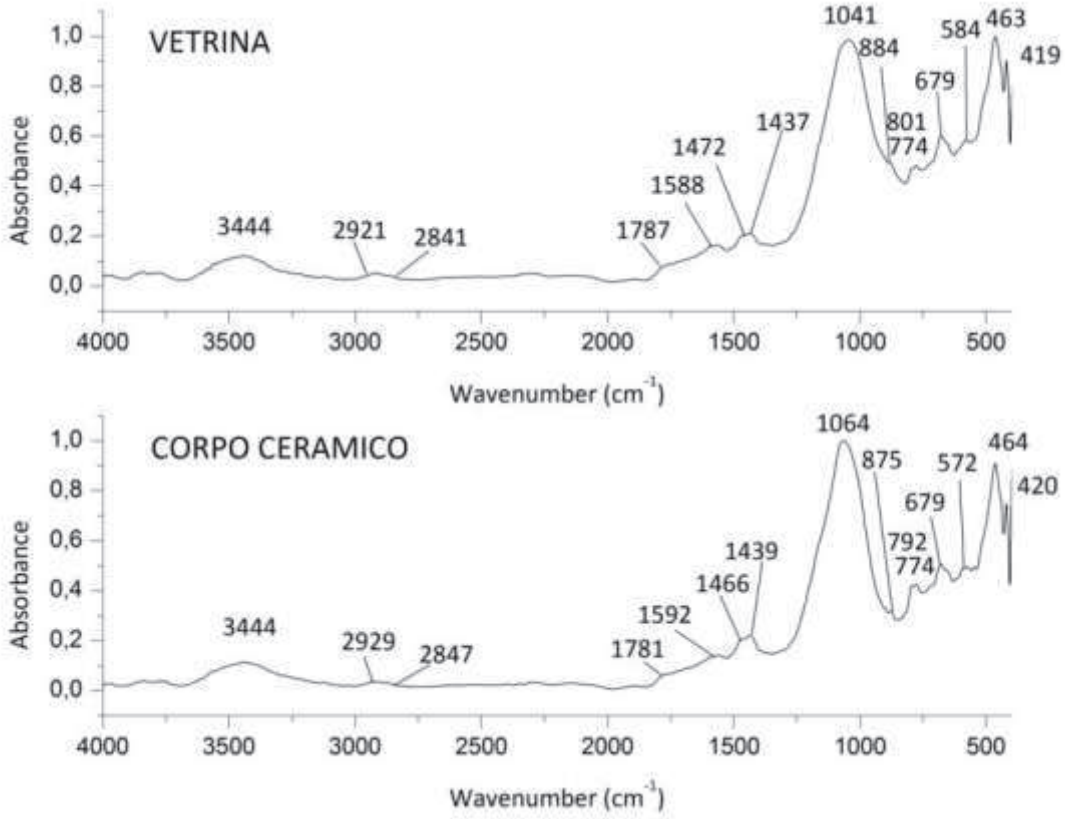
Elemento	Si	P	K	Ca	Ti	Fe	Cu	Zn	Rh	Pb
Conc. %	7,50	1,90	1,30	9,22	0,25	3,02	2,23	0,27	8,61	65,70

VETRINA: è costituita principalmente da Pb (65,7%). Gli elementi a cui si deve la colorazione verde intensa sono il Fe (3,02%) e il Cu (2,23%).
Il fosforo è invece legato alla presenza del deposito sulla superficie del reperto.



CORPO CERAMICO: gli elementi maggiormente presenti sono il Si (33,1%), il Fe (17,9%) a cui si deve la colorazione rossa della matrice, Ca (12,9%) e Al (13,0%).

SPETTROFOTOMETRIA INFRAROSSA



VETRINA: a 3444 cm^{-1} troviamo lo stretching del legame O-H e a 1601 il bending H-O-H; a 1437 e 884 cm^{-1} le bande della calcite. Le bande più intense dello spettro sono quelle tipiche dei silicati: 1041, 801, 774, 679, 463 cm^{-1}. Le banda a 584 e 419 cm^{-1} sono riconducibili alla presenza di feldspato. Nello spettro sono presenti anche alcune deboli bande legate alla presenza di residui organici sulla superficie del reperto (residui dovuti alle condizioni di sepoltura dei campioni): possiamo individuare a 2921 e 2841 lo stretching e a 1472 il bending -CH, a 1787 e 1588 lo stretching C=O.

CORPO CERAMICO: a 3444 cm^{-1} troviamo lo stretching del legame O-H relativo all'acqua adsorbita, a 1439 e 875 cm^{-1} le bande della calcite. Le bande più intense sono quelle del quarzo (1064, 792, 774, 679 cm^{-1}) e dei feldspati alcalini (572, 464, 420 cm^{-1}). Anche qui sono

presenti anche alcune deboli bande legate alla presenza di residui organici sulla superficie del reperto. L'assenza di minerali di neoformazione porta ad escludere temperature di cottura del manufatto superiori agli 800°C.
MICROSCOPIA ELETTRONICA A SCANSIONE
Il campione CR21 presenta una vetrina lesionata in più punti, dallo spessore irregolare che varia tra i 75 e i 150µm. Sopra di essa è presente uno strato composto principalmente da P e Ca. L'interfaccia è sottile e caratterizzata solo da una compenetrazione tra gli strati, non vi è infatti una divisione netta tra vetrina e corpo ceramico come nei casi precedenti. La struttura non ben definita dell'interfaccia potrebbe far supporre che la vetrina sia stata applicata sulla ceramica non cotta, permettendo dunque in fase di cottura una penetrazione della vetrina nel corpo ceramico. Il corpo ceramico ha una matrice omogenea in cui sono visibili inclusi.

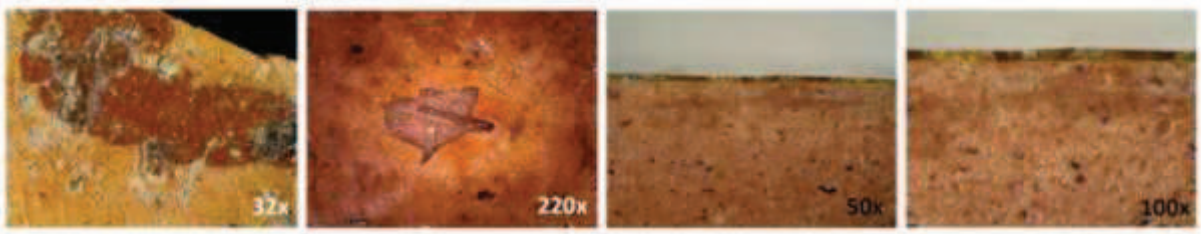
CAMPIONE CR23

FRAMMENTO DI: piede di una ciotola.

DIMENSIONI: circa 6cm x5cm.

DECORAZIONE: rivestimento giallo-bruno.

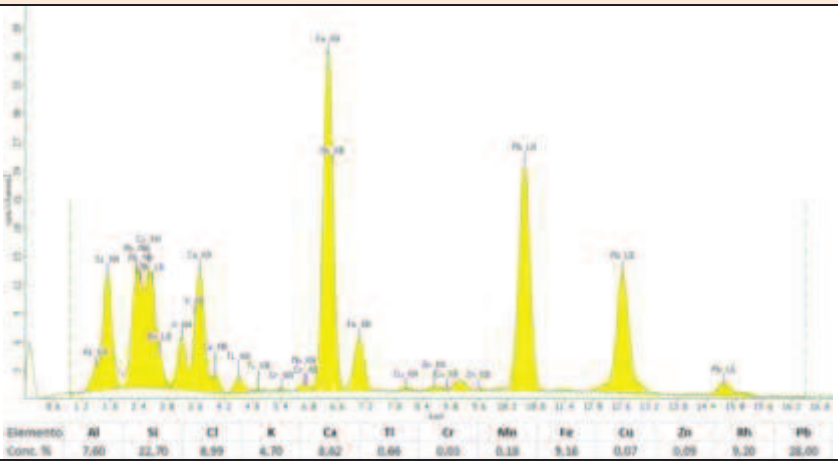
MICROSCOPIA OTTICA



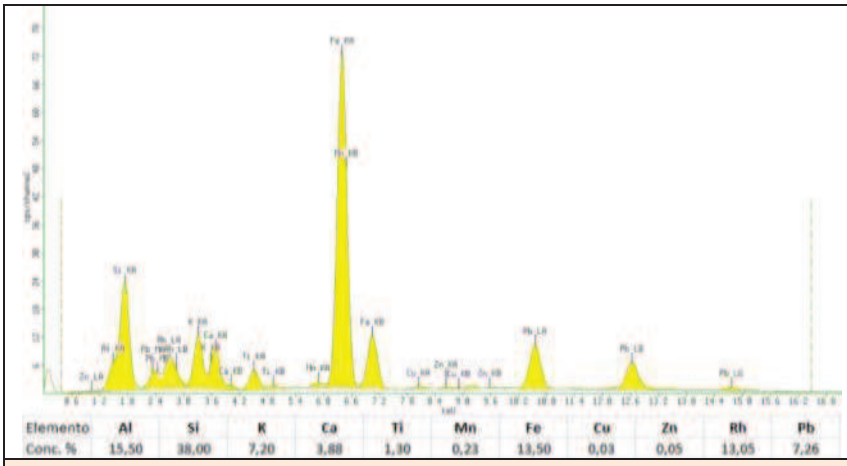
CORPO CERAMICO: la matrice bruno- rossastra presenta pori e inclusi grigi e bruni di diverse dimensioni.

RIVESTIMENTO: la vetrina è crettata, frammentaria e il colore non è omogeneo, varia dal giallo al bruno scuro. In sezione il rivestimento si presenta molto sottile, privo di bolle o inclusi.

FLUORESCENZA A RAGGI X



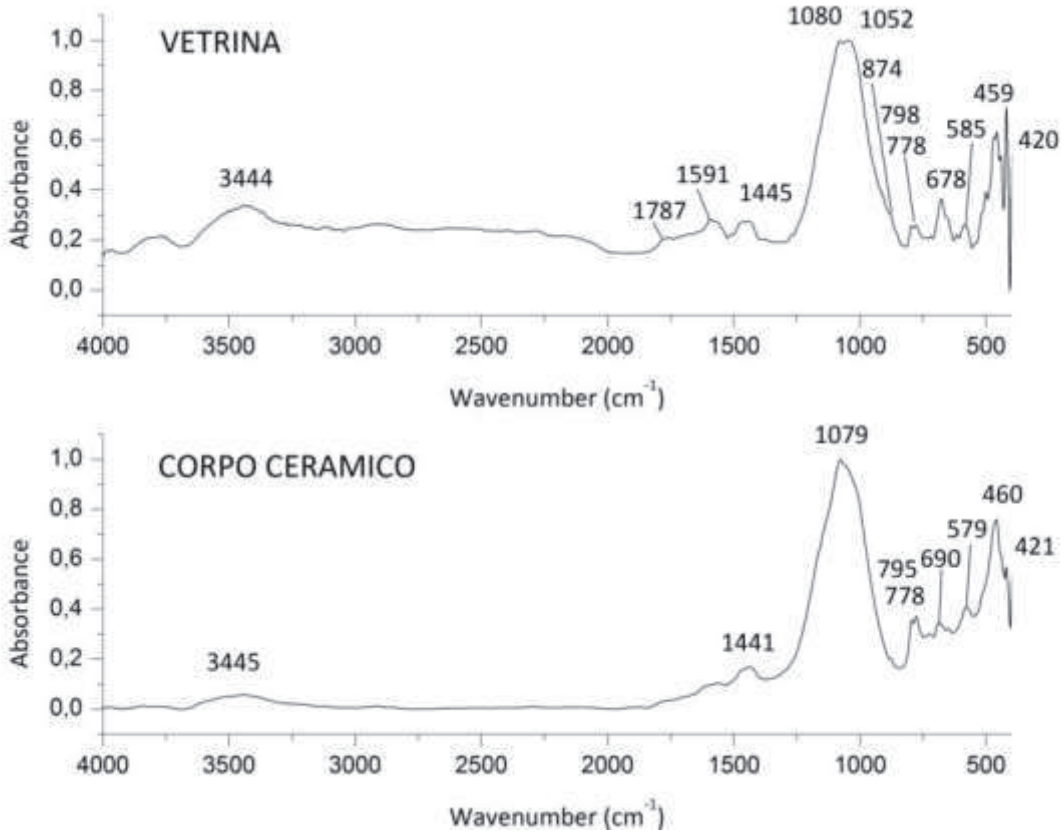
VETRINA: gli elementi maggiormente presenti sono il Pb (28,0%) e il Si (22,7%). La colorazione giallo-bruna si deve alla presenza di Fe e Cu.
Il Cl (8,99%) potrebbe derivare da depositi salini.



Elemento	Al	Si	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Cu	Zn	Rh	Pb
Conc. %	15,50	38,00	7,20	3,88	1,30	0,23	13,50	0,03	0,05	13,05	7,26

CORPO CERAMICO: sono presenti gli elementi tipici riscontrabili in un manufatto ceramico. La colorazione bruno-rossastra della matrice si deve all'elevata concentrazione del Fe (13,5%).

SPETTROFOTOMETRIA INFRAROSSA



VETRINA: a 3444 cm^{-1} troviamo lo stretching del legame O-H; a 1445 e 874 cm^{-1} le bande della calcite. Le bande più intense dello spettro sono quelle tipiche dei silicati (1052, 678 e 459 cm^{-1}) e nello specifico del quarzo (1080, 798, 778). Le banda a 585 e 420 cm^{-1} sono riconducibili alla presenza di feldspato. Le deboli bande comprese nella regione 3000-1450 cm^{-1} sono riconducibili alla presenza di materia organica sulla superficie del reperto.

