

**SCIENZA E BENI CULTURALI**  
**XXVI. 2010**

**PENSARE LA PREVENZIONE**  
**Manufatti, Usi, Ambienti**

**Atti del Convegno di Studi**  
**Bressanone 13- 16 luglio 2010**

**Edizioni Arcadia Ricerche**



## LA PREVENZIONE DEL DEGRADO A VENEZIA NEL XIX-XX SECOLO: STUDIO DELLE SUPERFICI DI CA'REZZONICO

M. Sgobbi, E. Zendri, M. Melchiorre Di Crescenzo, F.C. Izzo, G. Biscontin  
Dipartimento di Scienze Ambientali, Università Ca' Foscari di Venezia  
Via Torino 155/b, Mestre-VE  
E. Pedrocco  
Fondazione Musei Civici, Museo di Ca' Rezzonico, Dorsoduro 3136, Venezia

### *Abstract*

The will of preserving something is one of the oldest desire of men. But even the strongest, as for example, stones were not eternal, so they become to prevent decay. The materials used were different, in few cases they are described, but from scholars and not from workers. The distance of scholars and real applications led to think that, perhaps, they did not know exactly the nature of materials used. This consideration is referred not only to ancient, but also to the XIX and XX century, when the debate on materials to fight the decay was very high, but made up by scholars, frequently far from the site of application. The aim of this study is to compare the information coming from the patents and from the literature, about maintenance treatments of the stone surface, and the traces of these interventions on Ca' Rezzonico in Venice.

*Key-words: Venice, Boni, silicates, cultural heritage maintenance, Ca' Rezzonico*

### **Introduzione**

La volontà dell'uomo di lasciare segni tangibili nel tempo è antica e i grandiosi monumenti del passato, eretti per essere eterni, ne sono la più evidente testimonianza. I materiali usati erano quelli considerati più duraturi, come la pietra, sebbene fossero già noti i processi che ne avrebbero causato il degrado. Per questo motivo la superficie lapidea veniva trattata con materiali in grado di isolarla dal contatto diretto con l'ambiente ed in particolare dall'acqua. Spesso la funzione di questi strati non era solamente protettiva ma aveva anche un preciso fine estetico, come spiegano Plinio il Vecchio<sup>1</sup> e Vitruvio<sup>2</sup>.

I materiali usati erano di origine naturale, nella quasi totalità dei casi di natura organica (colle animali, resine, bitumi, cere, oli, bianco d'uovo, latte), spesso miscelati e additivati con pigmenti, quando si desiderava ottenere precisi effetti estetici. La natura dei materiali usati, come riportato anche dal Cennini, rimarrà pressoché invariata sino alla svolta segnata, nel XIX secolo, dalla Rivoluzione Industriale, che mise a disposizione prodotti di origine sintetica<sup>3</sup>.

Contemporaneamente alla natura dei materiali disponibili, in quel periodo cambia anche l'atteggiamento verso i monumenti: mentre nel passato non se ne sentiva la lontananza storica e la conservazione del monumento era legata ad un suo riutilizzo, a partire dal XIX secolo si avverte il distacco dal passato e la necessità di preservare i monumenti come testimonianza storica e si individua la superficie quale luogo atto a preservare il bene culturale<sup>4</sup>.

A partire dai primi anni dell'Ottocento vengono brevettati numerosi prodotti per la protezione del materiale lapideo, molto spesso di natura inorganica.

I brevetti di particolare interesse, depositati per la maggior parte in Gran Bretagna, ma utilizzati anche in l'ambito italiano sono:

-1855 brevetto Kuhlmann (British Patent)

Applicazione di silicato di potassio o di sodio (*potassium or sodium silicate solution*)

-1856 brevetto Ransome (British Patent)

Applicazione di due soluzioni: silicato di sodio e cloruro di calcio (*two solutions mutually decomposing one another, such as a soluble silicate and calcium chloride*)

- 1860 brevetto Ransome (British Patent)

Uso di resine o altro materiale organico, miscelati spesso con soluzioni di silicati alcalini (*rosin, shellac, and the like, in alkaline or saline solutions, and mixed or not with soluble silicates*)

- 1883 brevetto Kessler (French Patent)

Applicazione di fluosilicati di magnesio, alluminio, zinco o piombo (*a concentrated solution of the fluosilicate of magnesium, aluminium, zinc, or lead*)

