

REGALZIER: STUDY OF A TYPICAL HISTORICAL PLASTER FINISH IN VENICE

**Anna Remotto, Eleonora Balliana, Francesca Caterina Izzo,
Guido Biscontin, Elisabetta Zendri***

Dipartimento di Scienze Ambientali, Informatiche e Statistiche,
Università Ca' Foscari Venezia

Keywords: Regalzier, finish plasterwork, sustainability

1. Introduction and research aim

The Venetian building tradition has always assigned an important role to exterior plasterwork. Besides their undoubted aesthetic and formal qualities, finishes and plasterworks have often been applied to the exteriors of buildings in order to prevent masonry decay. This is a sort of 'sacrificial surface' whose function is to slow down the decay caused by the combination of weathering, saline aerosol and capillary rise. The *regalzier* and the *marmorini* are probably the most well-known categories of plasters considering their technologies and formal qualities. The *regalzier* in particular is the most common kind of plasterwork on medieval buildings. It vanished from Venice at the end of the 15th century but remained popular in vernacular building throughout the 16th century, spreading to other Italian and European areas.

The *regalzier* consists of the reproduction of brickwork painted *a fresco* on one layer of plaster. *Regalzier* was generally realized as a thin red layer on top of a plaster obtained mixing lime, gypsum or a mixture of the two, with the possible addition of organic binders or silicate aggregates [1]. The red plaster base was often overlapped by a white one painted with horizontal and vertical strokes to imitate a brick wall. Occasionally, *regalzier* was painted with an oily binder paint directly onto the brick surface or stone, as on the interiors of the churches of Santa Maria Gloriosa dei Frari, Santi Giovanni e Paolo, Santo Stefano and Carmini in Venice [2]. At first, the use of this finishing layer imitating real brickwork was justified by the desire to standardize the colour and the design of building surfaces which were heterogeneous due to the many varieties of medieval brick available. With time different materials and technical solutions were employed taking into consideration the function of the *regalzier* as a decorative and protective layer.

Despite the many examples present in Venice and the diffusion of this technique during the Middle Ages and throughout the 16th century, the information about the materials and techniques used to create it is still scarce.

* Corresponding author: elizen@unive.it

For this reason and in view of the growing interest for the recovery of traditional building techniques, a set of 21 samples were collected from decorative elements and masonry belonging to historical buildings of the 15th century in Venice. The samples were examined using Scanning Electron Microscopy and analyzed with Energy Dispersive X-ray microanalysis (SEM-EDX), Fourier Transform Infrared spectroscopy (FTIR), Thermal Analysis (TG-DSC) and Raman spectroscopy. The results allowed the characterization of the materials, contributing to the knowledge of traditional Venetian building techniques. This information will be important in choosing proper materials and techniques for the future restoration treatments, in line with recent concepts of sustainability and compatibility, considering the intimate connection with local materials and environment.

2. Experimental stage

2.1 Samples and Methodology

A set of 21 plasterwork samples were collected from decorative elements, such as cornices and brick walls, belonging to 15th century historical buildings in Venice (7 samples from Carmini church, 4 samples from Santa Maria Gloriosa dei Frari, 5 samples from Santi Giovanni e Paolo church and 5 samples from Santo Stefano). The samples were divided into a number of representative fragments for characterization using complementary analytical techniques.

A cross-section of one fragment from each sample was prepared, allowing the investigation of the layer sequence through Optical Microscopy (Olympus SZ X9 Light Microscope, reflected light, maximum magnification of 115X).

According to this preliminary examination, a selection of 9 significant cross-sections was further investigated by SEM (JEOL JMS 5600 LV Scanning Electronic Microscope, operating in low vacuum conditions, 20 kV, back-scattered electrons) and Energy Dispersive X-ray microanalysis (OXFORD-Link Series 300 microanalysis System, Super ATW, 20 kV).

The presence of organic materials on the surface of the samples was assessed by Fourier Transform Infrared spectroscopy. The analyses were performed using a NICOLET NEXUS 670 1890 spectrometer, tracing the spectra in the 4000-400 cm^{-1} range, with a total of 64 scans and a resolution of 2 cm^{-1} . The spectra were collected on small amounts of powder, scraped from the surface of each sample (KBr pellets), and on their solvent extracts. After 2 hours of extraction in a mixture of chloroform and acetone (60:40), the solvent fractions were left to dry on glass slides and the dry films were analysed as KBr pellets. All the spectral data were processed using OMNIC32 software, and are here presented as Transmittance (%T).

A selection of 9 cross-sections were also studied with Raman spectroscopy to confirm and complete the identification of both, the organic and inorganic compounds. The analyses were carried out with a JOBIN YVON-HORIBA LABRAM spectrometer, equipped with red laser 632,8 nm and with Edge filters.

The granulometric fractions minor of 63 μm (corresponding to the binding fractions of the plaster) were analysed by Thermal Analysis (TG-DSC) [3, 4]. The measurements were performed using a NETZSCH STA 409 cell instrument, equipped with a TSAC414/3 controller. The heating was carried out from 30°C, to

550°C at 10°C/min, purging the TG-DSC head with an air flow of 40 ml/min. The sample mass ranged between 15 and 20 mg and Alumina was used for the internal calibration. Data were collected and analysed using Netzsch- TA3.5 software.