CORPO CERAMICO: a 3445 cm^{-1} troviamo lo stretching del legame O-H relativo all'acqua adsorbita, a 1441 cm^{-1} lo stretching della calcite. Le bande più intense sono quelle del quarzo (1079, 795, 778, 690 cm^{-1}) e dei feldspati alcalini (579, 460, 421 cm^{-1}). L'assenza di minerali di neoformazione porta ad escludere temperature di cottura del manufatto superiori agli 800°C.

MICROSCOPIA ELETTRONICA A SCANSIONE
Il campione CR23 presenta una vetrina omogenea, spessa circa 60µm, che presenta lesioni ed esfoliazioni. Non esiste una vera e propria interfaccia, la zona di contatto tra vetrina e corpo ceramico si presenta molto netta. La matrice ceramica si presenta disomogenea a piena di inclusi, forse legata all'utilizzo di un impasto non ben macinato.

3.1.1. Discussione dei risultati

Attraverso la microscopia ottica sono state eseguite osservazioni sui reperti rinvenuti nello scavo di Torcello, tal quali e in sezione lucida. L'osservazione dei reperti tal quali ha permesso di scrutare a elevati ingrandimenti lo stato di conservazione della superficie, mentre l'osservazione delle sezioni lucide ha permesso di esaminare la tessitura, la cristallinità e il colore dei corpi ceramici e rivestimenti e di identificare la successione stratigrafica tra i vari componenti (matrice, ingobbio, vetrina).
Dalle osservazioni condotte in microscopia ottica, le matrici ceramiche di tutti i reperti esaminati sono risultate omogenee, più o meno porose e ricche di inclusi. I campioni CR1, CR3, CR5 e CR6, possiedono corpi ceramici dai colori chiari, che variano dal bianco al nocciola, mentre i restanti CR12, CR14, CR15, CR18, CR20, CR21 e CR23 presentano colori più scuri, dal giallo rosato al bruno rossastro, dovuti a una maggior presenza di Fe nell'impasto. In alcuni casi i corpi ceramici presentano zone più scure probabilmente dovute a una cottura disomogenea.
Per quanto riguarda i rivestimenti invece, i reperti CR1, CR3, CR5 e CR6 hanno vetrine colorate di blu, nei restanti campioni il colore varia dal giallo al bruno al verde. Dalle osservazioni condotte sulle sezioni lucide è possibile suddividere i reperti in due gruppi: CR1, CR3, CR5 e CR12 presentano una morfologia interna delle vetrina caratterizzata da numerosi inclusi e bolle, i reperti CR6, CR14, CR15, CR18, CR20, CR21 e CR23 possiedono invece vetrine più sottili, trasparenti, prive di inclusioni.

La fluorescenza a raggi X è stata eseguita per caratterizzare da un punto di vista elementare sia il rivestimento che il corpo ceramico degli undici reperti, per poter effettuare un confronto qualitativo e semiquantitativo tra gli stessi.
Tutti i rivestimenti possono essere classificati come vetrine piombifere; assente è infatti lo stagno, elemento a cui si deve l'opacità degli smalti. Pb e Si, elemento fondente ed elemento vetrificante, sono i componenti principali delle vetrine, seguono poi metalli come Na, K, Al, Ca, che partecipano alla formazione della massa vetrosa agendo da fondenti e stabilizzanti. I rapporti tra i Pb, Si e metalli però variano di reperto in reperto e attraverso un grafico ternario (in Figura 13) è stato possibile trovare alcune somiglianze tra i reperti. I campioni possono essere suddivisi in cinque gruppi. Il primo gruppo è quello dei campioni CR15, CR18, CR20 e CR21, caratterizzato da vetrine con un elevato contenuto di Pb, maggiore del 70%, che le rende così trasparenti e un contenuto di Si minore del 30%. Il secondo gruppo è formato da CR1, CR3, CR5, CR12, le cui vetrine hanno un contenuto sia di Si che di Pb tra 60 e 40%; le vetrine di questi reperti non sono trasparenti e, come già detto prima, presentano numerosi inclusi e bolle. Gli ultimi tre gruppi sono costituiti da tre campioni a sé, CR14, CR6 e CR23, tutti caratterizzati da un contenuto di metalli maggiore del 30%. In particolare il campione CR6, nonostante l'elevata trasparenza della vetrina, è quello a minor contenuto di Pb.

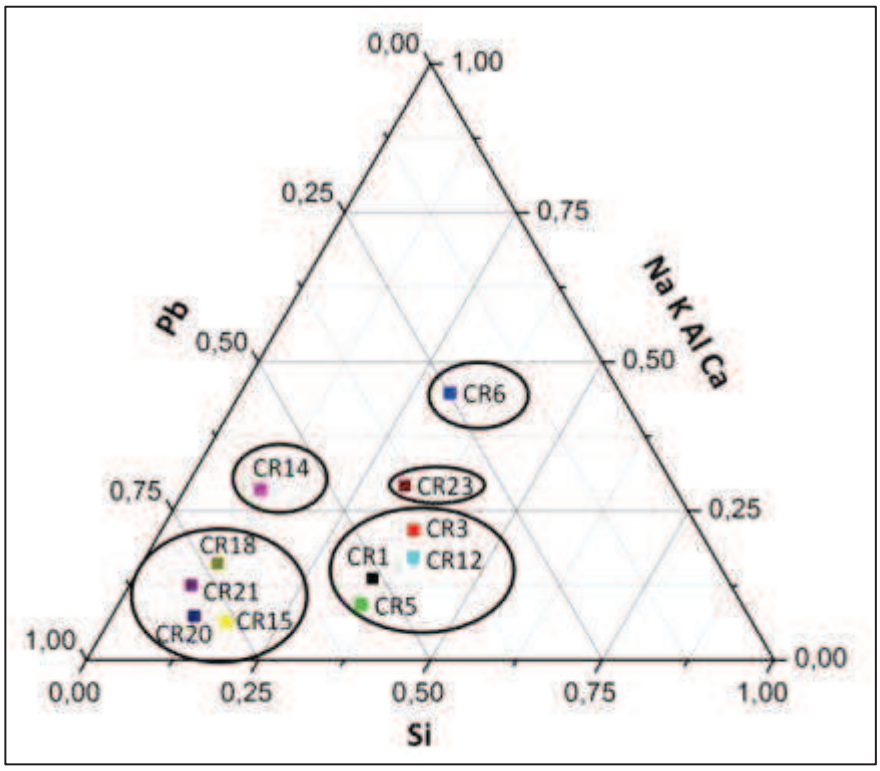


Figura 13: Diagramma ternario dei principali componenti delle vetrine dei reperti ceramici. I valori di Pb, Si, Na, K, Al, Ca, sono stati ricalcolati a cento.

I colori dominanti nelle vetrine esaminate sono il blu, il giallo e il verde. Il colore blu dei rivestimenti vetrosi dei campioni CR1, CR3, CR5 e CR6 può derivare dalla presenza di ossido di cobalto. Il contenuto dell'elemento Co varia tra lo 0,52 e lo 0,90%. Il colore verde nelle vetrine piombifere è di solito associato alla presenza di ossido di rame, ma la colorazione verde scura dei campioni CR18 e CR21 si deve probabilmente alla combinazione di Cu^{2+} e Fe^{2+} (M. Özçatal, 2014). Le tonalità giallo-brune dei reperti CR14, CR20, CR21 e CR23 si devono invece al ferro, in particolare allo ione Fe^{3+} che prevale in ambiente ossidante (Campanella, 2007).

I corpi ceramici dei campioni di Torcello sono prevalentemente costituiti da Si, Ca, Fe, Al e K, meno abbondanti sono, Ti, Mn e Cr. Il grafico ternario Si-Ca-Fe in Figura 14 mostra le analogie e le differenze a livello quantitativo tra i reperti. I reperti con l'impasto ceramico più scuro cadono tutti nella stessa zona dello spettro: in particolare i campioni CR20 e CR23 presentano quasi le stesse percentuali di Si, Ca e Fe, rispettivamente 40%, 7%, 13%, mentre CR 15 e CR21 hanno poco più Fe dei campioni sopra citati ma meno Si. I campioni situati nella parte centrale del diagramma sono caratterizzati da impasti ceramici color nocciola e presentano quantità di Si attorno il 30%, Ca attorno il 24% e circa il 13% di Fe. CR1, CR3 e CR6 sono i campioni con il maggior contenuto di Ca, superiore al 33%; presentano infatti corpi ceramici chiari, in particolare CR6 che ha una matrice bianca (Ca 45%).

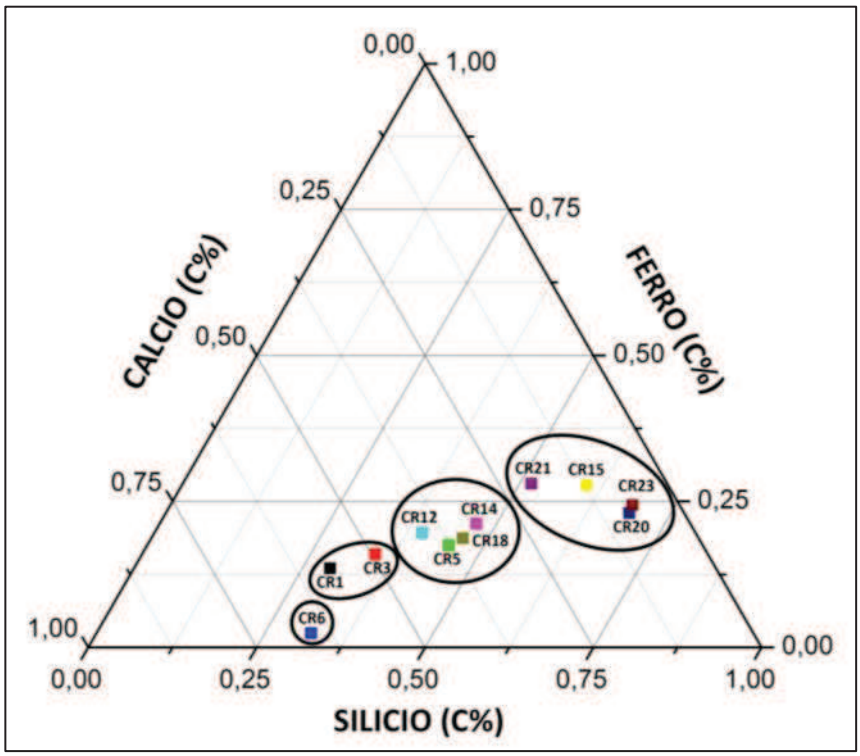


Figura 14: Diagramma ternario dei componenti più abbondanti (Si, Ca, Fe) nei corpi ceramici dei reperti.

La spettrofotometria infrarossa condotta sugli undici campioni di Torcello ha permesso l'identificazione dei principali composti di rivestimenti e corpi ceramici. Sulla base dei gruppi funzionali presenti negli spettri e di dati di letteratura (Chukanov, 2014) (G.E. De Benedetto, 2002) (L.F. Vieira Ferreira I. F., 2013) (L.F. Vieira Ferreira T. C., 2013) (R. Ravisankar S. K., 2011) (R. Ravisankar, 2010) (P. Velraj, 2011) (B. J. Saikia, 2010) (J. Senvaitiene, 2007), si è provato ad individuare le varie fasi mineralogiche presenti nei campioni. Negli spettri FTIR di ceramiche infatti, esiste una netta sovrapposizione tra le bande appartenenti alla quasi totalità dei minerali silicatici, soprattutto nella regione 1000-400 cm^{-1}.

La maggior parte degli spettri relativi ai rivestimenti vetrosi presenta due bande molto intense tipiche delle matrici vetrose, una centrata a ≈1050 cm-1 e un'altra a ≈470 cm-1, relative rispettivamente allo stretching asimmetrico Si-O-Si e al bending asimmetrico Si-O. Assieme ad esse vengono rilevati il doppieto del bending Si-O tipico del quarzo a ≈798 e 779 cm-1 e il bending Si-O-Si a ≈670cm-1. Oltre a queste bande, troviamo spesso quelle della calcite a ≈1430, 875, 715 cm-1, e quelle dei feldspati alcalini a ≈580, 467,420 cm-1, e qualche debole banda associata al corpo ceramico (dato che durante il prelievo dei campioni non è stato possibile separare del tutto il rivestimento dalla matrice).

Per quanto riguarda il corpo ceramico, in tutti gli spettri sono stati individuati silicoalluminati (soprattutto smectiti, illite, muscovite, feldspati), calcite e quarzo. Si riscontra un andamento dello spettro simile nei campioni CR15, CR18, CR20, CR21 e CR23, reperti che avevano già mostrato analogie a livello elementare in analisi di fluorescenza a raggi X. Solo negli spettri dei campioni CR3 e CR5 è stato possibile identificare un minerale di cottura, la wollastonite. Ciò porta a attribuire ai due reperti una cottura superiore ai 900°C, mentre in tutti gli altri

campioni la presenza della calcite e l'assenza di minerali argillosi porta ipotizzare a un processo di cottura a temperature più basse, non superiori agli 850°C.