L'ambiente veneziano nell'Ottocento è animato da varie figure che si interessano del restauro e della conservazione dei monumenti. Il dibattito è particolarmente acceso riguardo ai prodotti da impiegare per la prevenzione del degrado, una volta pulite le superfici<sup>5</sup>. Una figura emblematica per la città è Giacomo Boni, legato a Ruskin – e quindi all'ambito inglese- iscritto alla SPAB (Society for the Protection of Ancient Buildings)<sup>6</sup>. Egli precorre i tempi perché ritiene, contrariamente ai suoi contemporanei, che gli strati di precedenti trattamenti superficiali non dovessero essere necessariamente rimossi prima della protezione del materiale lapideo, perché testimonianza storica del passato del monumento.

Boni propone, per la prevenzione dopo la pulitura, sia i prodotti inorganici inglesi, in particolare i silicati e i fluosilicati, che la cera, riscoperta in Italia per la protezione delle superficie lapidee nell'Ottocento a seguito degli scavi di Pompei, iniziati il secolo prima.

Gli stessi prodotti silicatici vengono poi indicati per la protezione della superficie lapidea anche nel 1886 in un manuale di ingegneria, scritto da Daniele Donghi<sup>7</sup>.



Gli studi condotti fino ad ora sulle superfici lapidee di diversi edifici storici veneziani hanno evidenziato la diffusa presenza di strati di trattamento, che potrebbero essere ricondotti alla sperimentazione dei prodotti brevettati a partire dalla seconda metà dell'Ottocento ed applicati allo scopo di preservare le superfici dai processi di degrado. In questo studio si riportano i risultati di un'indagine eseguita sul paramento lapideo di Ca'Rezzonico, che sottolinea ancora una volta quanto le superfici architettoniche veneziane siano state oggetto di sperimentazione e di attenzione in passato e dell'importanza di queste tracce, non solo dal punto di vista storico documentaristico, ma anche per una valutazione dell'efficacia nel tempo di questi trattamenti. Il problema è infatti duplice: come preservare le superfici architettoniche (materiali-metodi) e come valutare l'efficacia di queste azioni, non solo nell'immediato ma anche nel tempo (monitoraggio) e in questo senso le informazioni derivanti dagli oramai numerosi studi eseguiti sulle superfici lapidee, potrebbero fornire dati utili a questo scopo<sup>8</sup>.

#### **Parte sperimentale e discussione dei risultati**

Come già evidenziato in casi analoghi, l'aspetto delle superfici analizzate è importante nella scelta dei campioni e per una loro prima distinzione, soprattutto quando queste osservazioni possono essere condotte con l'ausilio delle informazioni relative alla storia del manufatto (manutenzione e restauro). È però importante sottolineare che la distinzione avviene sulla base di osservazioni dello strato superficiale, sostanzialmente caratterizzato dal deposito atmosferico. Ciò non esclude quindi, che a differente morfologia superficiale corrispondano gli stessi strati sottostanti.

Secondo una metodica oramai collaudata, alla distinzione delle diverse morfologie superficiali, segue la distinzione delle possibili diverse sequenze stratigrafiche, attraverso l'analisi dei campioni in sezione lucida trasversale.

Da questa prima fase analitica, si passa al riconoscimento delle specie costituenti gli strati, impiegando diverse tecniche, in questo caso la microscopia SEM con analisi EDX e la spettrofotometria FT-IR.

In fig.1 è riportato il prospetto di Ca'Rezzonico rivolto verso il Canal Grande, con l'indicazione dei punti di prelievo dei campioni<sup>1</sup>. Per quelli provenienti dal cortile interno (da 26 a 33), i punti di prelievo corrispondono a zone raggiungibili attraverso le finestre o da terra, non essendo disponibile l'impalcatura.

Il paramento lapideo di Ca'Rezzonico mostra diverse situazioni con ampie zone dilavate, zone coperte da patine nere di aspetto rugoso e opaco, zone con patine di colore bruno-nero più sottili delle precedenti, presenti per la maggior parte sulle superfici del cortile interno. In tutti i casi gli strati più interni, non relativi a deposito, si presentano ben adesi al supporto lapideo.

<sup>1</sup> Il prospetto è stato cortesemente fornito dalla Ditta A.R. srl di Padova.

La presenza di questi strati diventa sporadica con l'altezza, tanto che, già in corrispondenza del secondo piano dell'edificio, la superficie lapidea si presenta quasi completamente dilavata.

