

Caratterizzazione chimica delle manifatture piemontesi di porcellane del XVIII secolo

PATRIZIA DAVIT, FRANCESCA TURCO, LORENZA OPERTI,
GAIA FENOGLIO E ANGELO AGOSTINO

Nelle sale del Museo Civico d'Arte Antica in Palazzo Madama a Torino abbiamo scoperto meraviglie. Prima di tutto, naturalmente, quelle in esposizione, ma il nostro mestiere di chimici ci ha permesso di osservare – e dunque apprezzare – gli oggetti in mostra anche a un livello più intimo. Abbiamo infatti condotto analisi chimiche sulla collezione di porcellane piemontesi settecentesche del museo, scandagliando le manifatture Rossetti, Vische e Vinovo, fra le più antiche produzioni italiane di un materiale che richiedeva raffinata conoscenza tecnologica. La locale indisponibilità del caolino, l'inesperienza commerciale e gli intrighi cortigiani attorno al rilascio delle Regie Patenti resero la conduzione e l'esistenza stessa delle manifatture instabile e fluida, con il travaso di locali, artigiani, pezzi semilavorati e materie prime stesse da una all'altra. Tutto ciò ha evidentemente complicato il nostro obiettivo di individuare la composizione chimica "caratteristica" di una certa manifattura (ovvero effettuare una caratterizzazione chimica della classe) per trarne considerazioni sui processi tecnologici impiegati e permettere l'assegnazione, mediante criteri oggettivi, di pezzi che, sulla base della sola valutazione artistica, lasciavano dubbi di attribuzione o addirittura di autenticità. Nonostante le difficoltà le analisi sono risultate

assai significative, in particolare per quanto riguarda l'attesa distinzione fra le due principali fasi tecnologiche della manifattura Vinovo ovvero il Periodo Hannong e il Periodo Gioanetti. Sulla tecnologia o le materie prime impiegate da Hannong non è nota letteratura storiografica, mentre grande considerazione, a partire dall'Enquête napoleonica del 1805 e dal trattato di Brongniart¹, è stata prestata all'originale soluzione impiegata da Gioanetti, ovvero all'impiego di minerali magnesiaci con una piccola quantità di argilla in sostituzione dell'introvabile caolino. I risultati sull'introduzione di questa formulazione alternativa hanno tuttavia superato quanto riportato da Brongniart e Malaguzzi² mettendo in altra luce gli esperimenti del conte Birago di Vische³, rendendo il presente lavoro una vera "indagine" di storia sperimentale della chimica.

Corpus delle opere

Per la nostra ricerca sono stati esaminati tre pezzi attribuiti alla manifattura Rossetti (ovvero l'intero corpus posseduto dal museo), nove della manifattura Vische e settantanove della manifattura Vinovo (con una selezione comprendente pezzi di tutte e tre le gestioni: Hannong, Gioanetti e Lomello) oltre ad alcuni oggetti di attribuzione dubbia. Si tratta di pezzi con svariata

destinazione d'uso e dalle più diverse forme e finiture, spaziando dai candelabri riccamente decorati prodotti per l'Esposizione Internazionale del 1811, ai gruppi statuari in biscuit, agli oggetti decorativi o da tavola.

Modalità e tecnica di misura

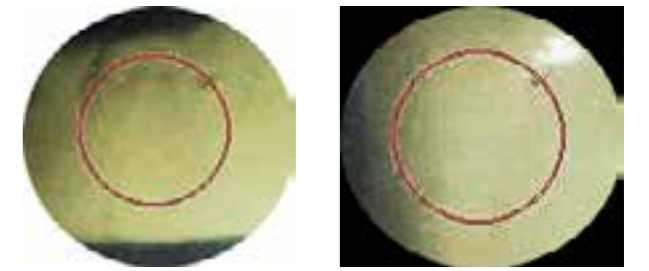
L'eccellente stato di conservazione della collezione fa sì che non esistano frammenti sacrificabili per analisi di laboratorio con tipiche tecniche da banco, né la natura del materiale ha consentito il prelievo di campioni microscopici dai manufatti (come invece è consuetudine per analizzare, ad esempio, leganti o pigmenti pittorici). È stato dunque necessario effettuare analisi non invasive; la tecnica per eccellenza per determinare il profilo chimico di un materiale a queste condizioni è la fluorescenza di raggi X (XRF, secondo l'acronimo inglese)⁴. La tecnica XRF ha numerosi altri vantaggi oltre alla non invasività, è infatti portatile e molto veloce consentendo dunque di svolgere le misure direttamente *in situ* e di analizzare moltissimi esemplari in tempi brevi. L'ampio numero di pezzi esaminati consente a sua volta di effettuare valutazioni statistiche sui dati raccolti, ampliando le conclusioni che è possibile trarre dall'esame dei risultati analitici tal quali.