Le osservazioni in microscopia elettronica dei campioni più rappresentativi di Torcello sono state condotte per approfondire l'esame della microtessitura e del microchimismo delle vetrine e della zona di contatto tra vetrina e corpo ceramico.
Le vetrine hanno spessore compreso tra 450 e 60µm. Le vetrine più spesse sono quelle dei campioni CR1, CR3 e CR12 e sono caratterizzate dalla presenza di bolle prodotte probabilmente dalla decomposizione termica di sostanze organiche aggiunte alle miscele vetrificabili per favorire l'adesione della vetrina al supporto. A causa dell'elevata viscosità della vetrina, una volta formate, le bolle non sempre riescono a raggiungere la superficie rimanendo inglobate all'interno dello strato vetroso (M. Özçatal, 2014). Nella vetrina sono presenti anche numerose inclusioni cristalline: grani di quarzo, di feldspato potassico e piccoli inclusi bianchi (a causa dell'elevato segnale BSE) diffusi in tutto lo spessore nella cui composizione troviamo principalmente Ca e K. Le vetrine più sottili sono quelle dei campioni CR15, CR18, CR20 e CR21, che si presentano tutte prive di qualsiasi bolla o inclusione.
Particolare attenzione è stata dedicata al rapporto vetrina-corpo ceramico. Nella maggior parte dei campioni la zona di contatto tra rivestimento e supporto è netta, sebbene a volte irregolare e ondulata. Le interfacce sono molto sottili e a volte neanche evidenti. Solo nel campioni CR15 e CR21 sono presenti, tra vetrina e ingobbio/corpo ceramico, interfacce che, nel caso del CR15 è spessa circa 25µm e ospita piccoli cristalli aghiformi di feldspati piombo-potassici (K, Pb)$AlSi_3O_8$, nel caso del CR21 è più sottile, circa 10 µm ma non presenta minerali di neoformazione. La presenza di interfacce un po' più spesse conferma le nostre aspettative: secondo gli studi di Molera (J. Molera, 2001), all'aumentare del contenuto di Pb delle vetrine aumenta lo spessore dell'interfaccia; i nostri due campioni possiedono infatti rivestimenti contenenti circa il 65% di Pb. Gli stessi cristalli sono stati individuati anche nel campione CR3 ma solo all'interno di una bolla, non all'interfaccia. I risultati ottenuti, circa l'assenza di interfacce o comunque la presenza di interfacce sottili che non superano i 25 µm, portano a pensare che tutti i reperti abbiano subito un processo di doppia cottura.
Le immagini al SEM mostrano anche lo stato di conservazione dei rivestimenti. Nei campioni CR14, CR15, CR18, CR21 e CR23 le sottili vetrine si presentano attraversate da cavilli e coperte da uno strati ricchi di fosforo, zolfo e calcio, attribuibili a patine di alterazione del rivestimento e a depositi superficiali. Immediatamente al di sotto di questi strati, le vetrine si presentano attraversate da lesioni orizzontali che porteranno al distacco della scaglia.
I corpi ceramici si presentano tutti omogenei e ricchi di inclusi. Nei campioni CR3, CR12, CR14 e CR15 i fillosilicati mantengono il loro abito cristallino laminare e ciò conferma l'ipotesi di una cottura non superiore agli 800°C (A. Iordanidis, 2009), già avanzata ad analisi FTIR.

Da tutte le analisi effettuate possiamo concludere che i reperti di Torcello, in esame in questo lavoro di tesi, possono essere divisi in due principali gruppi:

- CR1, CR3, CR5 e CR12 hanno corpi ceramici caratterizzati da un colore chiaro conferito dall'abbondante presenza del Ca rilevata ad anlisi XRF e presentano

rivestimenti spessi, al cui interno sono riconoscibili bolle e diverse inclusioni minerali, dovute probabilmente a una macinazione grossolana delle materie prime utilizzate per realizzare il rivestimento. La miscela vetrificabile non è stata quindi prefusa ma dispersa in acqua e applicata direttamente sui biscotti. Nonostante l'opacità, non è stata rilevata la presenza di stagno, quindi questa si deve a fenomeni di diffusione della luce all'interno di uno strato vetroso ricco di inclusioni.

- CR 14, CR15, CR18, CR20, CR21 e CR23 possiedono corpi ceramici più scuri a causa di una maggiore quantità di Fe rispetto ai campioni precedenti. I campioni hanno vetrine più sottili, omogenee, prive di inclusioni, con colori variabili dal giallo al verde, caratteristiche che fanno pensare all'applicazione di rivestimenti frittati. Le vetrina presentano un contenuto di Pb maggiore del 50% e ciò, nel caso dei campioni CR15 e 21 ha favorito la formazione di una, seppur sottile interfaccia vetrina-corpo ceramico. I rivestimenti di questi campioni sono però i più alterati, coperti da depositi e lesionati.
- Il campione CR6 presenta caratteristiche intermedie ai due gruppi: un corpo ceramico bianco ricchissimo di Ca e una vetrina sottile e trasparente.

Tutti i rivestimenti sono stati probabilmente applicati dopo la cottura del biscotto, che per i campioni CR3 e CR5 è avvenuta a temperature superiori ai 900°C per la presenza di wollastonite nell'impasto, mentre per i restanti campioni è avvenuta a temperature massime di 800°C, ipotesi avanzata per l'assenza di minerali di cottura, presenza di calcite nell'impasto e di fillosilicati che conservano l'abito cristallino lamellare.

3.2. Indagini sui supporti ceramici dopo trattamento consolidante

Dopo l'applicazione sui provini in ceramica dei tre prodotti consolidanti, Acryl 33, Estel 1000 e NanoEstel, si è proseguito con la valutazione dell'efficacia dei diversi trattamenti. L'attenzione è stata rivolta allo studio delle caratteristiche del materiale trattato per vedere in che misura i prodotti studiati ne modifichino le naturali proprietà. Il trattamento è stato innanzitutto valutato determinando la quantità di prodotto depositato. Successivamente, sono state condotte misure dell'angolo di contatto, osservazioni al microscopio ottico e misure colorimetriche per valutare la bagnabilità e le variazioni morfologiche e cromatiche dei sistemi dopo impregnazione.

3.2.1. Caratterizzazione dei provini ceramici

I provini ceramici preparati in laboratorio per l'applicazione dei diversi prodotti consolidanti sono stati caratterizzati tramite spettrofotometria infrarossa FTIR. Nella Figura 13 vengono presentati gli spettri relativi ai provini in due diversi momenti della preparazione, lo stato di cuoio e dopo la cottura.

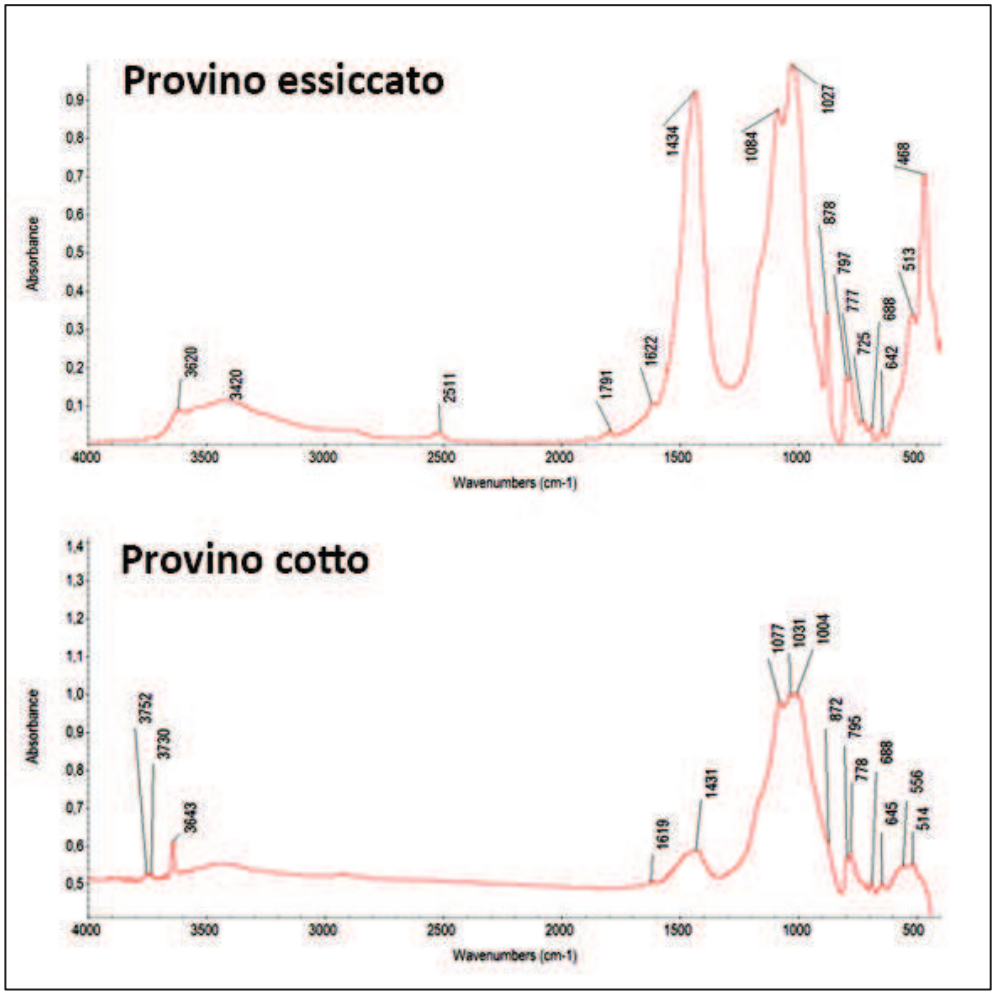


Figura 15: Spettri di assorbimento della radiazione infrarossa di un provino ceramico, essiccato e cotto.

La composizione chimica dei campioni creati in laboratorio risulta molto simile a quella dei campioni originali di Torcello riferim. Spettri torcello. Come è possibile vedere dagli spettri, i provini sono principalmente composti da silicoalluminati, quarzo e calcite. Nello spettro del provino allo stato di cuoio le bande più intense sono quelle corrispondenti alla calcite (1434 e 878 cm^{-1}) e quelle attribuibili a quarzo e minerali argillosi a 1084, 1027, 797, 777, e 513 cm^{-1}. Sono presenti anche feldspati alcalini a 725, 642 e 468 cm^{-1}. Con la cottura a 800°C il materiale perde le bande relative all'acqua adsorbita ma permangono quelle legate ai gruppi idrossilici di cristallizzazione a numeri d'onda maggiori di 3600 cm^{-1}. Le bande della calcite sono molto meno intense, mentre l'intensità di quelle dei silicoalluminati aumenta. Come atteso, il processo di cottura ha portato a trasformazioni della matrice argillosa, con perdita dell'acqua adsorbita, trasformazione delle fasi feldspatiche in ossidi alcalini che reagiscono con la silice per formare silicati bassofondenti e riduzione del contenuto di calcite, decomposta in ossido di calcio e sua successiva idratazione a idrossido di calcio per reazione con l'umidità ambientale (visibile nello spettro come banda stretta dello stretching degli OH liberi e banda del bending a 1619).

3.2.2. Quantità di prodotto consolidante depositato e osservazioni in microscopia ottica

Il trattamento dei provini in ceramica è avvenuto attraverso applicazione a pennello su una delle superfici, in alcuni casi inframmezzando un foglio molto sottile di carta giapponese. Per la determinazione della quantità di prodotto secco depositato sul materiale, i provini sono stati pesati prima e dopo l'applicazione dei consolidanti a distanza di 40 giorni per consentire il completamento della reazione sol gel dell'Estel 1000, e al termine dei quali i diversi campioni hanno raggiunto un peso costante. In questo intervallo di tempo i campioni sono stati conservati in ambiente a 20°C ed umidità relativa del 40%.
Le variazioni di peso ottenute, relative ai prodotti studiati e riportate in Tabella 5, sono mediate sulla base di misurazioni effettuate su tre diversi provini per ciascun tipo di trattamento applicato (vedi paragrafo *2.2.2 Prodotti selezionati e modalità di applicazione*).

Tabella 5: Variazione del peso dei provini dopo impregnazione con i prodotti consolidanti (pesi rilevati dopo 40 giorni).

TRATTAMENTO CONSOLIDANTE	ΔP(g)		ΔP(g/cm2)		ΔP %	
	media	dev. st.	media	dev. st.	media	dev. st.
Acryl 33	1,261	0,070	0,060	0,003	4,442	0,307
Estel 1000	1,727	0,154	0,082	0,007	5,902	0,351
Estel 1000 + carta giapponese	1,870	0,231	0,089	0,011	5,658	0,568
Estel 1000 + EtOH	1,606	0,039	0,076	0,002	5,321	0,407
Estel 1000 + EtOH + carta giapponese	1,585	0,104	0,075	0,005	5,516	0,498
NanoEstel 1:1	1,863	0,102	0,088	0,005	5,870	0,235
NanoEstel 1:1+ emulsione Tween 20 (1%)	1,652	0,280	0,078	0,013	5,469	0,707
NanoEstel 1:2+ emulsione Tween 20 (1%)	1,673	0,136	0,079	0,006	5,646	0,546

Dalle osservazioni delle variazioni di peso registrate, Estel 1000 e NanoEstel sembrano essere i prodotti assorbiti in maggior quantità. In particolare, la quantità di prodotto secco depositato all'interno dei materiali è maggiore per il silicato d'etile applicato senza carta giapponese e senza previo inumidimento della superficie con etanolo, e per la nanosilice diluita 1:1. La dispersione acrilica mostra invece i valori più bassi. In generale però le quantità di prodotto assorbite dai campioni non differisce in maniera sostanziale per i diversi trattamenti.

I valori ottenuti e riportati in Tabella 5 possono, però, essere discussi considerando anche alcuni aspetti osservati durante la fase di trattamento dei provini stessi.

Innanzitutto, per tutti i prodotti consolidanti, il trattamento è stato inizialmente caratterizzato da un rapido assorbimento delle formulazioni da parte dei provini che in breve tempo è poi diminuito fortemente, soprattutto per la nanosilice e la dispersione acrilica. L'inumidimento delle superfici dei provini con etanolo e con l'emulsione acqua-tensioattivo ha permesso una stesura più omogenea dei prodotti consolidanti ma non sembra aver favorito un maggiore assorbimento dei prodotti consolidanti. Inoltre, Acryl 33 e NanoEstel sembrano penetrare poco all'interno dei provini, come rilevato dall'analisi visiva dei campioni. Il trattamento con la dispersione acrilica ha infatti portato alla formazione di un film lucido trasparente sulla superficie, mentre il consolidamento con nanosilice, nonostante mostri quantità di prodotto secco simili all'Estel 1000, provoca la formazione di uno strato bianco, crettato e poco adeso sulla superficie dei campioni. Il risultato non cambia tamponando prima la superficie con un'emulsione di acqua e tensioattivo, né tantomeno applicando la nanosilice diluita.