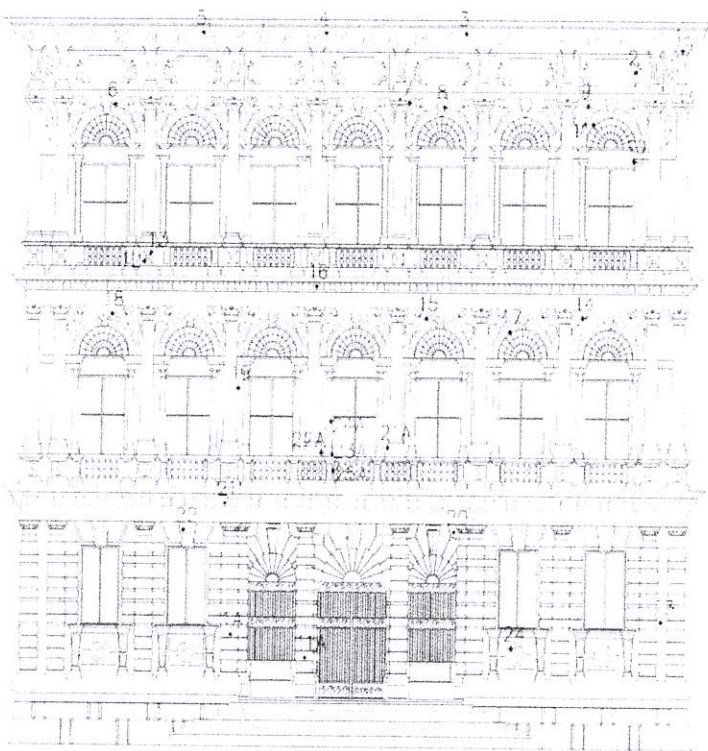


Fig. 1: rilievo della facciata di Ca' Rezzonico e punti di prelievo dei campioni

I diversi strati sono stati caratterizzati attraverso la spettroscopia FT-IR<sup>ii</sup>. La separazione degli strati è stata eseguita manualmente, utilizzando un microscopico ottico. In tab. I sono riportati gli esiti dell'analisi spettrofotometrica eseguita sui campioni più significativi.

<sup>ii</sup> Spettrofotometro Nicolet Nexus Fourier Transform; sono state eseguite 32 scansioni per ogni spettro registrato, con risoluzione pari a  $2 \text{ cm}^{-1}$ . Le polveri dei diversi campioni sono state miscelate con KBr in proporzione circa 1:100, in peso



Campione	Gesso	Ossalato di calcio	Silicati	Nitrati
Cr1	xxxx	x	tracce	x
Cr 2	xxx	xx	x	xx
Cr 3	xxxx	xx	x	-
Cr 4	xxx	-	x	-
Cr 7	xxxx	x	tracce	x
Cr 8	xxxx	xx	x	xx
Cr 9	xxx	-	x	-
Cr 10	xxxx	tracce	tracce	tracce
Cr 14	xxx	x	xx	x
Cr 17	xx	x	tracce	-
Cr 18	xxxx	x	xx	x
Cr 20	xxx	-	tracce	-
Cr 21A	xx	-	x	-
Cr 24A	xxx	xx	x	xx
Cr 27	xxx	x	-	x
Cr 30	tracce	-	tracce	x
Cr 33	xxxx	x	x	xx

Tabella 1: analisi FT-IR eseguita sulle patine dei campioni di Ca' Rezzonico (Legenda: xxxx abbondante, xxx presente in quantità significative, xx presente, x presente in piccole quantità, tr presente in tracce, - assente).

Si è rilevata in generale la presenza di gesso, silicati, nitrati e ossalato di calcio in percentuali variabili.

L'informazione relativa al gesso non permette di discriminarne l'origine (da deposito, da degrado, oppure provenire da trattamenti intenzionali, come già rilevato in precedenti studi sulle superfici della Libreria Marciana<sup>9</sup>). Le indagini al SEM di questi strati porta però ad escluderne l'intenzionalità.

I nitrati, presenti in diversi campioni, sono molto probabilmente legati all'azione del guano di piccione, come verificato anche attraverso recenti studi<sup>10,11</sup>.