Per ciascuno dei circa 100 pezzi analizzati sono state condotte misure⁵ sia sulla copertura, quando presente, sia sull'impasto. A meno che si trattasse di biscuit l'analisi dell'impasto è stata condotta effettuando la misura sulla base di appoggio, tipicamente non invetriata per evitare che il manufatto si attaccasse al forno in fase di ricottura. I punti di analisi sono stati preventivamente abrasi con una mola diamantata, passata manualmente per evitare pericolose vibrazioni.

Tutte le misure sono state condotte con uno spot ridotto (3 mm di diametro) data la generale disomogeneità di forme e di decorazioni. In questo modo è stato possibile irraggiare aree con copertura esclusivamente incolore per le analisi delle invetriature ed esclusivamente aree non invetriate per l'analisi degli impasti (fig. 1).

Per validare le analisi quantitative sugli impasti, ovvero verificare la correttezza del dato fornito dall'analisi, sono state periodicamente effettuate misure su standard a composizione certificata⁶.

Lo strumento fornisce un valore di abbondanza per 34 elementi, compresi tra il magnesio e il bario. Le valutazioni statistiche sono state condotte sui valori determinati di piombo (Pb), stagno (Sn), rubidio (Rb), ferro (Fe), titanio (Ti), calcio (Ca), potassio (K), silicio (Si) e alluminio (Al). Le letture XRF effettuate in aria per gli



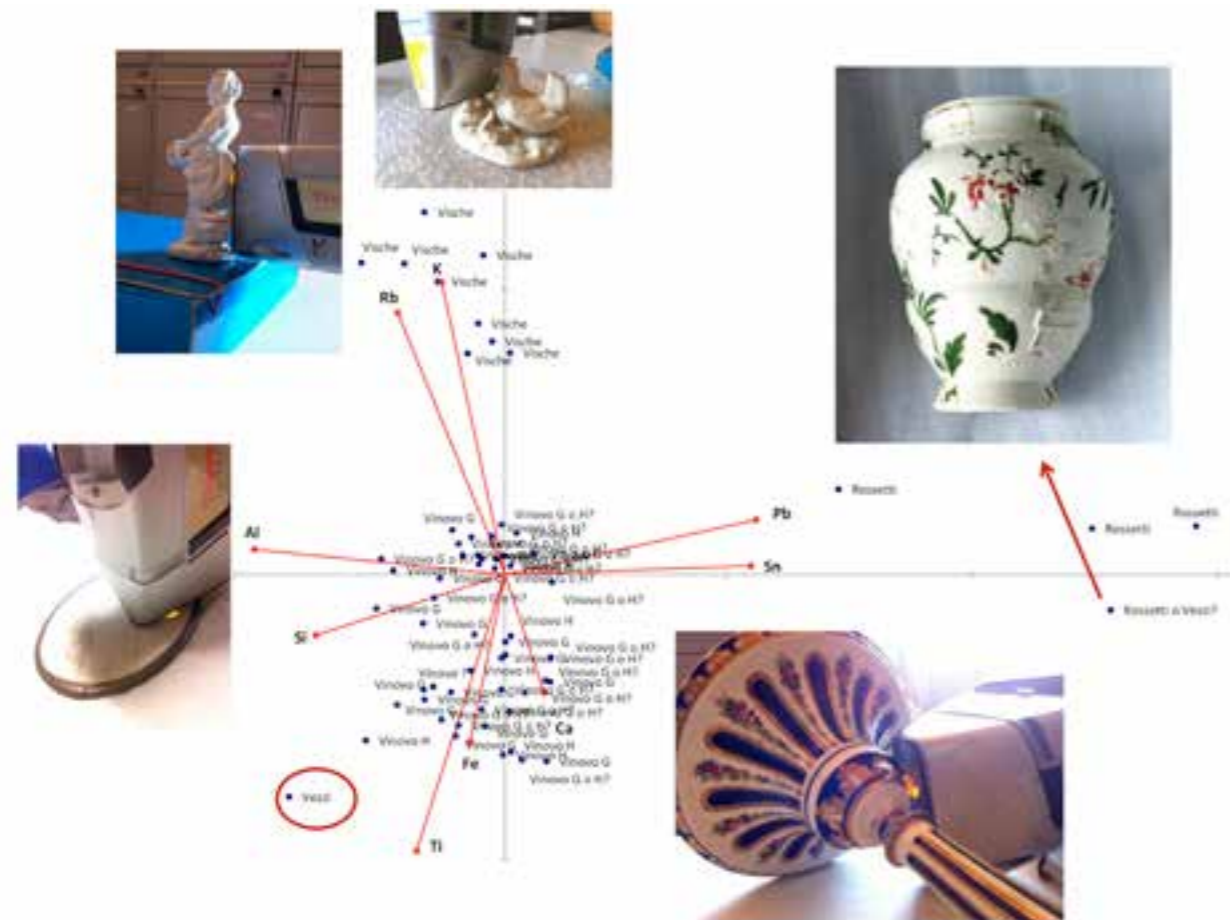
1. Foto delle aree di analisi, a sinistra lettura su impasto da bordo inferiore, a destra lettura su area invetriata. Il diametro dei cerchi rossi è di 3 mm