La Figura 13 mostra l'aspetto delle superfici dei provini ceramici, prima, durante e dopo il trattamento consolidante: si può notare la formazione dei film superficiali nei campioni trattati con Acryl 33 e NanoEstel. Per quanto riguarda le superfici trattate con Estel 1000, non si nota alcuna presenza di strati o aggregati di gel rimasti o formatisi in superficie. Il consolidante sembra aver in parte riempito le fessurazioni presenti nel supporto.

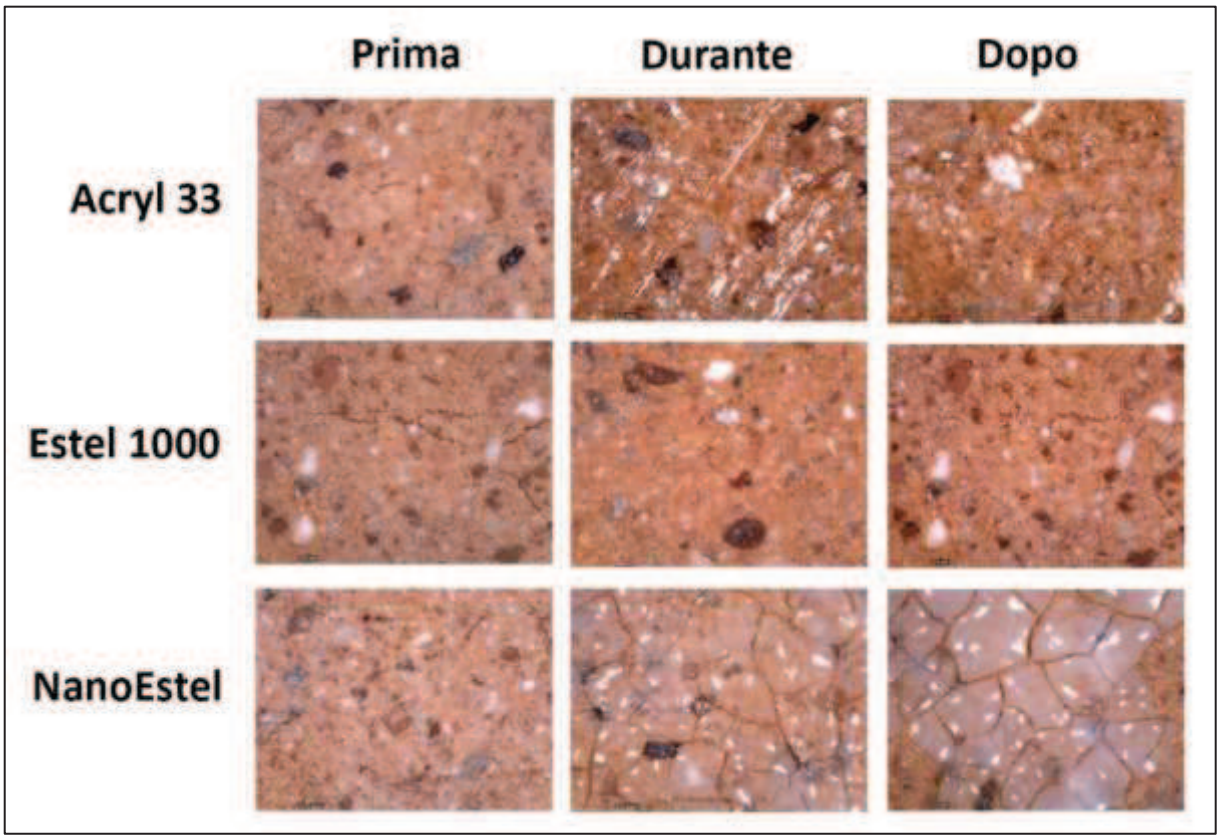


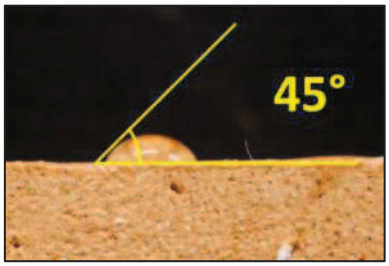
Figura 16: Osservazione al microscopio ottico digitale della superficie dei provini prima, durante e dopo il trattamento consolidante (ingrandimento 100x).

3.2.3. Misura dell'angolo di contatto

La misura dell'angolo di contatto, eseguita prima e dopo il trattamento consolidante, ha permesso di valutare eventuali variazioni del carattere idrofilo delle superfici dei provini ceramici. Per ogni serie costituita da tre campioni sono state raccolte 20 misurazioni per ottenere dei risultati mediati con relative deviazioni. In Tabella 6 vengono riportati i dati ottenuti.

Tabella 6: Misura dell'angolo di contatto medio dei provini prima e dopo il trattamento. A destra, un'immagine relativa alla misurazione dell'angolo.

TRATTAMENTO CONSOLIDANTE	ANGOLO DI CONTATTO MEDIO(°)
Non trattato	0
Acryl 33	45,76 ± 1,68
Estel 1000	0
NanoEstel	0



Dall'osservazione dei risultati ottenuti si nota che i prodotti Estel 1000 e NanoEstel, costituiti rispettivamente da silicato d'etile e da silice colloidale, non modificano in alcun modo la bagnabilità del substrato ceramico da parte dell'acqua. I provini trattati rimangono, infatti, assolutamente bagnabili e le gocce d'acqua vengono assorbite all'istante al pari del materiale non trattato.

Diverso invece è il comportamento delle superfici trattate con Acryl 33, il cui aumento dell'angolo di contatto è dovuto al carattere organico del prodotto che gli conferisce seppur contenute caratteristiche di idrorepellenza.

3.2.4. Misure colorimetriche

L'analisi colorimetrica ha permesso di valutare in maniera oggettiva le alterazioni cromatiche apportate dall'applicazione dei prodotti consolidanti sui supporti ceramici, definendo quantitativamente la differenza di colore registrata dopo il trattamento.
Per ogni campione, la misura del colore è stata eseguita prima e dopo il trattamento consolidante, esattamente sugli stessi punti per poter operare un più reale confronto. La Tabella 7 riporta i valori medi delle variazioni delle coordinate L*, a* e b* (dalle quali è stato calcolato ΔE* come variazione totale di colore) che rappresentano rispettivamente la brillanza, la componente rosso-verde e la componente giallo-blu.
La misura di colore viene effettuata automaticamente dallo strumento nelle due modalità SCI e SCE. Nella modalità SCI la riflettanza speculare viene misurata insieme alla riflettanza diffusa, e questo tipo di valutazione del colore permette di misurare l'aspetto totale, indipendentemente dalle condizioni di superficie (lucida o opaca); infatti una superficie lucida ha un'elevata riflessione speculare, mentre una superficie opaca ha un'elevata riflettanza diffusa. La modalità SCE, invece, che esclude la componente speculare dalla misurazione, porta a una valutazione del colore più affine al modo in cui l'occhio percepisce un colore (Konica Minolta). In questo caso, dall'osservazione dei dati ottenuti si registrano differenze minime tra le due diverse modalità di misurazione del colore, tranne nel caso dei provini trattati con la dispersione acrilica che presentano una superficie lucida.

Tabella 7: Variazioni colorimetriche causate dai diversi tipi di trattamento.

TRATTAMENTO		ΔL*	Δa*	Δb*	ΔE*	DIFFERENZE
Acryl 33	SCI	-5,59	2,52	2,84	6,75	+ scuro + rosso + giallo
	SCE	-7,20	3,14	5,25	9,45	
Estel 1000	SCI	-3,93	1,20	2,44	4,78	+ scuro + rosso + giallo
	SCE	-3,84	1,23	2,35	4,67	
Estel 1000 + c.g.	SCI	-1,58	0,42	1,24	2,05	+ scuro + rosso + giallo
	SCE	-1,39	0,39	1,16	1,85	
Estel 1000 + EtOH	SCI	-1,04	0,74	2,56	2,86	+ scuro + rosso + giallo
	SCE	-0,98	0,71	2,50	2,78	
Estel 1000 + EtOH + c.g.	SCI	-0,95	0,78	1,04	1,61	+ scuro + rosso + giallo
	SCE	-0,87	0,75	1,98	2,29	
NanoEstel 1:1	SCI	8,22	-5,51	-13,25	16,54	+ chiaro + verde + blu
	SCE	8,06	-5,46	-13,10	16,32	
NanoEstel 1:1 + emul. Tween 20 (1%)	SCI	8,66	-6,13	-14,05	17,60	+ chiaro + verde + blu
	SCE	8,54	-6,09	-13,89	17,40	
NanoEstel 1:2 + emul. Tween 20 (1%)	SCI	9,50	-5,37	-12,72	16,76	+ chiaro + verde + blu
	SCE	9,32	-5,33	-12,56	16,52	

Le variazioni di colore ΔE* minori si registrano nei provini trattati con Estel 1000, in particolare nei campioni in cui il trattamento è stato preceduto da tamponamento con etanolo e nei casi in cui è stato effettuato interponendo un foglio di carta giapponese. Probabilmente questi accorgimenti hanno permesso una distribuzione più omogenea del prodotto sulla superficie dei campioni. In ogni caso i valori di ΔE* non sono maggiori di 5, limite massimo di variazione di colore considerato in letteratura ancora accettabile (E. Zendri, 2012). Differenze di colore maggiori si registrano invece per i campioni trattati con Acryl 33, in cui ΔE* > 5. La componente a variare di più in entrambi i trattamenti è la brillanza (L*): i provini impregnati con questi prodotti si presentano, infatti, visivamente più scuri con uno spostamento del colore verso tonalità più rossastre come si può notare in Figura 13.
Nei provini trattati con la nanosilice, invece, le variazioni di colore sono elevate a causa della formazione di uno strato bianco sulla superficie. L'imbianchimento è infatti sottolineato da una variazione L* positiva.

3.2.5. Discussione dei risultati

Sulla base delle diverse indagini condotte sui provini ceramici in seguito al loro trattamento è possibile trarre alcune considerazioni in merito al comportamento dei prodotti consolidanti in esame.
Il prodotto che ha dato migliori esiti è il silicato d'etile, Estel 1000. Grazie alla sua bassa viscosità (4,9 cP a 20°C) penetra facilmente all'interno dei supporti, non modifica la bagnabilità delle superfici sui cui viene applicato e ne mantiene quasi inalterato l'aspetto estetico (le varazioni cromatiche sono accettabili). La dispersione acrilica Acryl 33 conferisce ai supporti una modesta idrofobicità, svolgendo quindi un'azione protettiva, ma penetra poco profondamente formando uno strato superficiale che conferisce un effetto lucido ai campioni ceramici. Anche la nanosilice, nonostante le ridotte dimensioni particellari, le diluizioni e i tentativi di favorirne l'assorbimento previo inumidimento delle superfici con tensioattivo, forma un film superficiale bianco, crettato e poco adeso che non svolge alcuna funzione consolidante e altera vistosamente l'aspetto estetico dei supporti.
La variazione di colore ΔE*, in questo lavoro di tesi, è stata scelta come parametro di maggior peso nella valutazione dell'efficacia del trattamento consolidante, in quanto la destinazione d'uso dei reperti di Torcello è quella museale. In base quindi ai risultati ottenuti possiamo considerare Estel 1000 come il prodotto più idoneo per il consolidamento dei supporti ceramici.

3.3. Indagini sui supporti ceramici dopo applicazione dei film adesivi a base di PET

Dopo l'applicazione sui provini in ceramica delle strisce ricavate da fogli adesivi a base di PET (vedi paragrafo *2.3.1 Applicazione di film adesivi a base di PET*), si è proseguito con la valutazione dell'invasività dell'intervento da un punto di vista morfologico-superficiale ed estetico attraverso un peel test, osservazioni di microscopia ottica digitale e misure colorimetriche. Si parla di invasività dell'intervento perché le lamine di PET, una volta applicate, non possono essere rimosse in modo reversibile riattivando a caldo lo strato adesivo, per cui è necessario strapparle via rischiano di asportare parte del supporto.

3.3.1. Peel test

Strisce di dimensioni 4,6cm x 1,5cm (lunghezza x larghezza) sono state ricavate da fogli adesivi a base di PET, pesate, applicate su 3 provini in ceramica (2 lamine per campione) e 6 lastrine di vetro e infine sottoposte a una temperatura di 230°C per 2 minuti. Dopo una settimana, le strisce sono state strappate e ripesate allo scopo di valutare se e quanto materiale viene asportato dai supporti ceramici. La Tabella 8 riporta i valori medi delle variazioni di peso delle lamine di PET e le relative deviazioni standard.

Tabella 8: Variazioni di peso medie delle strisce di PET applicate sui due tipi di supporti.

SUPPORTO	VARIAZIONE DI PESO MEDIO (g)
Lastrina di vetro	Variazione trascurabile[18]
Provino ceramico	0,0661 ± 0,0039

Le variazioni di peso dei due supporti utilizzati hanno segno diverso: mentre nelle lastrine di vetro si registra una variazione trascurabile ma negativa, data dal fatto che la lamina ha perso una piccola parte del suo strato adesivo di EVA, nei provini ceramici le variazioni di peso sono positive. Le lamine infatti mostrano un aumento di peso medio di 0,0661g dovuto all'asportazione di parte del materiale della superficie dei campioni ceramici (particolare in Figura 15).

[18] La variazione di peso della lamina è dell'ordine di grandezza della sensibilità della bilancia utilizzata per la misurazione dei pesi, perciò possiamo considerarla trascurabile.

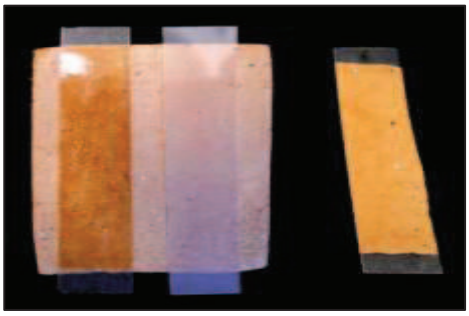


Figura 17: A sinistra, provino con lamina di PET applicata e non. A destra, lamina di PET dopo la rimozione dal supporto.