La presenza di ossalato di calcio sulle superfici lapidee è stata oggetto di numerose discussioni. Attualmente è comunque accettata l'ipotesi del legame tra la stesura di materiale organico, ad esempio leganti oleici o proteici, e la presenza di ossalato, che ne rappresenterebbe lo stadio ultimo di degrado<sup>12,13</sup>. Questa specie è presente in maniera abbastanza diffusa in quasi tutti i campioni e sempre in forma di sale monoidrato, che potrebbe essere indicativo di trattamenti eseguiti con materiale organico non additivato con una carica<sup>14</sup>.

I silicati sono presenti in quantità non rilevanti, tranne in due campioni (14 e 18) la cui morfologia, già in fase di prelievo, indicava chiaramente la presenza di strati di trattamento.

La spettroscopia infrarossa in Trasformata di Fourier è stata utilizzata anche per la ricerca di composti organici, la cui presenza è stata rilevata in diversi campioni analizzati. Si è proceduto quindi all'estrazione della fase organica utilizzando diversi solventi, in particolare con diclorometano e con acetone. La fase estratta è stata quindi analizzata su supporto di KBr. In fig.2 è riportato a titolo d'esempio lo spettro relativo alla fase organica estratta con diclorometano dal campione Cr18.

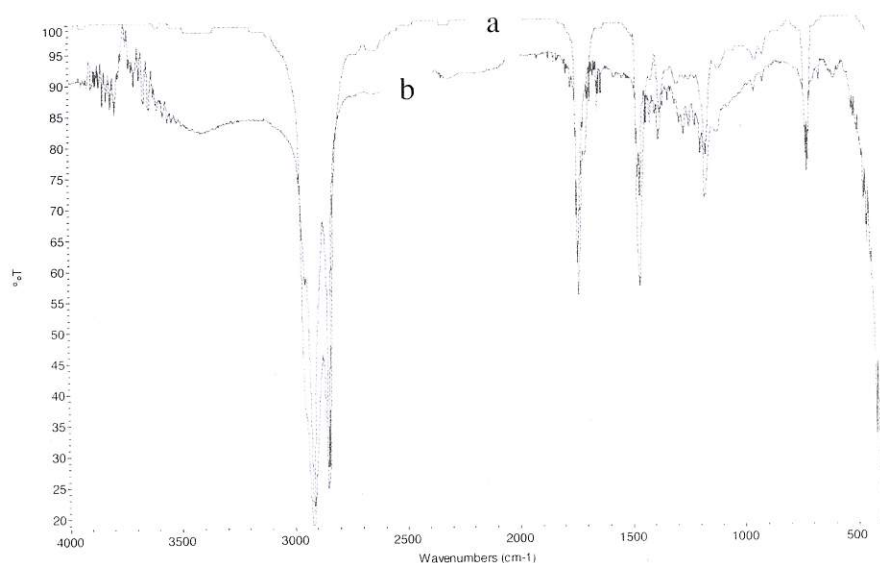


Figura 2: analisi FT-IR della fase organica estratta dal campione 18 (a) spettro standar della cera d'api, b=spettro del campione dopo estrazione con diclorometano).

Nei casi analizzati, ed in particolare nei campioni 9, 10, 18, 19, 21, 30 e 33, si è riscontrata la presenza di cera d'api, che, tra il 1860 e il 1874 a Venezia venne introdotta ed applicata frequentemente come protettivo, perché erroneamente ritenuta il legante delle pitture a Pompei, in realtà eseguite ad affresco<sup>15</sup>.

I campioni più rappresentativi sono stati successivamente analizzati al SEM<sup>iii</sup> per ottenere maggiori informazioni sull'origine dei composti individuati attraverso la

<sup>iii</sup> I campioni sono stati analizzati con microscopio Jeol JSM 5600 LV accoppiato a sonda elettronica di raggi X in dispersione di energia, operando a basso vuoto e direttamente sulle sezioni stratigrafiche.

spettrofotometria FT-IR e verificare la eventuale presenza di strati di trattamento eseguiti con *soluzioni siliciche*. Le osservazioni al SEM dei campioni provenienti sia dal cortile interno che dalla facciata esterna dell'edificio, hanno permesso di differenziare diverse tipologie di trattamento.