3. Results and discussions

The *regalzier* usually consists of the reproduction of a brickwork painted *a fresco* on one layer plaster. The plaster base is often red and overlapped by a white-coloured grid of horizontal and vertical strokes painted to imitate a brick wall. With time, however, different materials and technical solutions were employed adapting to the availability of local materials and experience of the workers.

Figure 1 shows, as an example of the varieties of *regalzier* present in Venice, the cross sections of four samples from the different buildings investigated in this study: the church of Santo Stefano (Figure 1a); the church of Santi Giovanni e Paolo (Figure 1b); the church of the Carmini (Figure 1c) and the church of Santa Maria Formosa dei Frari (Figure 1d).

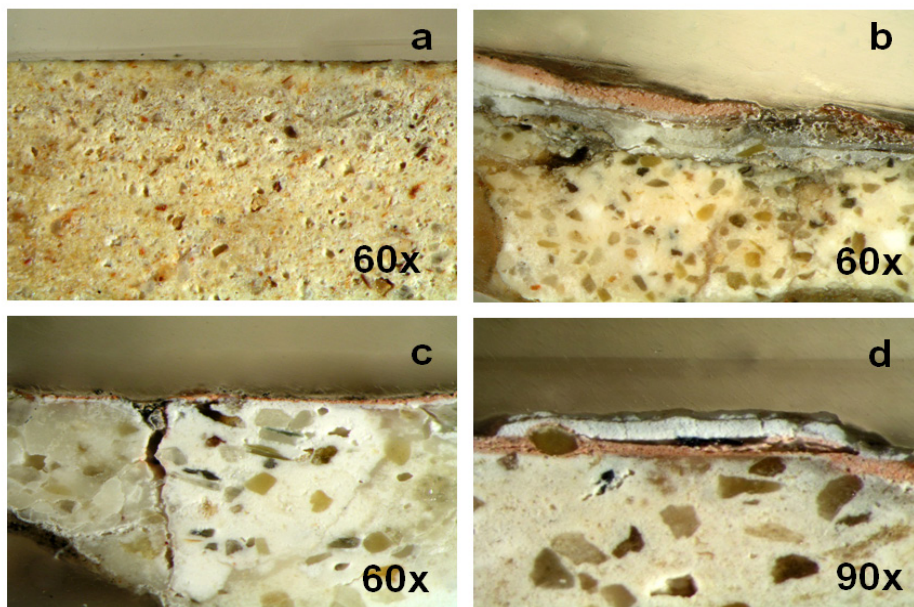


Figure 1. Cross section of *regalzier* samples collected in Venice: (a) Santo Stefano church; (b) Santi Giovanni e Paolo church; (c) Carmini church and (d) Santa Maria Gloriosa dei Frari church.

While it is common in all the samples for there to be a thin red layer on top of which are designed white lines reproducing a brick wall (visible in Figure 1d), the preparatory plasterwork underneath is different in color and morphology. In the samples coming from the church of the Carmini (Figure 1c) the red layer is

partially lost and it is realized on top of an extremely thin plaster. This plaster is characterized by really small aggregates and there is almost no clear division between this preparation layer and the red finishing plaster. The samples from the church of Santi Giovanni e Paolo church (Figure 1b) also seem peculiar, due to the several preparatory layers visible between the plaster base, in contact with the wall, and the red finishing layer.

Based on the elemental characterization via SEM-EDS, all the analysed samples present a similar elemental composition characterized by the major elements (C, O, Ca and Si) as shown in Table 1, with the presence of Mg, Al and Fe as traces. However, it is also interesting how these elements are distributed between the different layers of the analysed cross sections.

Table 1. Main and minor elements revealed by SEM-EDS analysis of some regalzier samples. ^a

Sample	Location	Ca	Si	Al	Mg	Fe
7CC	Carmini church	xxxx	x	t	x	t
2GP	Santi Giovanni e Paolo church	xxxx	xx	x	x	t
3GP	Santi Giovanni e Paolo church	xxxx	t	-	t	t
2CF	Santa Maria Gloriosa dei Frari church	xxxx	xxxx	x	x	t
3CF	Santa Maria Gloriosa dei Frari church	xxx	xxxx	t	t	-
4SS	Santo Stefano church	xxxx	x	t	t	t

^a xxxx very abundant; xx medium abundant; x low abundant; t trace

As an example, Figure 2 shows the cross section and relative SEM-EDS analysis of the sample 9SS collected in Santo Stefano church. The red finishing layer has a common composition indicative of the presence of Ca as a lime-based binder and the mapping of the elements clearly shows the presence of iron mainly concentrated in the layer of red finish. The red colour and therefore the presence of iron could be due to the use of powdered brick, as in *cocciopesto* mortar, or of inorganic pigments such as red ochre [5].

Raman spectroscopy was also applied to the cross sections of nine samples for the identification of the inorganic and organic compounds eventually present.

The Raman analysis indicated that the red layers are characterized by the presence of hematite (Fe_2O_3), a natural mineral known since antiquity characterized by a dark red colour. The use of hematite in Venice could be due to the desire to obtain a final red colour which was more saturated and characteristic of Venetian tradition.