3.3.2. Misure colorimetriche e osservazioni in microscopia ottica

Le osservazioni di microscopia ottica digitale e misure colorimetriche sono state eseguite prima, durante e dopo l'applicazione delle *pouches* sui supporti ceramici, in modo da valutare l'effetto estetico e superficiale apportato dall'intervento.
La Tabella 9 riporta i valori medi delle variazioni delle coordinate L*, a* e b*, dalle quali è stato calcolato ΔE*, riferite ai supporti ceramici tal quali e successivamente rivestiti dalle pouches. La misura di colore viene effettuata automaticamente dallo strumento nelle due modalità SCI e SCE.

Tabella 9: Variazioni colorimetriche prodotte dall'applicazione delle pouches sui supporti ceramici.

	CAMPIONI TAL QUALI			**CAMPIONI RIVESTITI**			**VARIAZIONI**			
Modalità	L*	a*	b*	L*	a*	b*	**ΔL***	**Δa***	**Δb***	**ΔE***
SCI	60,95	13,91	26,22	52,81	18,69	31,77	-8,14	4,78	5,55	10,95
SCE	61,09	13,87	26,10	47,11	21,88	44,48	-13,98	8,01	18,39	24,45

L'applicazione delle *pouches* rende le superfici dei provini ceramici più scure, più rosse e più gialle. La variazione di colore ΔE* ha valori elevati, che superano il limite di accettabilità riportato in letteratura (E. Zendri, 2012). Inoltre vi è una notevole differenza tra i valori registrati in modalità SCI e SCE a causa della lucidità apportata dalla lamina di PET alla superficie. In Figura 16 è possibile apprezzare la differenza cromatica e l'effetto lucido apportati dall'applicazione della *pouch*.

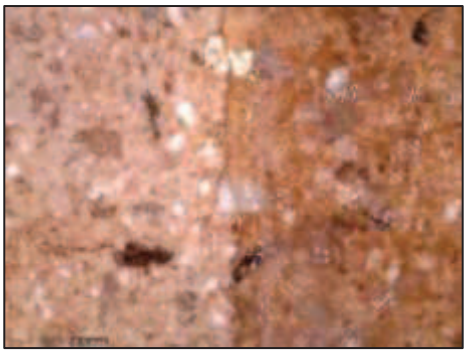


Figura 18: Ingrandimento a 100x della zona di confine tra porzione di superficie rivestita dalla lamina di PET e quella tal quale.

La Figura 17 mostra l'aspetto cromatico delle superfici prima, durante e dopo l'applicazione dei film adesivi di PET al microscopio ottico. Si può notare come il colore vari nei tre momenti, assumendo tonalità rossastre quando la lamina è adesa alla superficie del campione.

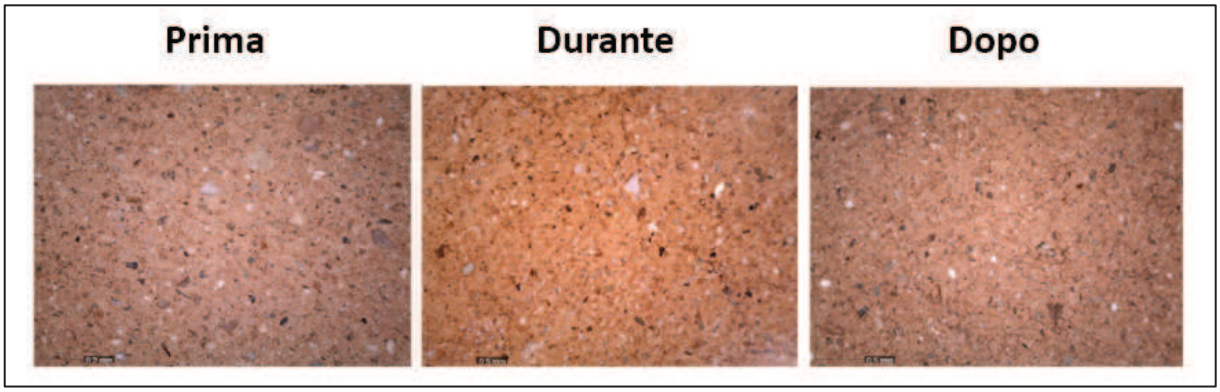


Figura 19: Osservazioni in microscopia ottica digitale delle superfici ceramiche prima, durante e dopo l'applicazione delle pouches (ingrandimento 10x).

Dopo la rimozione delle *pouches*, la porzione di substrato su cui era adesa si presenta leggermente più scura rispetto alla superficie ceramica tal quale e polverulenta a causa dell'asportazione di parte del materiale ceramico rimasto incollato sulla lamina. Nella Figura 18, che mostra l'ingrandimento a 100x del provino dopo la rimozione della lamina di PET, si può ben notare come la superficie diventa più scabrosa e irregolare.

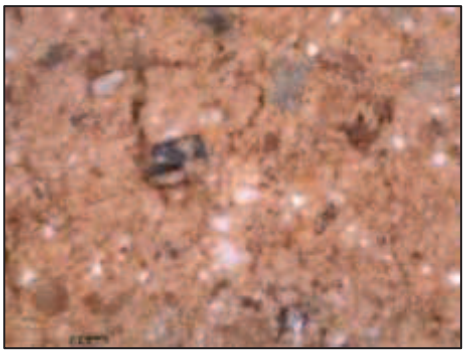


Figura 20: Ingrandimento a 100x del provino dopo la rimozione della lamina di PET.

3.3.3. Discussione dei risultati

L'applicazione dei film adesivi a base di PET, alla luce delle modifiche apportate da un punto di vista cromatico ($\Delta E^* > 5$) e morfologico (una volta rimossa asporta materiale dalla porzione di substrato su cui era applicata) alle superfici, si è rivelato un trattamento non adatto alla conservazione dei materiali ceramici.

3.4. Indagini sui supporti ceramici dopo ricostruzione della vetrina

Le miscele vetrificabili formulate come descritto nel paragrafo *2.3.2 Ricostruzione della vetrina*, sono state applicate come sospensione acquosa a supporti in terracotta e cotte in forno, con una velocità di riscaldamento di 150°C/h, fino a 800°C. In tutti i casi, temperature inferiori a 700°C sono risultate insufficienti a raggiungere il punto di fusione delle miscele.
La Figura 19 mostra l'aspetto delle miscele piombifere dopo la cottura.

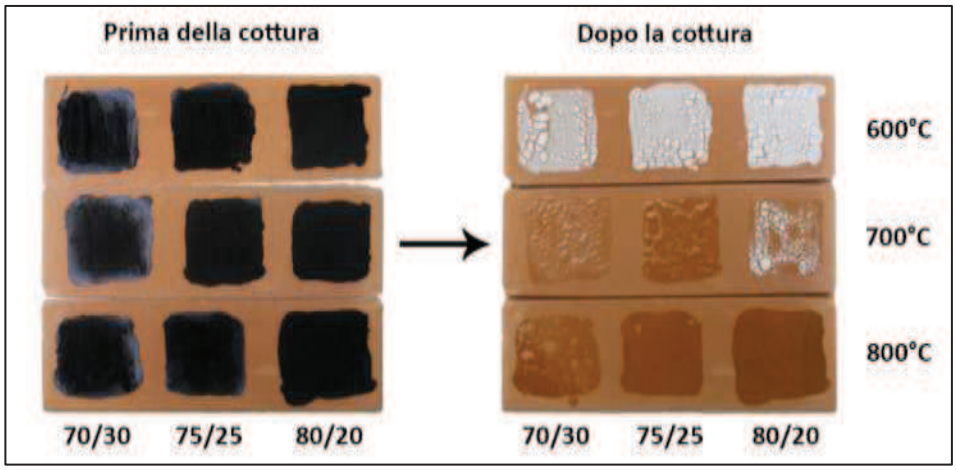


Figura 21: Aspetto delle miscele di PbO_2/ SiO_2 dopo la cottura in muffola.

Come si può bene vedere, la cottura a 600°C non permette la fusione delle miscele, neanche quella contenente l'80% di ossido di piombo. A 700°C le vetrine 70/30 e 75/25 fondono ma si distribuiscono sul supporto in modo disomogeneo e la miscela 70/30 non è del tutto trasparente. La miscela 80/20, invece, nonostante la presenza di una maggior percentuale di fondente, si presenta parzialmente fusa. A 800°C le miscele 75/25 e 80/20 raggiungono un buon grado di fusione e coprono uniformemente la porzione di supporto su cui erano state applicate, mentre la miscela 70/30 si distribuisce ancora in modo disomogeneo.
Tutte le vetrine piombifere risultano ben aderenti al supporto.
La Figura 20 mostra invece l'aspetto delle miscele boriche dopo la cottura.

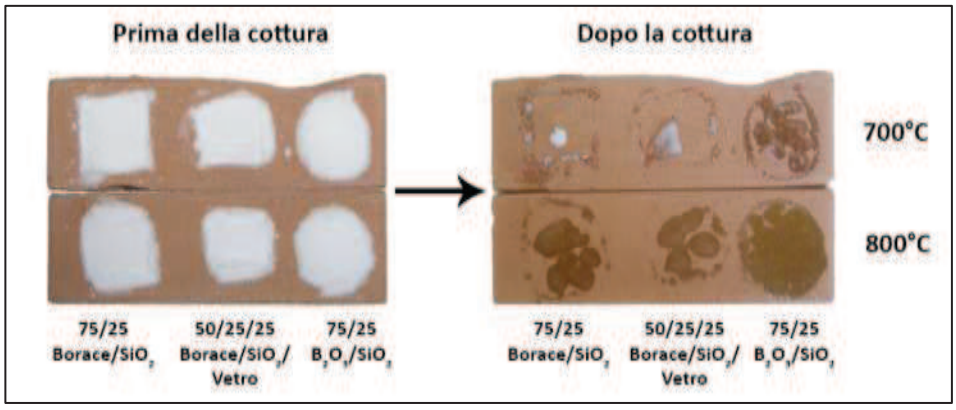


Figura 22: Aspetto delle miscele boriche dopo la cottura in muffola.

A 700°C le miscele contenenti borace, aggiunto arbitrariamente alle formulazioni nelle percentuali 75% e 50%, si presentano parzialmente fuse e bianche. La miscela a cui era stata aggiunta una quantità stechiometrica di borace per ottenere il 75% di ossido di boro, vetrifica ma in essa sono ancora visibili particelle bianche non fuse e la distribuzione dello strato vetroso sul supporto non è omogenea. A 800°C le miscele borace/silice e borace/silice/vetro fondono ma le vetrine presentano numerose bollicine. Solo la miscela B_2O_3/SiO_2 fonde e si distribuisce in modo omogeneo, anche se sembra conferire al supporto sottostante tonalità verdastre. La vetrina prodotta risulta così aderente al supporto da non riuscire a separarla da esso tramite scalpellatura.
La Figura 21 mostra infine l'aspetto delle sospensioni acquose di vetro macinato dopo la cottura.

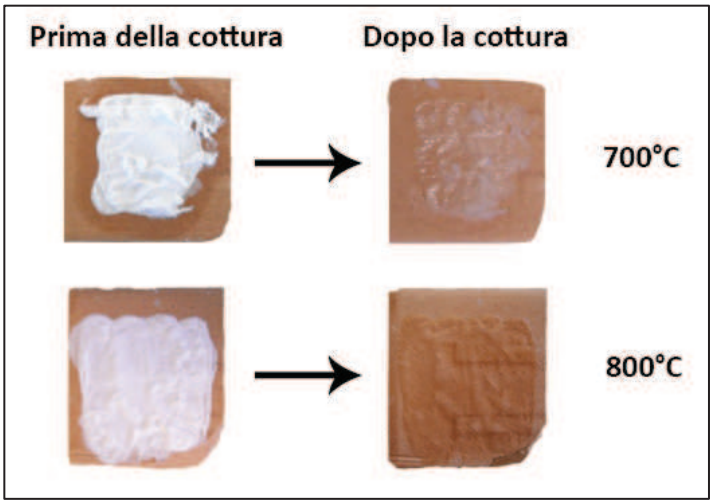


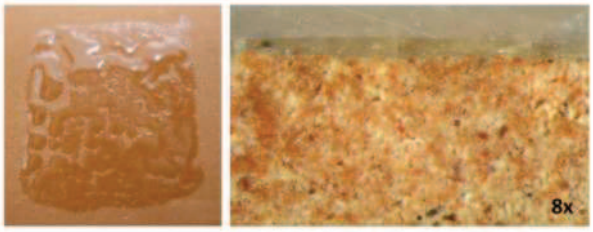
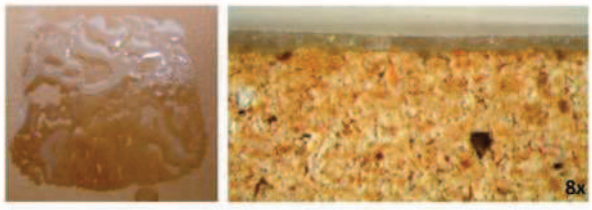
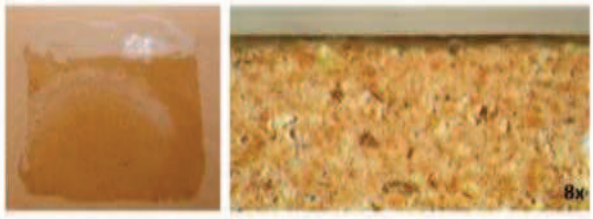
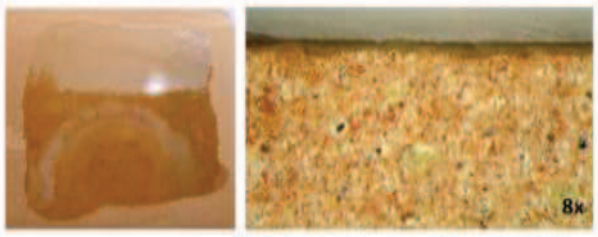
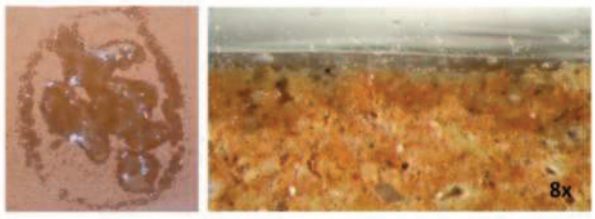
Figura 23: Aspetto delle miscele vetrose dopo la cottura in muffola.