elementi più leggeri dell'alluminio sono solitamente ritenute non affidabili. Per tale motivo, al fine di effettuare un raffronto almeno relativo dell'abbondanza del magnesio (Mg), elemento molto importante ai fini della nostra ricerca in quanto – secondo le fonti storiografiche – caratteristico della conduzione Gioanetti⁷, è stato condotto un secondo set di misure in atmosfera controllata di elio su una selezione di pezzi rappresentativi di tutte le tipologie di impasti individuati dall'analisi statistica. Le misure sugli standard nonché la coerenza interna dell'insieme dei dati analitici hanno mostrato come queste letture siano sufficientemente accurate da permettere una valutazione almeno semi-quantitativa sull'abbondanza del magnesio.

Analisi e risultati

Individuazione delle classi e sottoclassi

Il primo obiettivo della nostra ricerca, ovvero verificare se le tre manifatture fossero distinguibili, è stato ottenuto con un semplice trattamento statistico, noto come analisi delle componenti principali⁸, effettuato sui dati relativi alle abbondanze dei nove elementi selezionati per le misure effettuate sulle invetriature. La figura 2 riporta una rappresentazione grafica bidimensionale in cui è chiaramente visibile come i punti relativi a ciascun oggetto siano perfettamente raggruppati in funzione della manifattura. Questo ha consentito alcune assegnazioni di pezzi considerati dubbi dai curatori; ad esempio, il punto relativo all'oggetto individuato come "Rossetti o Vezzi?", storicamente collocato nella collezione Vezzi, ne ha permesso l'assegnazione alla manifattura Rossetti (il punto relativo alla misura su un oggetto attribuito con certezza a Vezzi, effettuata come controprova, cade in una zona completamente diversa del grafico) (fig. 2). Il fatto che le analisi condotte sulle invetriature lascino sempre un margine di dubbio



2. Diagramma PCA e immagini di alcuni pezzi relativi alle diverse manifatture. Il vaso indicato dalla freccia rossa è stato assegnato alla manifattura Rossetti in base alla posizione del punto che lo individua