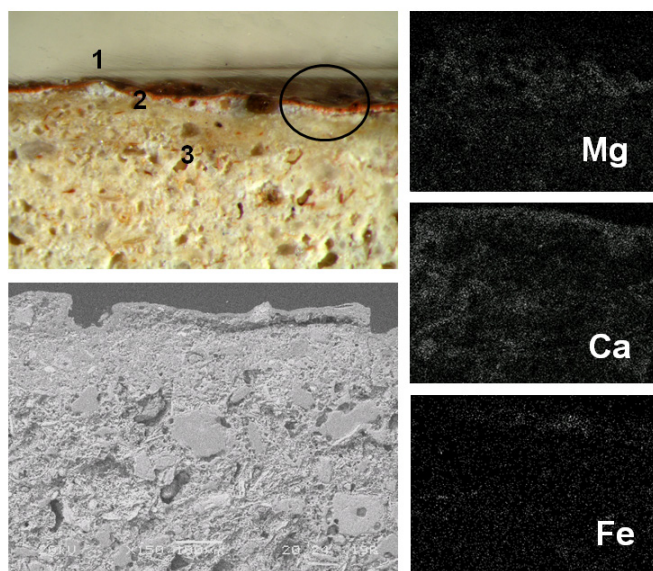


Figure 2. Cross section of samples 9SS collected in Santo Stefano church and relative SEM micrograph of a selected area and EDS analysis relative to the distribution of Mg, Ca and Fe.

The tendency to get a more saturated red colour is also obtained by mixing magnetite with hematite, as revealed in sample 3 CF (Figure 3), collected in Santa Maria Gloriosa dei Frari. Magnetite is another iron oxide, ($\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$) with a high iron content (72.5%) that is occasionally used as a pigment. Magnetite might have been added intentionally or it could have been formed during the cooking process of the mixture at high temperature.

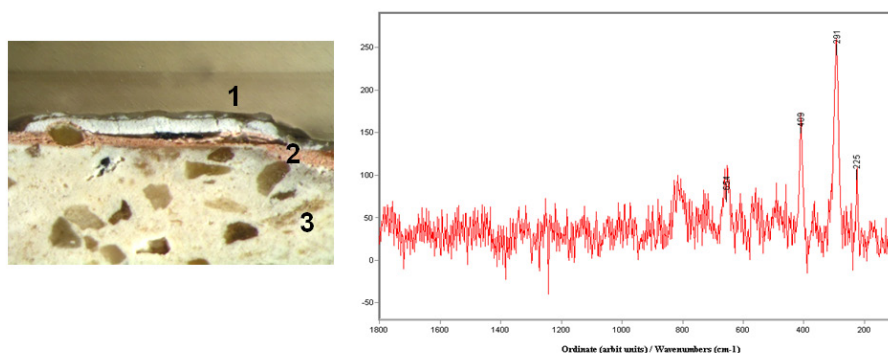


Figure 3. Cross section of sample 3 CF collected in the church of Santa Maria Gloriosa dei Frari. The sample presents three different layers: 1 external white layer used corresponding to the join of the painted brick, 2 the red finishing layer and 3 the plaster base. On the right side, the Raman spectrum obtained from the analysis of the red layer.

Raman spectroscopy also detected the presence of dolomite in different samples mainly concentrated in the outer layers. The results were in line with the elemental characterization by SEM-EDS analysis as in the case of sample 9SS (see Figure 2) from the church of Santo Stefano church. Dolomite is a mineral characteristic of the Alps close to Venice and frequently present as an aggregate in Venetian mortars and plasters [2, 5]. Its presence may be related to the use of dolomite as an aggregate in the plaster.

Some samples were subjected to FTIR analysis to verify the possible presence of organic binders at different sample depths. Results are reported in Table 2. It was common practice in fact to add to the plaster mixture or to apply to its surface, oil or some other organic mixture to improve the water repellence and mechanical resistance of the finishing layer and also obtain a deeper red colour. The FTIR analysis was performed on the samples before extraction with solvent (using a mixture of chloroform and acetone), and on the dry films after extraction.

Table 2. Indication of presence, marked with x, of linseed oil and calcium oxalate identified by FTIR analysis.

Sample	Linseed oil	Calcium oxalate $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
1CC	X	-
7CC	X	-
2GP	X	x
4GP	X	x
5GP	-	x
3CF	-	x
3SS	X	x
7SS	-	-

The FTIR spectra of samples 1 GP, collected in Santi Giovanni e Paolo, before (Figure 4) and after solvent extraction (Figure 5), are here reported as an example.