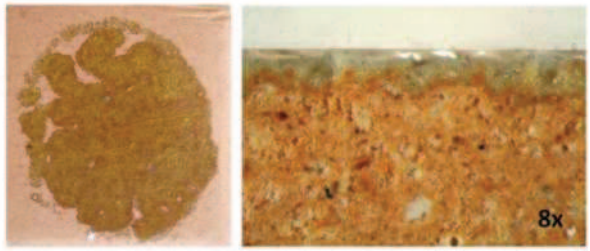
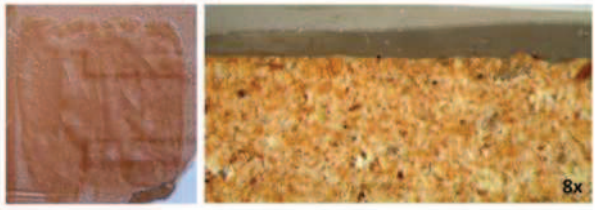
Con la cottura a 700°C la miscela costituita da vetro macinato fonde solo parzialmente. La vetrificazione viene raggiunta solo a 800°C: la vetrina si presenta trasparente e distribuita in modo omogeneo anche se lesionata in più punti.

3.4.1. Osservazioni in microscopia ottica ed elettronica

Le vetrine prodotte dalla cottura a 700 e 800°C delle miscele piombifere, boriche e vetrose, sono state inglobate in resina ed esaminate in microscopia ottica ed elettronica al fine di valutarne colori, spessori ed eventuali interazioni col substrato ceramico.
La Tabella 10 riassume le caratteristiche osservate in microscopia ottica ed elettronica delle vetrine prodotte in laboratorio.

Tabella 10: Osservazione in microscopia ottica delle vetrine prodotte in laboratorio.

VETRINA 70 PbO_2 / 30 SiO_2 A 700°C	
	Vetrina bianca, spessore disomogeneo.
VETRINA 75 PbO_2 / 25 SiO_2 A 700°C	
	Vetrina trasparente, spessore disomogeneo.
VETRINA 70 PbO_2 / 30 SiO_2 A 800°C	
	Vetrina trasparente, spessore disomogeneo.
VETRINA 75 PbO_2 / 25 SiO_2 A 800°C	
	Vetrina bruna, spessore omogeneo. Sembra esserci uno strato di interazione tra vetrina e corpo ceramico.
VETRINA 80 PbO_2 / 20 SiO_2 A 800°C	
	Vetrina verde-bruna, spessore omogeneo. Sembra esserci uno strato di interazione tra vetrina e corpo ceramico.
VETRINA 75 B_2O_3 / 25 SiO_2 A 700°C	
	Vetrina trasparente, spessore disomogeneo. Sembra esserci uno strato di interazione tra vetrina e corpo ceramico.
VETRINA 75 B_2O_3 / 25 SiO_2 A 800°C	

	Vetrina trasparente, spessore disomogeneo. Sembra esserci uno strato di interazione tra vetrina e corpo ceramico più spesso della stessa vetrina a 800°C.
VETRINA VETRO MACINATO A 800°C	
	Vetrina trasparente.

La temperatura di fusione delle vetrine prodotte in laboratorio deve essere compatibile con i reperti di Torcello. Lo scopo della ricerca di una formulazione bassofondente è, infatti, quello di applicare la sospensione acquosa piombifera, borica o vetrosa, nelle lacune presenti nei rivestimenti dei campioni originali, ripristinando così la protezione offerta dalla vetrina distaccata e la continuità del rivestimento stesso. La temperatura di cottura delle miscele deve quindi garantire la fusione e la formazione dello strato vetroso ma al tempo stesso non deve alterare la morfologia e l'aspetto della vetrina già esistente sul reperto ceramico.

3.4.2. Test di compatibilità dell'intervento di ricostruzione della vetrina

Per verificare quindi la compatibilità o meno delle temperature di fusione delle miscele con i campioni provenienti dallo scavo, alcuni frammenti del reperto CR14 sono stati sottoposti alle temperature di 700 e 800°C, con una velocità di riscaldamento di 150°C/h. Le sezioni lucide dei frammenti sono state poi esaminate in microscopia ottica ed elettronica.
Il reperto CR14 è una ceramica invetriata graffita, con rivestimento giallo e verde applicato sopra uno strato di ingobbio. La Figura 22 mostra le foto effettuate in microscopia ottica ed elettronica delle sezioni lucide del reperto CR14, tal quale e sottoposto a cottura. La vetrina del campione tal quale è omogenea, priva di inclusi e presenta alcune piccole bolle (raggio massimo di ≈15µm, vedi foto SEM a 650x) solo in corrispondenza dell'interfaccia vetrina-corpo ceramico nei punti di maggior spessore (corrispondenti ai solchi incisi nel biscotto). A 700°C si formano nuove bolle (raggio massimo ≈60µm) vicino l'interfaccia vetrina-aria, la cui presenza porta rigonfiamenti della superficie del rivestimento vetroso. A 800°C le bolle diventano più numerose e più grandi, fino a un diametro di ≈400µm, occupando l'intero spessore del rivestimento. Ciò porta a una evidente deformazione della vetrina.
Da un punto di vista microscopico dunque, la ricottura a 700°C e in modo maggiore quella a 800°C, apporta modifiche morfologiche alla vetrina del reperto, a causa dell'emissione di sostanze gassose. Da un punto di vista chimico, tuttavia, la composizione della vetrina rimane la stessa e non si rileva la presenza di minerali di neoformazione. Ciò indica che la fase di ricottura è responsabile di una sola rifusione - rammollimento della vetrina originale.

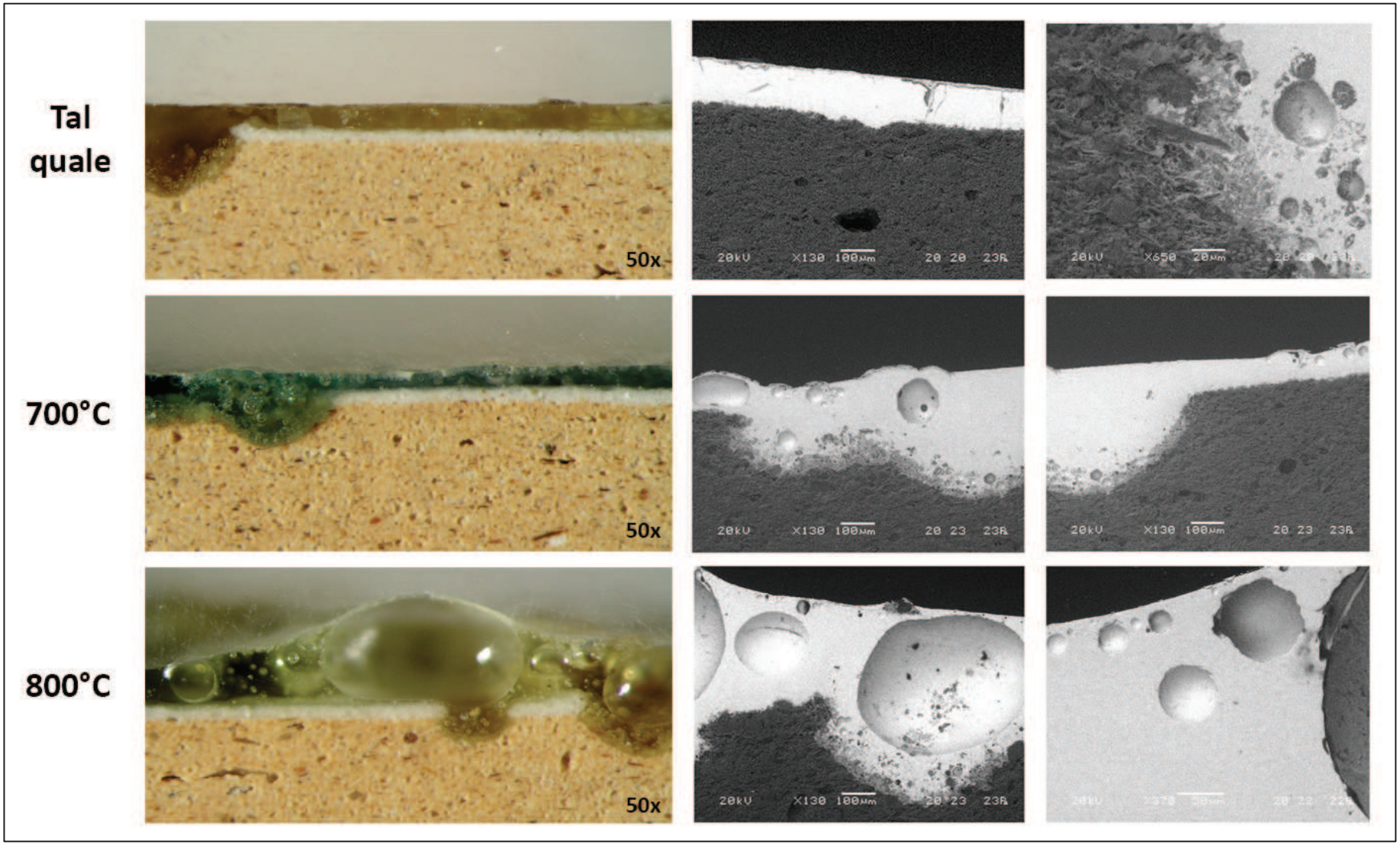


Figura 24: Sezioni lucide del reperto CR14 tal quale, sottoposto a 700°C e a 800°C, osservate in microscopia ottica ed elettronica. Il colore della vetrina appare diverso ma non è un effetto dovuto alla cottura, bensì il naturale colore del rivestimento in due punti diversi del campione che si presenta giallo e verde.

Accertato il fatto che la ricottura apporta modifiche micro-morfologiche al rivestimento, per apprezzare da un punto di vista macroscopico l'invasività dell'intervento di ricostruzione della vetrina si è scelto di provare l'esperimento su uno dei reperti di Torcello, il CR21. Si tratta di una ceramica monocroma verde che presenta due lacune del rivestimento. La miscela applicata è la formulazione 75% PbO_2 / 25% SiO_2 a 700°C, l'unica in grado di produrre una vetrina trasparente a temperature inferiori a 800°C, temperatura che porta all'emissione di una quantità notevole di sostanze gassose.
La Figura 23 mostra l'aspetto del reperto al momento dell'applicazione della miscela piombifera e subito dopo la cottura a 700°C.

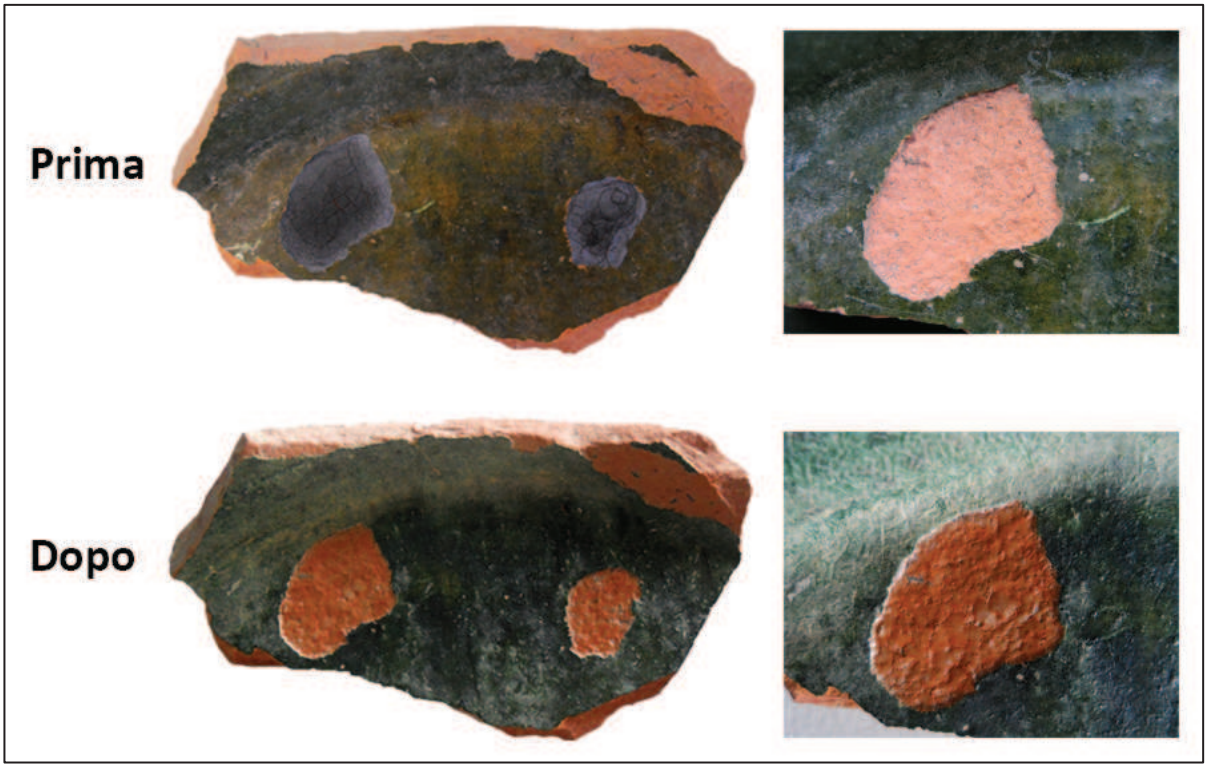


Figura 25: Reperto CR21 prima e dopo la cottura a 700°C per la ricostruzione della vetrina.