(a seconda della composizione e dello spessore dello strato invetriato è infatti possibile che venga analizzata insieme alla copertura anche una porzione dell'impasto sottostante) non è evidentemente influente per la classificazione: le condizioni sono chiaramente ripetibili e tanto basta per un'efficiente catalogazione delle tre manifatture. Questo risultato è particolarmente rilevante in quanto per diversi pezzi la misura dell'impasto è molto difficoltosa, se non impossibile (tipicamente quando i bordi non invetriati sono molto sottili): effettuando la classificazione in base alle misure sulle invetriature è dunque possibile includere nella valutazione numerosi pezzi che andrebbero altrimenti esclusi. Osservando il grafico si può anche osservare come non emerga alcuna partizione all'interno della manifattura Vinovo che permetta di distinguere la produzione Hannong da quella Gioanetti/Lomello. I sottogruppi della produzione Vinovo sono dunque stati individuati in maniera più "classica", ovvero effettuando un

clustering gerarchico agglomerativo⁹ sulla composizione degli impasti. Questo trattamento ha individuato tre sottogruppi che, sulla base delle attribuzioni certe (ovvero pezzi firmati e/o datati), sono stati ascritti due alla produzione Hannong e uno alla produzione Gioanetti/Lomello (indistinguibili tra loro, come atteso). Le tre classi sono d'ora in avanti identificate come H1 (la classe Hannong principale), H2 (impasto Hannong alternativo, relativo a pochi pezzi) e G/L. H2 è perfettamente separato dagli altri due che sono invece estremamente simili tra loro. Questo risultato è giunto piuttosto inaspettato. Ci si attendeva infatti che la differenziazione dei manufatti Gioanetti/Lomello rispetto ai pezzi Hannong fosse netta e decisa, visto che l'impasto di Gioanetti, come riporta Brongniart, è "toute particulière" (per la composizione si veda il documento inviato da Gioanetti a Brongniart il 21 agosto 1807, in cui sono descritti gli impasti impiegati a Vinovo)¹⁰.

Tabella 1. Media della composizione in ossidi degli impasti. Per Vinovo sono riportati tre diversi sottogruppi, H1, H2 e G/L, come emersi dall'analisi HCA. I valori sono espressi in peso percentuale (eccetto il rubidio, in parti per milione, ppm) e non sono normalizzati

	PbO	SnO ₂	Rb ₂ O	FeO	TiO ₂	CaO	K ₂ O	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Totale
Vische	0.40	-	31	0.67	0.08	1.1	1.4	46	6.0	56
Rossetti	2.37	0.28	48	0.55	0.05	1.9	2.1	84	5.2	97
Vinovo H1	0.02	-	25	0.63	0.08	0.9	0.9	66	5.9	75
Vinovo H2	0.10	-	30	0.36	0.08	2.3	1.1	67	22.7	94
Vinovo G/L	0.03	-	37	0.49	0.09	0.8	1.1	81	8.5	92

La composizione degli impasti e delle invetriature

Una volta individuati i raggruppamenti è stato possibile calcolare le composizioni medie di ogni gruppo o sottogruppo, i valori ottenuti sono riportati in tabella 1, espressi in ossidi.

Osservando i valori si nota come la manifattura Vische si distingua per un contenuto di silice (SiO₂) molto basso, inferiore al 50%. Rossetti ha un contenuto modesto di alluminio, presenta inoltre grande abbondanza di silicio, contiene stagno e una piccola quantità di piombo, per cui decisamente non assomiglia alla manifattura Du Paquier¹¹, come invece ci si poteva attendere in base alla presenza dell'arcanista Jakob Helchis, proveniente da Vienna¹² e alle fonti archivistiche che riferiscono di una produzione "a uso di Vienna"¹³. È invece compatibile con le formulazioni della pasta dura mitteleuropea la sottoclasse Vinovo H2, che ha elevato tenore di alluminio; come detto, però, si tratta di un esiguo numero di pezzi, è quindi ipotizzabile che Hannong abbia utilizzato caolino (presumibilmente importato di contrabbando) per alcuni pezzi particolarmente pregiati, ricorrendo ad impasti alternativi per il grosso della produzione (H1). Quale fosse questa formulazione alternativa è emerso dal successivo passo della nostra indagine.