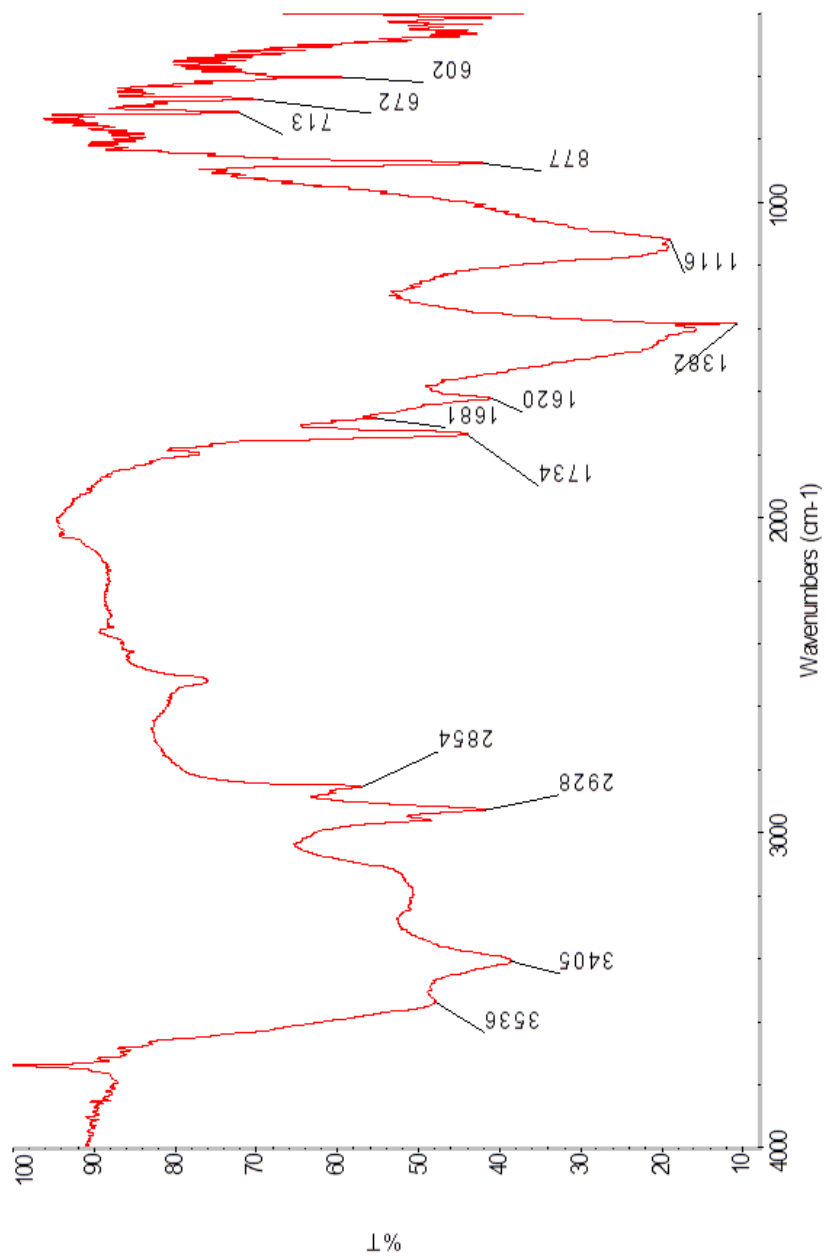


Figure 4. FTIR spectrum of the superficial layer of sample 1 GP (Santo Stefano church) before solvent extraction.

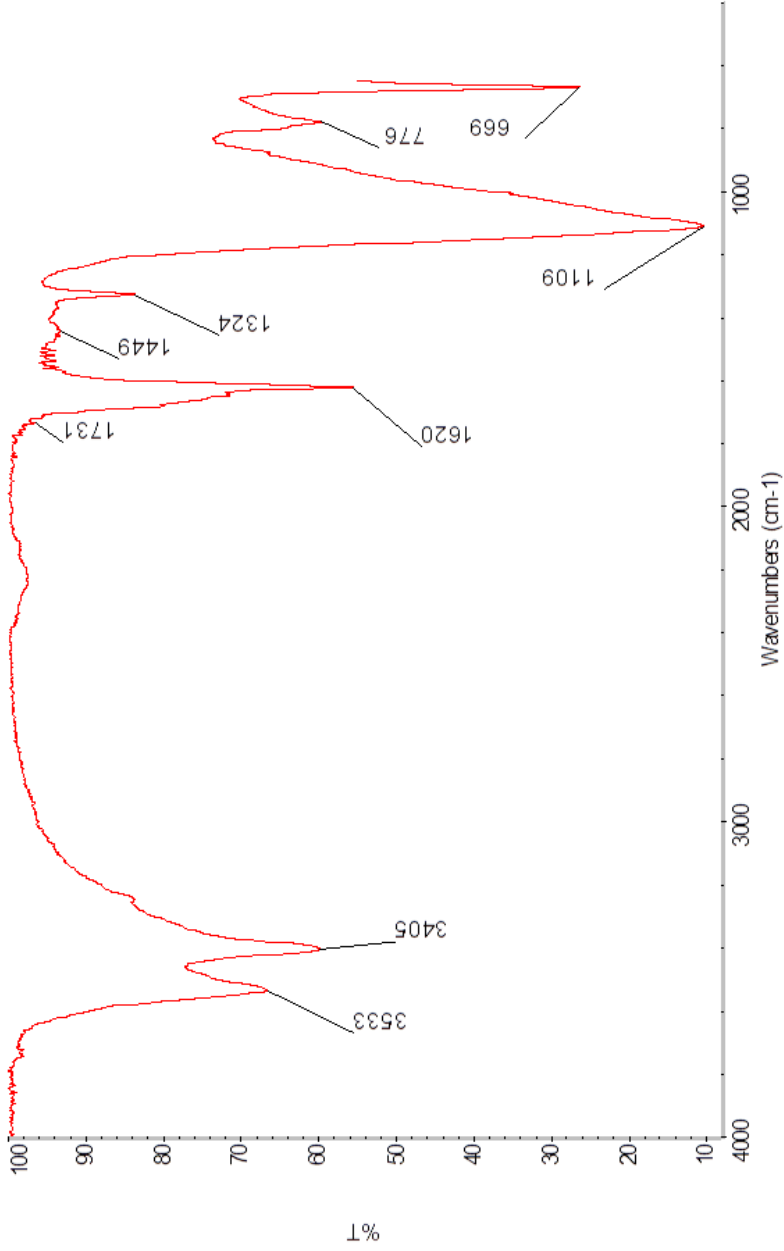


Figure 5. FTIR spectrum of the sample 1GP (Santo Stefano church) after extraction with chloroform and acetone (60:40). The presence of calcium oxalate dehydrate (wheddellite) is identified by the peak at 1324 cm^{-1} .