Il colore del rivestimento subisce un'alterazione durante la cottura, diventando più scuro nella zona centrale del reperto. La patina di deposito presente sulla superficie, di colore bianco, diventa più evidente dopo il trattamento e la superficie in generale del rivestimento diventa più rugosa e opaca. La vetrina prodotta dalla miscela piombifera non è uniformemente distribuita e in alcuni punti è opaca. La Figura 24 mostra i particolari del reperto osservati con il microscopio Dino-Lite. Si nota bene come il colore del rivestimento originale viri verso tonalità più fredde e venga ricoperto dallo strato bianco di deposito. La nuova vetrina, nelle zone in cui è trasparente, satura il colore della lacuna e rende quest'ultima più chiara nelle zone in cui è opaca.

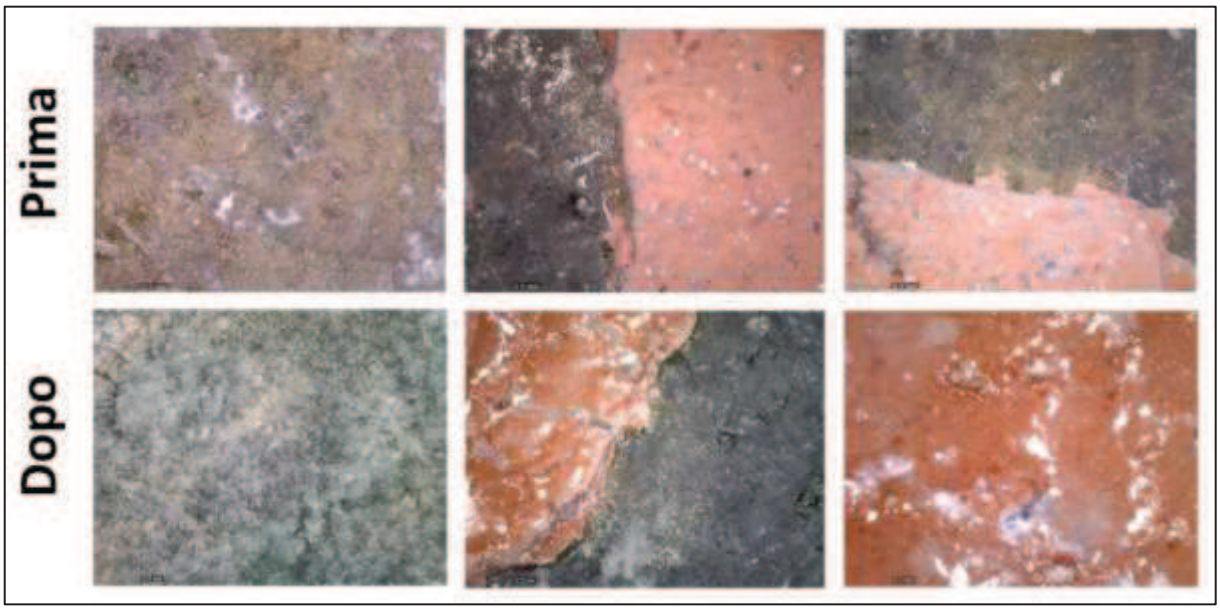


Figura 26: Osservazioni in microscopia ottica digitale del campione CR21 prima e dopo la ricostruzione della vetrina. Da sinistra verso destra sono illustrati lo strato di deposito bianco, la zona di confine tra vetrina originale e lacuna/nuova vetrina, e, in basso, l'opacità della nuova vetrina.

La valutazione delle variazione di colore apportata dall'intervento di ricostruzione della vetrina è stata effettuata attraverso misure colorimetriche. La Tabella 11 riporta i valori medi delle coordinate L*, a* e b* (dalle quali è stata calcolata la differenza di colore ΔE). Le misurazioni sono state prelevate sulle lacune del reperto, prima e dopo essere rivestite dalla vetrina, e in diversi punti del rivestimento originale.

Tabella 11: Variazioni colorimetriche prodotte dalla ricostruzione della vetrina.

		ΔL*	Δa*	Δb*	ΔE*	Variazioni
Lacune	SCI	1,89	1,57	0,29	3,15	+ chiare + rosse + gialle
	SCE	1,28	1,88	1,10	2,75	
Vetrina originale	SCI	4,40	-0,33	-17,20	17,76	+ chiara + blu + verde
	SCE	4,70	0,07	-17,50	18,12	

La ricostruzione della vetrina mancante apporta una piccola variazione di colore con valori di ΔE*≈3, quindi al di sotto del limite di accettabilità riportato in letteratura (E. Zendri, 2012). La superficie delle lacune dalle analisi risulta più chiara, più rossa e più gialla. La lacuna appare visivamente più scura ma la variazione L* positiva è dovuta all'opacità e al biancore che la nuova vetrina mostra in alcuni punti. Il rivestimento originale invece, con la cottura, subisce una variazione notevole del colore: la superficie diventa più chiara, a causa dell'alterazione cromatica del deposito, poco più blu ma soprattutto più verde, in linea con quanto osservato macroscopicamente. Probabilmente la ricottura a 700°C porta lo ione rameico Cu^{2+} tetracoordinato, responsabile del colore verde, a virare verso tonalità più bluastre, diventando esacoordinato come riportato negli studi sulle ceramiche di Campanella et al. (Campanella, 2007).

3.4.3. Discussione dei risultati

La fusione di tutte le formulazioni bassofondenti testate comincia alla temperatura di 700°C, ma solo la miscela piombifera 75 PbO_2 / 25 SiO_2 e quella borica 75 B_2O_3 / 25 SiO_2 producono a questa temperatura delle vetrine trasparenti. A 800°C tutte le miscele formano uno strato vetroso più o meno omogeneo, trasparente nel caso della formulazione 70 PbO_2 / 30 SiO_2, di quella borica 75 B_2O_3 / 25 SiO_2, e di quella composta da vetro macinato. Le vetrine boriche però sembrano esercitare una forte azione dissolvente nei confronti del corpo ceramico alterandone un po' il colore e la vetrina vetrosa si presenta lesionata in più punti. La formulazione migliore sembra dunque essere la 75 PbO_2 / 25 SiO_2 sottoposta a 700°C.
Le temperature di cottura delle formulazioni bassofondenti non sono però compatibili con i reperti di Torcello. Il processo di ricottura, infatti, sia a 700 che a 800°C provoca alterazioni a livello microscopico e macroscopico.
Dalle osservazioni al microscopio ottico ed elettronico, si nota la formazione di nuove bolle di dimensioni crescenti con l'aumentare della temperatura, a causa dello sviluppo di sostanze gassose che rimangono intrappolate al di sotto dell'interfaccia vetrina-aria.
A livello macroscopico invece la ricostruzione della vetrina nelle zone mancanti del reperto, attraverso l'applicazione della formulazione piombifera 75 PbO_2 / 25 SiO_2, non arreca notevoli modifiche al supporto. Sebbene la vetrina non risulti perfettamente trasparente, le variazioni cromatiche hanno valori inferiori a un tradizionale consolidamento effettuato con una dispersione acrilica. È però il processo di ricottura a 700°C ad apportare significative alterazioni, conferendo evidenti variazioni cromatiche e maggiore rugosità al rivestimento originale.
La ricerca quindi dovrebbe proseguire con la formulazione di una vetrina capace di fondere a temperature inferiori compatibili con la resistenza a calore dei reperti.

CONCLUSIONI

Scopo del presente lavoro di tesi era la caratterizzazione e la conservazione di alcuni reperti ceramici rinvenuti durante uno scavo archeologico condotto sull'isola di Torcello nel periodo novembre 2012-aprile 2013, nell'ambito del Progetto Shared Culture "Torcello 2012 Alle origini di Venezia".
Il lavoro è stato suddiviso in due fasi.

La prima fase del lavoro ha riguardato la caratterizzazione chimica e fisica dei reperti che appartengono a epoche diverse, al fine di individuare differenze o analogie rispetto alla natura dell'impasto ceramico, al tipo di rivestimento e alle metodologie di cottura impiegate, aspetti importanti non solo per la differenziazione dei manufatti e la comprensione delle tecniche utilizzate per la loro produzione ma in particolare per comprendere gli interventi di conservazione dei reperti stessi.
Sui reperti sono state condotte osservazioni di microscopia ottica ed elettronica, analisi di fluorescenza ai raggi X e analisi di spettroscopia infrarossa.
I corpi ceramici dei campioni di Torcello sono prevalentemente costituiti da Si, Ca, Fe, Al e K, meno abbondanti sono, Ti, Mn e Cr. In tutti gli spettri IR sono stati individuati silicoalluminati (soprattutto smectiti, illite, muscovite, feldspati), calcite e quarzo. Solo negli spettri dei campioni CR3 e CR5 è stato possibile identificare un minerale di cottura, la wollastonite. Tutti i rivestimenti possono essere classificati come vetrine piombifere; assente è infatti lo stagno, elemento a cui si deve l'opacità degli smalti. Pb e Si, elemento fondente ed elemento vetrificante, sono i componenti principali delle vetrine, seguono poi metalli come Na, K, Al, Ca, che partecipano alla formazione della massa vetrosa agendo da fondenti e stabilizzanti. I colori dominanti nelle vetrine esaminate sono il blu, il giallo e il verde. Il colore blu dei rivestimenti vetrosi dei campioni CR1, CR3, CR5 e CR6 può derivare dalla presenza di ossido di cobalto il cui contenuto varia tra lo 0,52 e lo 0,90%. Il colore verde dei campioni CR18 e CR21 si deve probabilmente alla combinazione di Cu^{2+} e Fe^{2+}. Le tonalità giallo-brune dei reperti CR14, CR20, CR21 e CR23 si devono invece alla presenza del ferro.
Particolare attenzione è stata dedicata al rapporto vetrina-corpo ceramico: l'eventuale presenza di minerali di neoformazione nell'interfaccia e lo spessore di quest'ultima sono dati che, messi a confronto, possono fornire importanti indicazioni riguardo la tipologia e la massima temperatura di cottura del manufatto. Dalle osservazioni al SEM, la maggior parte dei campioni mostra una zona di contatto tra rivestimento e supporto netta, sebbene a volte irregolare e ondulata. Le interfacce, quando presenti, sono sottili e ciò porta a concludere che i rivestimenti siano stati probabilmente applicati dopo la cottura del biscotto, che per i campioni CR3 e CR5 è avvenuta a temperature superiori ai 900°C per la presenza di wollastonite nell'impasto, mentre per i restanti campioni è avvenuta a temperature massime di 800°C, ipotesi avanzata per l'assenza di minerali di cottura, presenza di calcite nell'impasto e di fillosilicati che conservano l'abito cristallino lamellare.

Dai risultati ottenuti dalle analisi XRF, FTIR e SEM/EDX possiamo dividere i reperti di Torcello in due principali gruppi:

- I campioni CR1, CR3, CR5 e CR12 hanno corpi ceramici caratterizzati da un colore chiaro conferito dall'abbondante presenza del Ca e presentano rivestimenti spessi circa 450-175µm al cui interno sono riconoscibili bolle e diverse inclusioni minerali, quest'ultime dovute probabilmente a una macinazione grossolana delle materie prime utilizzate per realizzare il rivestimento. La miscela vetrificabile non è stata quindi prefusa ma dispersa in acqua e applicata direttamente sui biscotti.
- I campioni CR 14, CR15, CR18, CR20, CR21 e CR23 possiedono corpi ceramici più scuri a causa di una maggiore quantità di Fe rispetto ai campioni precedenti. I campioni hanno vetrine più sottili, omogenee e prive di inclusioni, caratteristiche che fanno pensare all'applicazione di rivestimenti frittati. Le vetrine presentano un contenuto di Pb maggiore del 50% e ciò, nel caso dei campioni CR15 e 21 ha favorito la formazione di una, seppur sottile interfaccia vetrina-corpo ceramico, interfacce che, nel caso del CR15 è spessa circa 25µm e ospita piccoli cristalli aghiformi di feldspati piombo-potassici (K, Pb)$AlSi_3O_8$, nel caso del CR21 è più sottile, circa 10 µm ma non presenta minerali di neoformazione. I rivestimenti di questi campioni si presentano però alterati: le sottili vetrine sono attraversate da cavilli e coperte da uno strati ricchi di fosforo, zolfo e calcio, attribuibili a patine di alterazione del rivestimento e a depositi superficiali. Immediatamente al di sotto di questi strati, le vetrine si presentano attraversate da lesioni orizzontali che porteranno al distacco della scaglia.
- Il campione CR6 presenta caratteristiche intermedie ai due gruppi: un corpo ceramico bianco ricchissimo di Ca e una vetrina sottile e trasparente.

La seconda fase del lavoro è stata focalizzata sulla possibilità di effettuare dei trattamenti conservativi sui reperti ceramici di Torcello, sia con materiali e metodi tradizionali sia attraverso interventi alternativi.