Come si può osservare, due gruppi hanno totali molto inferiori al 100%: H1 si ferma a 75 e Vische addirittura a 56. Il valore mancante a 100 è attribuibile ad elementi più leggeri del silicio, che non sono rilevati dallo strumento in modalità normale (in aria). Fra questi vi è il magnesio; per averne una stima almeno relativa è stata quindi effettuata una seconda lettura XRF in flusso di elio su una selezione di pezzi dei diversi gruppi/sottogruppi. I dati emersi hanno confermato e completato le osservazioni: è risultato un contenuto di magnesio

prossimo a zero per Rossetti e Vinovo H2, medio-alto (tra il 5 e il 15% di MgO) per Vinovo H1 e Vinovo G/L e decisamente elevato (tra il 15 e il 20% di MgO) per Vische. È stato quindi inequivocabilmente provato come la sostituzione dell'introvabile caolino con minerali magnesiaci non sia stata proposta da Gioanetti per primo: la soluzione era già stata impiegata dal Conte di Vische e da Hannong. Gioanetti perfezionò la composizione, ottenendo risultati tecnicamente ed esteticamente migliori, tuttavia la storica attribuzione al medico piemontese della nuova formulazione è da ricondurre al prestigio scientifico e sociale di Gioanetti stesso, da sommare alle pratiche di segretezza che avvolgevano i processi manifatturieri in generale, e quelli della porcellana in particolare, e a una più che immaginabile scarsa dimestichezza (e interesse?) degli amministratori napoleonici col pregresso delle manifatture piemontesi.

L'abbondanza di magnesio nella composizione delle porcellane Vische contribuisce a spiegare parte del segnale "perduto" nelle letture in aria, ma il totale resta comunque molto basso. Quel che manca può essere in piccola parte attribuito al sodio i cui valori, in base a confronti con altre manifatture europee¹⁴ si potrebbero stimare al limite al 4%; per la percentuale ancora mancante la spiegazione più verosimile è quella della presenza di un'abbondante porosità.

Per quanto riguarda le letture sulle coperture i valori medi per le cinque classi/sottoclassi sono riportati in tabella 2.

A conferma dell'evidente diversità già illustrata dalla figura 2, la tabella 2 mostra valori medi ben differenziati per le tre manifatture. I tre sottogruppi della composizione Vinovo, H1, H2 e G/L, sono invece abbastanza simili, essendo la principale differenza imputabile a un

Tabella 2. Media della composizione in ossidi per la lettura sulle coperture. Per Vinovo sono riportati tre diversi sottogruppi, H1, H2 e G/L, come emersi dall'analisi HCA. I valori sono espressi in peso percentuale (eccetto il rubidio, in parti per milione, ppm) e non sono normalizzati.

	PbO	SnO ₂	Rb ₂ O	FeO	TiO ₂	CaO	K ₂ O	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Totale
Vische	1.21	-	101	0.28	0.03	1.1	6.4	72	13.8	95
Rossetti	14.45	0.91	13	0.25	0.03	1.5	1.4	58	-	77
Vinovo H1	0.01	-	38	0.29	0.14	0.9	1.9	79	10.8	93
Vinovo H2	0.03	-	18	0.36	0.15	1.1	1.2	75	12.3	91
Vinovo G/L	0.03	-	36	0.36	0.16	0.8	1.6	82	11.9	97

contenuto di silicio leggermente maggiore per G/L, come già osservato negli impasti. Composizione grossomodo analoga ha la copertura Vische, che spicca però per la presenza di una piccola quantità di piombo e per il contenuto relativamente elevato di rubidio e potassio, a indicare l'impiego di un fondente potassico. Evidentemente, a differenza di quanto visto per gli impasti, nessuna particolare innovazione tecnologica è stata adottata nella fabbricazione delle invetriature Vinovo e Vische, che hanno tutte una composizione orientativamente tipica delle paste dure europee del XVIII secolo.

Rossetti ha invece copertura completamente diversa e caratterizzata da abbondante piombo e presenza di stagno, vagamente simile a quella impiegata per la porcellana a pasta tenera e a quella utilizzata per la maiolica, ma diversa da entrambe. Il totale della composizione rilevata è inoltre piuttosto basso: parte del segnale potrebbe essere attribuito al sodio, tuttavia anche per quel che riguarda le coperture la manifattura Rossetti lascia parecchi aspetti dubbi. La sua storia e composizione restano dunque da approfondire, in primo luogo ampliando il numero di pezzi esaminati e – possibilmente – le tecniche analitiche impiegate.