Most of the analysed samples present linseed oil at different depths. The presence of linseed oil is usually characterized by a carbonylic peak at about $1740\text{--}1750\text{ cm}^{-1}$. In the case of the samples analysed, the peak associated with linseed oil is at about 1734 cm^{-1} . The peak of aged linseed oil tends in fact to move to the $1720\text{--}1710\text{ cm}^{-1}$ due to its natural polymerization process [6]. The presence of linseed oil is mainly evident and concentrated on the surface suggesting its application once the plaster was finished. In fact, according to previous studies, linseed oil was commonly applied on the surface as finish treatment for creating a water-repellent protective barrier and at the same time for homogenising the architectural surface. FTIR analysis of the same samples also revealed the presence of calcium oxalate dehydrate (wheddellite) on the surface mostly identified by the peak at 1324 cm^{-1} .

The co-presence of linseed oil and wheddellite makes the hypothesis of an intentional application of an organic substance as final treatment of the plasters even stronger. As a matter of fact, the scientific community has commonly linked the formation and presence of calcium oxalate to the chemical degradation of natural organic compounds such as oils and glue. The physical-chemical mechanism that justifies the process of transformation of oil in oxalic acid is still the subject of numerous studies and research. According to the chemical hypothesis, oxalate represents the product of a natural and spontaneous degradation of natural organic substance through a photo-oxidation mechanism [7] [8].

In order to complete the characterization of the plaster mixture, Thermal analysis (TG-DSC) was employed for studying granulometric fractions of less than $63\text{ }\mu\text{m}$, usually associated to the binding fractions of the plaster. The analyses were performed on some samples taken as representative of the different types of finishing treatments.

As an example, the thermograms obtained for the samples 2CF (Santa Maria Gloriosa dei Frari) and 3GP (Santo Stefano church) are here reported in Figure 6 and 7 respectively.

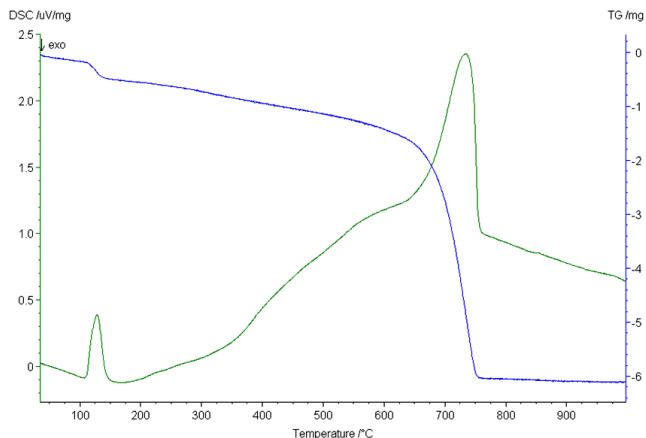


Figure 6. TG-DSC thermogram of binding fraction of the samples 2CF (Santa Maria Gloriosa dei Frari) obtained after granulometric separation.

All the results obtained for the samples show a mass loss in the temperature range between 600°C and 800°C and between 100°C and 200°C. The loss between 600-800 is related to the decomposition of calcium carbonate. The weight loss at 200-600 °C is related to the water bound to the hydraulic compounds and to the decomposition (from 400°C to 500°C) of calcium oxalate $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. [2, 9, 10] The presence of calcium oxalate was also confirmed via FTIR analysis as previously discussed. However, any quantitative estimation of the organic compound was done via TG-DSC. The temperature range between 200 and 600°C in fact includes the decomposition of hydraulic compounds and oxidation of organic matter, such as oils. Therefore a quantitative estimation of calcium oxalate would be affected by a high error.

Based on the DSC/TG diagrams, all the analyzed samples are characterized by a high amount of calcium carbonate between 50-60% with the presence also of gypsum in a lesser amount. Considering that the samples are from external surfaces, exposed to the direct action of the water and pollution, we can suppose that the gypsum is the product of the chemical transformation of calcium carbonate.

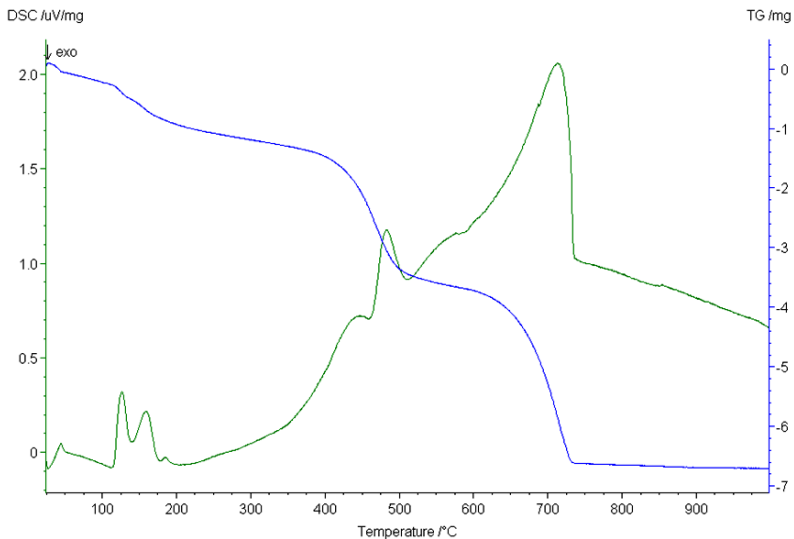


Figure 7. TG-DSC thermogram of the binding fraction of the sample 3GP (Santo Stefano) obtained after granulometric separation.