Il primo approccio di tipo "classico", il consolidamento, ha visto l'applicazione di tre diversi consolidanti: una dispersione acrilica, Acryl 33, silicato d'etile, Estel 1000, e una dispersione di nanosilice, NanoEstel. La scelta di questi tre prodotti si è basata su quanto presente in letteratura. Dato il carattere sperimentale della ricerca, si è scelto di testare questi prodotti su campioni preparati in laboratorio.
Il prodotto che ha dato migliori esiti è il silicato d'etile, Estel 1000. Grazie alla sua bassa viscosità (4,9 cP a 20°C) penetra facilmente all'interno dei supporti, non modifica la bagnabilità delle superfici sui cui viene applicato e ne mantiene quasi inalterato l'aspetto estetico (le varazioni cromatiche sono accettabili). La dispersione acrilica Acryl 33 conferisce ai supporti una modesta idrofobicità, svolgendo quindi un'azione protettiva, ma penetra poco profondamente formando uno strato superficiale che conferisce un effetto lucido ai campioni ceramici. Anche la nanosilice, nonostante le ridotte dimensioni particellari, le diluizioni e i tentativi di favorirne l'assorbimento previo inumidimento delle superfici con tensioattivo, forma un film superficiale bianco, crettato e poco adeso che non svolge alcuna funzione consolidante e altera vistosamente l'aspetto estetico dei supporti.

La variazione di colore ΔE*, in questo lavoro di tesi, è stata scelta come parametro di maggior peso nella valutazione dell'efficacia del trattamento consolidante, in quanto la destinazione d'uso dei reperti di Torcello è quella museale. In base quindi ai risultati ottenuti possiamo considerare Estel 1000 come il prodotto più idoneo per il consolidamento dei supporti ceramici.

Valutata l'efficacia di un consolidamento tradizionale, si è scelto di testare dei sistemi innovativi volti alla ricostruzione del sistema vetrina-supporto ceramico, tramite applicazione di film adesivi a base di PET e attraverso la ricostruzione stessa della vetrina con formulazioni bassofondenti.

L'applicazione dei film adesivi a base di PET, alla luce delle modifiche apportate da un punto di vista cromatico (ΔE*> 5) e morfologico (una volta rimossa asporta materiale dalla porzione di substrato su cui era applicata) alle superfici, si è rivelato un trattamento non adatto alla conservazione dei materiali ceramici.

La formulazione migliore sembra dunque essere la 75 PbO_2 / 25 SiO_2 sottoposta a 700°C.
Le temperature di cottura delle formulazioni bassofondenti non sono però compatibili con i reperti di Torcello. Il processo di ricottura, infatti, sia a 700 che a 800°C provoca alterazioni a livello microscopico e macroscopico.
Dalle osservazioni al microscopio ottico ed elettronico, si nota la formazione di nuove bolle di dimensioni crescenti con l'aumentare della temperatura, a causa dello sviluppo di sostanze gassose che rimangono intrappolate al di sotto dell'interfaccia vetrina-aria.
A livello macroscopico invece la ricostruzione della vetrina nelle zone mancanti del reperto, attraverso l'applicazione della formulazione piombifera 75 PbO_2 / 25 SiO_2, non arreca notevoli modifiche al supporto. Sebbene la vetrina non risulti perfettamente trasparente, le variazioni cromatiche hanno valori inferiori a un tradizionale consolidamento effettuato con una dispersione acrilica. È però il processo di ricottura a 700°C ad apportare significative alterazioni, conferendo evidenti variazioni cromatiche e maggiore rugosità al rivestimento originale.
La ricerca quindi dovrebbe proseguire con la formulazione di una vetrina capace di fondere a temperature inferiori compatibili con la resistenza a calore dei reperti.

BIBLIOGRAFIA

A. Iordanidis, J. Garcia-Guinea, G. Karamitrou-Mentessidi, *Analytical study of ancient pottery from the archaeological site of Aiani, northern Greece*, Materials Characterization 60, pp. 292-302, 2009.

ABC Office, *What is Laminating Film Made out Of? Lamination Composition*, tratto da abcoffice.com: http://www.abcoffice.com/office-equipment-news/2011/12/what-is-laminating-film-made-out-of/

André, Whir, Larney, *Conservation - restauration des céramiques*, in *La conservation en archéologie* di M. C. Berducou, pp. 96-119, Parigi, Masson Editores, 1990.

A. Prezioso, Caratterizzazione delle anfore globulari altomedievali e tardoantiche dello scavo archeologico di Torcello, Tesi triennale in Tecnologie per la Conservazione e il Restauro, Relatore prof. Elisabetta Zendri, Università Ca' Foscari di Venezia, Facoltà di Scienze MM. FF. NN., A.A 2012-2013.

B. Fabbri, C. Ravanelli Guidotti, *Il restauro della ceramica,* Firenze, Nardini Editore, 2004.

B. J. Saikia, G. Parthasarathy, *Fourier Transform Infrared Spectroscopic Characterization of Kaolinite from Assam and Meghalaya, Northeastern India,* Journal of Modern Physics, pp. 206-210, 2010.

Bresciani S.r.l., *Acryl 33 emulsione acrilica (ex Primal AC 33).* Tratto da Brescianisrl.it.

B. Zevi, *Il manuale del restauro architettonico.* Mancosu Editore. (2002).

C. Constancio, L. F., *Studies on Polymeric Conservation Treatments of Ceramic Tiles with Paraloid B-72 and Two Alkoxysilanes*, Journal of Applied Polymer Science, pp. 2833–2839, 28 gennaio 2010.

C. Pertusi, *Trattato di merceologia.* Torino: Unione tipografico-editrice torinese. (1949).

C. Seccaroni, P. M., *Fluorescenza X - Prontuario per l'analisi XRF portatile applicata a superfici policrome,* Firenze, Nardini Editore, 2004.

C. Viti, I. B.. *Microtexture and microchemistry of glaze and pigments in Italian Renaissance pottery from Gubbio and Deruta*. Journal of Cultural Heritage, 199–210, 2003.

Coentro et al., *Hispano-Moresque ceramic tiles from the Monastery of Santa Clara-a-Velha (Coimbra, Portugal)*. Journal of Archaeological Science, pp. 21-28, 2013.

CTS s.r.l., scheda tecnica Estel 1000.

CTS s.r.l., scheda tecnica NanoEstel.

C. Donà, *Studio di prodotti consolidanti a base di silice per supporti lapidei,* Tesi specialistica in Scienze chimiche per la conservazione e il restauro, Relatore prof. Alvise Benedetti, Università Ca' Foscari di Venezia, Facoltà di Scienze MM. FF. NN., A.A 2011-2012.

E. Ciliberto, G. S.. *Modern analytical methods in art and archaeology.* New York: John Wiley & Sons, 2000.

E. Mariani, *Chimica applicata e industriale 2.* UTET. (1974).

E. Zendri, E. F.. *The choice of parameters for the monitoring and the maintenance of architectural stone surfaces*. Euromed 2012 4th International Conference in Cultural Heritage, pp. 331-336, Lemesos, 2012.

Fabbri. *La caratterizzazione dei materiali nel restauro di ceramica invetriata in contesto architettonico*. El estudio y la conservación de la ceramica decorada en arquitectura - un compendio de la ceramica decorada en Arquitectura , pp. 15-21, 2003.

F. Cavari, *Conservazione e restauro della ceramica archeologica*. In *Introduzione allo studio della ceramica in archeologia* di U. d. Dipartimento di Archeologia e Storia delle Arti (p. 63-86). Siena, Centro Editoriale Toscano sas - Firenze, 2007.

F. Hamer, J. H.. *The Potter's Dictionary of Materials and Techniques.* Londra, A&C Black Publishers Ltd, 2004.

F. Pinto, Stone consolidation: The role of treatment procedures. *Journal of Cultural Heritage*, 38-53. (2008)

G. Aliprandi, *Ceramurgia e tecnologia ceramica* (Vol. 1), Genova, ECIG, 1975.

G. Biscontin, G. D.. Pavimentazioni in cotto del Palazzo Reale di Torino: applicazioni sperimentali per la conservazione. *Atti del XXII Convegno Scienza e Beni Culturali, Le pavimentazioni storiche. Uso e conservazione.* (p. 1105-1113). Bressanone: Arcadia ricerche. (2006)

G. Cultrone, F. M.. Evaluation of the effectiveness of treatment products in improving the quality of ceramics used in new and historical buildings. *Journal of Cultural Heritage* . (2012)

G. Torraca, M. L.. *Il degrado dei materiali archeologici.* Tratto da Treccani.it: http://www.treccani.it/enciclopedia/il-degrado-dei-materiali-archeologici_(Il_Mondo_dell'Archeologia)/ (2002)

G.E. De Benedetto, R. L.. Infrared spectroscopy in the mineralogical characterization of ancient pottery. *Journal of Cultural Heritage* , 177-186. (2002)

Goffer, Z.. *Archaeological chemistry.* Wiley. (2007)

G. Vasari,. *Le vite de' più eccellenti pittori, scultori ed architetti.* Torino: Einaudi. (1986)

J. L. Farinha Antunes, D. S.. The removal and replacing of architectural glazed tiles - azulejos. *El estudio y la conservación de la ceramica decorada en arquitectura - un compendio de* , 22-27. (2003)

J. Molera, T. P.-S.. Interaction between clay bodies and lead glazes. *Journal of American Ceramic Society* , 1120-1128. (2001)

J. Senvaitiene, J. S.. XRD and FTIR Characterisation of Lead Oxide-Based Pigments and Glazes. *Acta Chimica Slovenica* , 185-193. (2007)

J. Zhao, H. L.. TEOS/PDMS-OH hybrid material for the consolidation of damaged pottery. *Heritage Science* , 1-12. (2013)

J. Zhao, W. L.. Research on protection of the architectural glazed ceramics in the Palace Museum, Beijing. *Journal of Cultural Heritage* , 279-287. (2010)

Konica Minolta. *La comunicazione precisa del colore.* Tratto da http://venus.unive.it/matdid.php?utente=elizen&base=%2Fmanuale+colore.pdf&cmd=file

L.Campanella, et al. *Chimica per l'arte.* Bologna, Zanichelli, 2007.

L.F. Vieira Ferreira, I. F. Portuguese tin-glazed earthenware from the 16th century: A spectroscopic characterisation of pigments, glazes and pastes. *Applied Surface Science* , 144-152. (2013).

L.F. Vieira Ferreira, T. C. Portuguese tin-glazed earthenware from the 17th century. Part 1: Pigments and glazes characterization. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* , 437-444. (2013).

M. Matteini, A. M.. *La chimica nel restauro.* Firenze: Nardini Editore. (1989)

M. Özçatal, M. A.-Š.. Characterization of lead glazed potteries from Smyrna (Izmir/Turkey) using multiple analytical techniques;Part I:Glaze and engobe. *Ceramics International* , 2143–2151. (2014)

M. Pilz, B. M. A comparative study of ORMOCERs and Paraloid B72 for conservation of outdoor glazed ceramics. In B. Fabbri, E. C. Conference, C. C. Symposium., S. c. italiana., & E. M. Ceramics, *Fourth Euro-Ceramics. volume 14 : the Cultural Ceramic Heritage, 3rd European Meeting on Ancient Ceramics* (p. 29-39). Faenza: Faenza editrice. (1995).

M.F. Vaz, J. P. Effect of the impregnation treatment with Paraloid B-72 on the properties of old Portuguese ceramic tiles. *Journal of Cultural Heritage* , 269-276. (2008).

M.J. Feliu, M. E. Application of physical–chemical analytical techniques in the study of ancient ceramics. *Analytica Chimica Acta* , 241–250. (2004).

M. S. Tite, The Impact of Electron Microscopy on Ceramic Studies. *Proceedings of the British Academy*, 111–131. (1992).

Nuovaplast. *Nuovaplast*. Tratto da http://www.asaplast.com/pet.html

N. C. Caprio, *Ceramica in archeologia 2 - Antiche tecniche di lavorazione e moderni metodi di indagine.* Roma, "L'ERMA" di BRETSCHNEIDER, 2007.

N. V. Chukanov, *Infrared spectra of mineral species.* London, Springer 2014.

P. Velraj, S. a. FTIR spectroscopic and X-ray diffraction analysis of archaeological grey potteries excavated in Alagankulam, Tamil nadu, India. *Journal of Experimental Sciences* , 04-06. (2011)

R. Ravisankar, S. K.. Spectroscopic techniques applied to the characterization of recently excavated ancient potteries from Thiruverkadu Tamilnadu, India. *Microchemical Journal* , 370-375. (2011)

R. Ravisankar, S. P. Mineralogical Characterization Studies of Ancient Potteries of Tamilnadu, India by FT-IR Spectroscopic Technique. *E-Journal of Chemistry* , 185-190. (2010).

Raccomandazioni NORMAL 33/89. (s.d.). Raccomandazioni NORMAL 33/89 Misura dell'angolo di contatto.

S.Lamon,. Il PET e la sua igroscopicità. (2012)

Soil texture - physical properties. Tratto da The cooperative soil survey: http://soils.missouri.edu/tutorial/page8.asp, (2014).

Stefanov, S. Applications of borate compounds for the preparation of ceramic glazes. *Glass Technology* , 193-193. (2000).

Tite. Lead glazes in antiquity - Methods of production and reasons fro use. *Archaeometry* , 241-260. (1998).

V. Donà, T. C. A Survey of Polymeric Treatments applied on the Liberty Glazed Tiles of the Hungaria Façade. *6th International Conference on Water Repellent Treatment of Building Materials* (p. 47-58). Roma: Aedificatio Publishers. (2011).

V. Donà, (2011). *Diagnostica e monitoraggio del degrado di manufatti ceramici di valore storico-artistico: la facciata dell'Hotel Hungaria a Venezia Lido*, Tesi di dottorato di ricerca in Studio e Conservazione dei Beni Archeologici e Architettonici, Supervisore prof. Umberto Russo, Università degli studi di Padova, ciclo XXIII .

V. Tanevska, P. C.-S. Characterization of pottery from the Republic of Macedonia I: Raman analyses of Byzantine glazed pottery excavated from Prilep and Skopje (12th–14th century). *Journal of Raman Spectroscopy* , 1240–1248. (2009).

Vecchi.. *Tecnologia ceramica illustrata.* Faenza: Faenza Editrice. (1977)

Vendrell-Saz.. Ceramica decorada en la arquitectura. *El estudio y la conservación de la ceramica decorada en arquitectura - un compendio de colaboraciones* , 10-14. (2003)