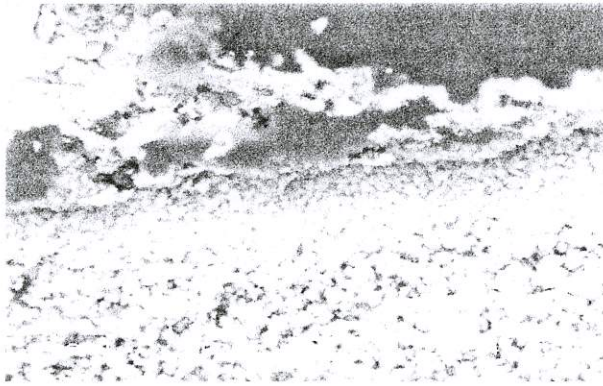


Fig. 3 : immagine realizzata al microscopio elettronico della sezione lucida del campione Cr2 (1000x).

In Figura 3 viene riportata ad esempio la sezione del campione Cr2; le analisi realizzate in diversi punti corrispondenti agli strati osservati, hanno permesso di individuare la presenza di un sottile strato in cui è presente del fluoro, mentre la pietra immediatamente al di sotto mostra una morfologia caratteristica dei supporti carbonatici in cui sono avvenuti processi di ricristallizzazione della calcite. L'analisi EDX degli strati immediatamente al di sopra della pietra (fig.4) riportano la presenza di fluoro, più abbondante verso l'esterno che non in prossimità del supporto. La particolare morfologia di questo tipo di trattamento, di cui rimangono solo dei segni e sempre correlati ad un estremo degrado del substrato, è stata studiata anche in una recente ricerca, che ha analizzato numerosi campioni in pietra d'Istria trattati con fluosilicati, secondo le indicazioni del Donghi e del Boni. Le indagini hanno evidenziato che, oltre ad un evidente degrado del supporto carbonatico ad opera delle soluzioni acide di fluosilicati, si formano degli strati molto rigidi e scarsamente adesi al supporto, di cui rimangono, appunto, solamente delle tracce<sup>16</sup>.

La ricristallizzazione della pietra coinvolge uno strato di circa 10  $\mu\text{m}$  ed, essendo assente il gesso sul supporto, questo potrebbe indicare anche delle azioni di "lavaggio" delle pietre, che venivano eseguite prima della messa in opera utilizzando dei non meglio specificati "acidi"<sup>17</sup>.



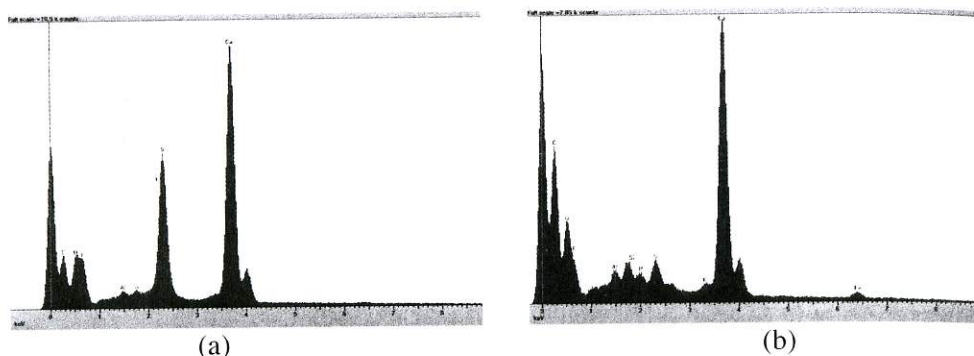


Figura 4: analisi EDX eseguita in corrispondenza dello strato più esterno (a) e di quello adeso alla superficie lapidea (b)

Sono state anche rilevate situazioni analoghe, ma con la presenza di uno strato di gesso al di sotto del trattamento, come riportato nell'immagine SEM di figura 5, accompagnata dalla relativa mappatura dello zolfo.

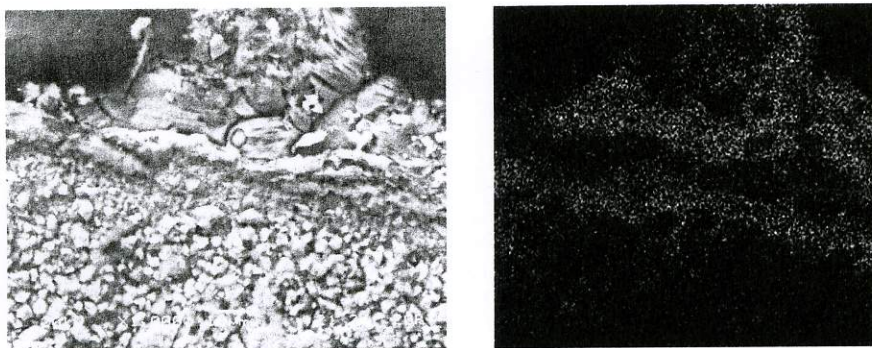


Figura 5: immagine realizzata al microscopio elettronico della sezione lucida del campione Cr3 (1000x) e corrispondente mappatura dello zolfo.