4. Conclusions

The study and the characterization of traditional plasterwork coating and finishes on brick surfaces revealed interesting and useful knowledge regarding the technological and decorative traditions of Venetian *regalzier*.

The macroscopic and microscopic observation of the collected samples and the

preparation of polished cross sections made it possible to identify the different *regalzier* in Venice. While it is common to find a thin red layer, above which a white grid pattern reproducing a brick wall is painted, the morphology of the base plaster is variable. This base is usually obtained by mixing lime with small aggregates. However the thickness and color of this base is different depending on the solution adopted for the realization of the *regalzier* as in the case of the samples from the church of Santo Stefano. In this case, between the base and the red layer, different layers of plaster were applied probably to obtain a more homogeneous finishing layer.

In general the base is composed of a calcium lime mortar with the presence of magnesium. Based on the DSC/TG diagrams, all the analyzed samples are characterized by a high amount of calcium carbonate with gypsum also present in minor amounts and traces of hydraulic binders (silicates and aluminates). The addition of the hydraulic component for obtaining mortars with hydraulic properties ensuring high mechanical strength was common in Venice and other areas as already pointed out in other studies. The TG-DSC and FTIR analysis also indicated the presence of organic compounds such as linseed oil and calcium oxalate underlining the hypothesis of an intentional application of organic substance as a final treatment of the plasters. The formation and presence of calcium oxalate is in fact often linked to the chemical degradation of natural organic compounds such as waxes, resins, oils, driers and glue. These organic compounds were commonly used as surface finish treatments. In the past linseed oil was applied on the final surfaces for protective purposes to create a water-repellent layer.

The results were also validated by Raman spectroscopy that, in addition, allowed the identification of the pigments present in the red layer. Both hematite and magnetite were detected in all the selected samples. The use of hematite was probably justified by the desire to obtain a more saturated red colour, as it was characteristic of Venetian tradition. Magnetite was occasionally used as a pigment and might have been added intentionally or it could have been formed during the baking process of the clay at high temperature.

The results not only made it possible to identify the materials used for the realization of the *regalzier* plasters, also in relation to local traditions, but provided important information which can subsequently be considered in a proper restoration project aimed at using local materials and building traditions. The work could continue by making a more extensive analysis of other samples of finish coatings from the north of Italy with a view to comparing local traditions and technologies.

References

- [1] PIANA M., DANZI E., 2002, *The catalogue of Venetian Plasters: medieval plasters*, Scientific Reserch and Safeguarding of Venice, II, pp.65-77.
- [2] NARDINI I., ZENDRI E., BISCONTIN, G., BRUNETIN A., *Analytical methods for the characterization of surface finishing in bricks*, Analytica Chimica ACTA, 577, pp. 276-280.
- [3] CHIARI G., SANTARELLI M. L., TORRACA G., 1992, *Caratterizzazione delle malte antiche mediante l'analisi di campioni non frazionati*, Materiali e Strutture, 3, pp. 111-137.
- [4] BAKOLAS A., BISCONTIN G., MOROPOULOU A., ZENDRI E., 1998, *Characterization of structural byzantine mortars by thermogravimetric analysis*, Thermochimica Acta, 321, pp. 151-160.

- [5] BERRIE B. H., 2007, *Artists' Pigments. A Handbook of their History and Characteristics*, National Gallery of Art, Washington, IV.
- [6] IZZO F.C., ZENDRI E., BISCONTIN G., BALLIANA E., 2011, *TG-DSC analysis applied to contemporary oil paints*, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 104, pp. 541-546
- [7] ALESSANDRINI G., 2004, *Patine sui materiali lapidei*, in P. Tiano and C. Pardini (eds), *Le patine: genesi, significato, conservazione*, pp.15-28 Nardini editore.
- [8] CARIATI F., RAMPAZZI L., TONIOLO L., POZZI A., 2000, *Calcium oxalate films on stone surface: experimental assessment of the chimica formation*, *Studies in Conservation*, 3, pp. 180-188.
- [9] KALOUSTIAN J., EL-MOSELHY T. F., PORTUGAL H., 2003, *Determination of calcium oxalate (mono-and dehydrate) in mixtures with magnesium ammonium phosphate or uric acid: the use of simultaneous thermal analysis in urinary calculi*, *Clinica Chimica Acta*, 334, pp. 117-129.
- [10] NARDINI I., ZENDRI E., BISCONTIN G., RIATO S., *Composition and technology of historical stuccoes coming from Grimani Palace in Venice*, *Journal of Cultural Heritage*, 8, pp. 61-64