In breve

Le produzioni Rossetti, Vische e Vinovo sono state caratterizzate dal punto di vista della composizione chimica, tramite la tecnica di fluorescenza di raggi X. La distinzione fra le tre classi è stata ottenuta piuttosto agevolmente in base alle misurazioni effettuate sulle coperture, ed è stato determinato il profilo chimico di ciascuna. La differenziazione dei diversi periodi/conduzioni della manifattura Vinovo è risultata invece alquanto complessa; contrariamente a quanto atteso è emerso un piccolo gruppo nettamente separato riferibile alle conduzioni Hannong, con impasto caolinico riconducibile alle tipiche composizioni mitteleuropee, mentre il grosso della produzione Hannong è risultato assai simile composizionalmente alla produzione Gioanetti, con una formulazione alternativa a base di minerali magnesiaci. Tale innovazione era stata storicamente attribuita a Gioanetti, mentre i nostri risultati hanno mostrato con chiarezza come essa debba essere retrodatata almeno alla produzione Vische; è dunque emersa una sostanziale continuità nell'uso di tale formulazione da parte delle manifatture piemontesi del secondo Settecento. Per quanto riguarda la produzione Rossetti, si può invece escludere che i (pochi) pezzi esaminati siano a pasta dura.

¹ Brongniart 1844.

² Malaguzzi, Valeri 1987.

³ Si veda il saggio di Luca Mana in questo volume.

⁴ Trentelman *et alii* 2010. Bezur, Casadio 2009.

⁵ L'analisi è stata effettuata con un spettrometro EDXRF Thermo NITON (USA) modello XL3T-900- GOLDD, dotato di un target di argento e di un large area silicon drift detector (SDD) con una risoluzione energetica di 136 eV calcolata a 5.9 keV. La geometria usata è 30°/30°, con una distanza di lavoro di 2 mm sulla normale al piano detector/sorgente e uno spot, sul campione, di 3 mm di diametro. Il punto di analisi è visualizzato mediante una videocamera CCD. Il tempo totale di analisi è stato fissato a 120 secondi suddiviso in 4 frazioni di 30 secondi ciascuna, in cui le condizioni operative sono modificate per ottimizzare la risposta strumentale ai diversi intervalli energetici (high: 50keV, 50µA, filtro Mo; main: 40keV, 50µA, filtro Fe/Al; low: 20keV, 95µA, filtro Cu; light: 6keV, 95µA, senza filtro). Gli spettri ottenuti sono stati processati con il software commerciale WinAxil, derivato dal software accademico IAEA. Lo strumento è mantenuto in posizione con uno stage che consente movimenti micrometrici in modo da raggiungere la distanza ottimale tra sonda e campione.

⁶ I CRM/SRM, ovvero Certified/Standard Reference Materials utilizzati per la calibrazione relativa alle analisi sugli impasti sono

il SRM98b (plastic clay) del National Institute of Standards and Technology (NIST), Gaithersburg, MD, USA e il CRM SARM69 (powdered ceramic) della MINTEK, Johannesburg, SA. Le polveri sono state compresse con una pressa da 12 tonnellate per formare pastiglie di 1 cm di diametro e circa 2 mm di spessore. Per le invetriature sono stati utilizzati gli standard certificati SGT4, SGT7, SGT8 e SGT10 della "Society of Glass Technology", Sheffield, UK e lo standard 612 del NIST.

⁷ Cfr. Reff. 1 e 2.

⁸ Ovvero PCA (Principal Component Analysis) impiegando il metodo NIPALS (Non-linear Iterative Partial Least Squares) per il calcolo delle componenti principali. I trattamenti statistici sono stati effettuati tramite il software open access "R" e il software commerciale XLSTAT, Addinsoft.

⁹ Ovvero HCA (Hierarchical Cluster Analysis) agglomerativo, impiegando il metodo di Ward.

¹⁰ Si veda il saggio di Cristina Maritano, *La Regia Fabbrica delle Porcellane di Vinovo [...]* in questo volume.

¹¹ Cfr. Bezur, Casadio 2009, p. 1204.

¹² Brosio 1973, alla p. 24.

¹³ Si veda il saggio di Andreina d'Agliano in questo volume.

¹⁴ Gualtieri, Fabbri 2013.