Altra situazione individuata è la presenza di trattamenti eseguiti con sostanze organiche, al di sotto dei quali la pietra si presenta in buone condizioni di conservazione e al di sopra dei quali si è potuta rilevare la presenza di un trattamento a base di fluosilicati.

Tali strati, presenti su superfici provenienti da tutti i piani dell'edificio, hanno spessore variabile da qualche micron a circa una decina di micron.

In generale si può affermare che la compresenza nello strato di fluoro, silicio e alluminio permettono di formulare l'ipotesi di trattamenti a base di fluosilicati, in particolare di alluminio, meno impiegato rispetto al fluosilicato di magnesio<sup>18</sup>

## Conclusioni

I numerosi dati sperimentali relativi al trattamento delle superfici lapidee, di cui fa parte anche questo studio, assieme a molti altri, hanno permesso di verificare che i prodotti descritti dagli studiosi e riportati nei manuali e nei brevetti ottocenteschi, venivano effettivamente sperimentati in loco. Inoltre la sperimentazioni di prodotti proposti all'estero e di prodotti proposti in Italia si affianca e si mescola in quella che era la ricerca *dell'acqua magica della fontana di gioventù, la quale, nelle fantasie calde del medio evo, ridonava ai vecchi decrepiti la forza e la baldanza giovanile*, e che si sperava funzionasse *anche per i monumenti*, e che molti auspicavano *di ritrovare nei prodigi della chimica*<sup>19</sup>.

Le analisi eseguite sul paramento di Ca' Rezzonico hanno permesso di verificare la presenza di strati di trattamento riconducibili molto probabilmente a quest'epoca ed in particolare si è rilevato che sulle superfici di Ca' Rezzonico venne steso uno strato protettivo di cera d'api; tale strato, in seguito, venne quasi totalmente rimosso e, in particolare sulla superficie lapidea che volge verso il canale, fu eseguito un trattamento a base di fluosilicati, di cui rimangono delle tracce. La pietra al di sotto degli strati a base di cera si presenta generalmente in un buon stato di conservazione, mentre i trattamenti a base di fluosilicati hanno interagito con il supporto, come anche osservato attraverso una sperimentazione diretta di questi prodotti su pietra d'Istria, comportandone un degrado rilevabile per spessori di almeno una decina di micron.

L'assenza di altri trattamenti sembra indicare che, durante il restauro degli anni '60, non sia stato applicato alcun protettivo, o che questo sia stato completamente dilavato<sup>20</sup>.

Tutti i trattamenti identificati sono a diretto contatto con la pietra e si può per questo ipotizzare che eventuali trattamenti precedentemente stesi, tra cui forse anche quello ideato da Jacopo Sansovino a base di resine e oli, venissero rimossi prima della stesura dei nuovi strati di protezione.

Venezia presenta ancora un caso di superficie lapidea che preserva le tracce di trattamenti, presumibilmente eseguiti a cavallo tra la fine dell'Ottocento e l'inizio del Novecento. Alcuni materiali si confermano poco adeguati ad un supporto così compatto come la pietra d'Istria ed un esempio è l'impiego di fluosilicati. Altri sistemi hanno invece contribuito alla preservazione della pietra dall'azione di degrado, anche in una situazione così particolare come quella veneziana. Il riferimento è all'applicazione della cera d'api, che sembra aver protetto in modo efficace il supporto. Si ribadisce a questo punto la necessità di raccogliere i dati relativi ai numerosi studi eseguiti e di utilizzarli non solo per una descrizione dello stato delle superfici, ma anche per una valutazione in un arco temporale consistente, di trattamenti di prevenzione eseguiti utilizzando materiali tradizionali, ma anche sistemi polimerici di più recente concezione.



<sup>1</sup> Plinio il Vecchio, *Naturalis Historiae*, libro XXXVII.

<sup>2</sup> Marco Vitruvio Pollione, *De architectura*, libro VII.