IL REGALZIER: STUDIO DI UN TIPICO INTONACO DI FINITURA A VENEZIA

Parole chiave: Regalzier, finish plasterwork, sostenibilità

1. Introduzione e scopo

La tradizione costruttiva veneziana ha sempre assegnato un ruolo importante all'uso di strati di finitura di superfici architettoniche in esterno. Oltre alle loro indubbe qualità estetiche e formali, finiture ad intonaco e strati decorativi sono stati spesso applicati al fine di rallentare l'inevitabile processo di degrado delle murature. Si tratta di una sorta di 'superficie sacrificale' la cui funzione è quella di rallentare il degrado causato dalla combinazione di agenti atmosferici, aerosol salino e processi di risalita capillare. Le finiture a regalzier e marmorino sono probabilmente tra le soluzioni per esterni più note e diffusamente adottate in forza delle loro caratteristiche e qualità formali. Il regalzier, in particolare, è la finitura più comune di intonaci su edifici medievali veneziani. Scomparso da Venezia alla fine del XVI secolo, è rimasto comunque popolare per tutto il XVII secolo diffondendosi in altre aree italiane ed europee.

Il regalzier consiste nel riprodurre la struttura di una muratura a mattoni con la tecnica "a fresco" su uno strato di intonaco. Nello specifico, il regalzier viene generalmente realizzato come un sottile strato rosso sopra un intonaco ottenuto mescolando calce, gesso o una miscela dei due, con l'eventuale aggiunta di aggregati [1]. La base di intonaco rosso era spesso sormontata da una griglia bianca dipinta con pennellate orizzontali e verticali ad imitazione della struttura in mattoni. Talvolta il regalzier veniva realizzato applicando un legante oleoso direttamente sulla superficie di mattoni o pietra, come sugli interni delle Chiese di Santa Maria Gloriosa dei Frari, Santi Giovanni e Paolo, Santo Stefano e dei Carmini a Venezia [2]. Inizialmente l'uso di questo strato di finitura, a imitazione di una struttura a mattoni, era giustificato dalla volontà di uniformare il colore e la struttura delle superfici esterne degli edifici, altrimenti eterogenee a causa della grande varietà di mattoni impiegati durante il periodo medioevale. Con il tempo vennero impiegati materiali e soluzioni tecniche diverse, in funzione del valore protettivo ma anche decorativo del regalzier. Nonostante i numerosi esempi presenti a Venezia e la diffusione di questa tecnica durante il periodo medievale e per tutto il XVI secolo, le informazioni sui materiali e le tecniche utilizzate per realizzarlo sono ancora frammentarie.

Per tale motivo e in considerazione del crescente interesse verso il recupero delle

tradizioni costruttive locali, sono stati prelevati 21 campioni di questa particolare finitura provenienti da elementi decorativi e strutture murarie appartenenti a edifici storici veneziani del quindicesimo secolo. I campioni sono stati studiati mediante microscopia elettronica a scansione e analizzati mediante sonda a dispersione di energia a raggi X (SEM-EDX), spettroscopia infrarossa in trasformata di Fourier (FTIR), calorimetria TG-DSC e spettroscopia Raman. I risultati hanno permesso una prima caratterizzazione dei materiali impiegati nella realizzazione delle finiture a regalzier, contribuendo alla conoscenza delle tecniche esecutive tradizionali a Venezia. Le informazioni raccolte rappresentano inoltre un importante contributo per la scelta dei materiali e delle tecniche per futuri interventi di restauro, in linea con i più recenti principi di sostenibilità e compatibilità intesi anche a promuovere l'utilizzo di materiali locali.

2. Parte sperimentale

2.1 Campionamento e tecniche analitiche impiegate

Diversi campioni di intonaco a regalzier (21 campioni) sono stati prelevati da elementi decorativi (cornici) e da murature in mattoni di edifici storici veneziani del XV secolo (7 campioni dalla Chiesa dei Carmini, 4 campioni dalla chiesa di Santa Maria Gloriosa dei Frari, 5 campioni dalla chiesa dei Santi Giovanni e Paolo e 5 campioni dalla chiesa di Santo Stefano). Sono state scelte tecniche analitiche tra loro complementari per poter ottenere il maggior numero possibile d'informazioni, considerando anche la dimensione e lo stato di conservazione dei frammenti prelevati.

Ogni campione è stato preliminarmente osservato in sezione lucida trasversale attraverso microscopia ottica in luce riflessa (Olympus SZ X9 Light Microscope) per analizzarne la sequenza stratigrafica.

Sulla base di queste osservazioni preliminari, sono stati selezionati nove campioni da sottoporre ad analisi SEM-EDX per lo studio della morfologica e la caratterizzazione elementare degli strati (JEOL JMS 5600 LV Scanning Electronic Microscope, in condizioni di basso vuoto, 20 kV, elettroni retro diffusi, equipaggiato con sonda EDS OXFORD-Link Series 300 microanalysis System, Super ATW, 20 kV).