<sup>3</sup> R. Rossi Manaresi, *Stone protection from antiquity to the beginning of the industrial revolution*, Science and Technology for Cultural Heritage, n°2, 1993, pp.149-159.

<sup>4</sup> F. Piacenti, *Conservation materials for stone used between the industrial revolution and 1950*, Science and Technology for Cultural Heritage, n°2, 1993, pp.161-163.

<sup>5</sup> G. Pertot, *Venezia 'restaurata', Centosettanta anni di interventi di restauro sugli edifici veneziani*, 1988, Milano.

<sup>6</sup> Miryam Dalle Nogare, *Federico Berchet e la sua attività nel panorama del restauro architettonico del XIX secolo a Venezia* (tesi di laurea), A.A. 2007-2008, relatori: prof. Guido Biscontin, dr. Emanuela Zucchetto.

<sup>7</sup> Daniele Donghi, *Nuova antologia, in L'ingegneria a Venezia dell'ultimo ventennio - pubblicazione degli ingegneri veneziani in omaggio ai colleghi del 6° congresso -*, 1887, tip. Naratovich, Venezia, p. 263.

<sup>8</sup> E.Zendri: *La protezione delle superfici architettoniche in pietra d'Istria a Venezia: The Northern Adriatic Cultural Heritage. Experiences in protection, preservation and restoration*. Interreg III A Phare CBC Italia-Slovenia 2000-2006, pp. 119-132 (2004).

<sup>9</sup> A. Quendolo, E. Zendri, G. Biscontin, *El tratamiento de las superficies petreas en Venecia. Algunos casos de estudio*, Loggia, Arquitectura & Restauración, n°14-15, 2003, pp74-87.

<sup>10</sup> R. Beninato, *Il guano di piccione sul Marmo di Carrara a Venezia* (tesi di laurea, relatore prof. G. Biscontin), aa 2005-2006, Università Ca' Foscari di Venezia.

<sup>11</sup> L. Furlanetto, *Indagine sugli effetti del guano di piccione sulla Pietra di Vicenza* (tesi di laurea, relatore prof. G. Biscontin), aa 2005-2006, Università Ca' Foscari di Venezia.

<sup>12</sup> AAVV, *The oxalates films in the conservation of the work of art*. II International Symposium, CNR "Gino Bozza, 1996, Milano.

<sup>13</sup> M. Giamello, G. Guasparri, S. Mugnaini, G. Sabatini, A. Scala, *I colori della facciata del palazzo pubblico di Siena nell'età medievale. Un tentativo di ricostruzione tramite le pellicole ad ossalato di calcio*, 2005, Pisa, quaderni del CERR II, pp. 35-51.

<sup>14</sup> M. Giamello, G. Guasparri, S. Mugnaini, G. Sabatini, A. Scala, *I colori della facciata del palazzo pubblico di Siena nell'età medievale. Un tentativo di ricostruzione tramite le pellicole ad ossalato di calcio*, 2005, Pisa, quaderni del CERR II, pp. 35-51.

<sup>15</sup> M. R. Montiani Bensi e P. Bensi, *La cera e la paraffina nella pratica della conservazione dei dipinti murali nel XIX e XX secolo*. Manutenzione e Conservazione del Costruito fra Tradizione e Innovazione, 1986, Bressanone, pp. 53-67.

<sup>16</sup> M. Sgobbi, *Studio dei trattamenti superficiali del XIX-XX secolo su manufatti lapidei a Venezia mediante tecniche chimico-fisiche d'indagine* (tesi di dottorato, tutor Prof. Guido Biscontin), 2007-2009, Università Ca' Foscari di Venezia.

<sup>17</sup> A.Quendolo, E.Zendri, G.Biscontin: *El Tratamiento de las superficies pétreas en Venecia. Algunos casos de estudio*; LOGGIA Arquitectura & Restauración, 14/15, 2003, pp.74-87.

<sup>18</sup> P.Roselli (a cura di); *Le pietre dell'architettura. I restauri di Pietro Sanpaolesi*; Alinea Ed, 1994

<sup>19</sup> Camillo Boito, *Questioni pratiche di belle arti*, Milano 1893, p.10.

<sup>20</sup> G.Mariacher, *Il restauro della facciata di Ca' Rezzonico*, 1964, Bollettini dei Musei Civici Veneziani, annata IX, n°3, pp.5-29.