La probabile presenza di materiale organico nei campioni è stata verificata utilizzando la spettrofotometria infrarossa in trasformata di Fourier (FTIR). Le analisi sono state eseguite utilizzando uno spettrometro NICOLET NEXUS 670 1890, operante nella regione tra i 4000 e i 400 cm^{-1} , raccogliendo 64 scansioni per spettro con una risoluzione di 2 cm^{-1} . Gli spettri sono stati ottenuti dall'analisi di pastiglie ottenute miscelando con KBr i campioni, preventivamente separati dal supporto con un bisturi. Sugli stessi campioni è stata anche eseguita un'estrazione in solvente utilizzando una miscela di cloroformio e acetone (60:40) e mantenendo in agitazione la miscela per due ore a temperatura ambiente. Dopo evaporazione della miscela di solventi si è proceduto all'analisi dell'estratto, sempre supportato su KBr. Tutti gli spettri sono stati analizzati dopo elaborazione dei dati mediante il programma OMNIC32 e sono stati riportati in trasmittanza (%T).

Una selezione di 9 campioni, allestiti in sezione trasversale, è stata sottoposta ad analisi in spettroscopia Raman allo scopo di confermare e completare l'identificazione dei composti organici e inorganici presenti. Le analisi sono state effettuate con uno spettrometro YVON-HORIBA Jobin LABRAM, dotato di laser a 632,8 nm e con filtri Edge.

Per alcuni campioni è stato possibile separare la frazione granulometrica minore di 63 μm , corrispondente alla frazione del legante ed analizzarla attraverso analisi calorimetrica TG-DSC [3,4]. Le analisi sono state eseguite utilizzando un calorimetro NETZSCH STA 409, dotato di controller TSAC414/3. I campioni sono stati sottoposti ad una rampa di riscaldamento da 30 °C fino a 1050 °C con un incremento di 10 °C/min e un flusso di gas (miscela aria e N_2) di 40 ml/min. La quantità di campione analizzata era compresa tra 15 e 20 mg e i dati sono stati raccolti e analizzati utilizzando il software Netzsch-TA3.5.

3. Risultati e discussione

Il regalzier consiste nel riprodurre la struttura di una muratura a mattoni con la tecnica a fresco su uno strato di intonaco. Come già riportato, la base di intonaco è in genere di colore rosso e sormontata da una griglia bianca dipinta con pennellate orizzontali e verticali ad imitazione della struttura muraria. Con il tempo, tuttavia, le

soluzioni tecniche si sono adattate alla disponibilità di materiali locali e all'esperienza degli artigiani.

La figura 1 mostra, a titolo d'esempio della varietà di regalzier presenti a Venezia, le sezioni stratigrafiche ottenute per quattro campioni significativi provenienti dagli edifici esaminati in questo studio: Chiesa di Santo Stefano (Figura 1a), chiesa dei Santi Giovanni e Paolo (Figura 1b); chiesa dei Carmini (Figura 1c) e chiesa di Santa Maria Gloriosa dei Frari (Figura 1d).

Mentre è comune per tutti i campioni la presenza di un sottile strato rosso al di sopra del quale viene realizzata la griglia bianca a simulazione dei mattoni (visibile nella Figura 1d), gli intonaci preparatori presenti al di sotto sono differenti per colore e morfologia. Nei campioni provenienti dalla Chiesa dei Carmini (Figura 1c), lo strato finale più esterno è parzialmente perduto ed è stato realizzato al di sopra di un sottile strato preparatorio di intonaco, caratterizzato da aggregati di dimensioni ridotte al punto da non permettere una chiara divisione rispetto allo strato di finitura rossa. Peculiarità sembrano anche i campioni provenienti dalla chiesa dei Santi Giovanni e Paolo (Figura 1b), dove diversi strati di preparazione sono visibili tra l'intonaco a contatto con la parete e lo strato di finitura rosso.

Dall'analisi SEM-EDS si rileva che tutti i campioni analizzati presentano una composizione simile caratterizzata dalla presenza di C, O, Ca e Si, quali elementi maggioritari e di Mg, Al e Fe in quantità inferiori, come riportato in Tabella 1. Interessante è anche la distribuzione di questi elementi all'interno dei vari strati che caratterizzano le sezioni analizzate. La figura 2 riporta come esempio la sezione trasversale e la relativa analisi SEM-EDS del campione 9SS prelevato dalla chiesa di Santo Stefano. Lo strato di finitura rosso presenta una distribuzione omogenea del calcio, indicativa di un legante a base di calce, mentre la mappatura del ferro indica una concentrazione prevalentemente di questo elemento nello strato di finitura rosso e la sua presenza potrebbe essere legata all'uso di mattoni finemente macinati, come negli intonaci a cocchiopesto, o di pigmenti inorganici come ocre rosse, miscelati all'impasto [5].

Tabella 1. Elementi rilevati attraverso microanalisi SEM-EDS in alcuni campioni di regalzier. ^a

Campione	Provenienza	Ca	Si	Al	Mg	Fe
7CC	Chiesa dei Carmini	xxxx	x	t	x	t
2GP	Chiesa dei Santi Giovanni e Paolo	xxxx	xx	x	x	t
3GP	Chiesa Santi Giovanni e Paolo	xxxx	t	-	t	t
2CF	Chiesa Santa Maria Gloriosa dei Frari	xxxx	xxxx	x	x	t
3CF	Chiesa Santa Maria Gloriosa dei Frari	xxx	xxxx	t	t	-
4SS	Chiesa Santo Stefano	xxxx	x	t	t	t

^a xxxx molto abbondante; xx abbondante; x poco abbondante; t tracce

Per un'ulteriore identificazione dei composti inorganici e dei possibili composti organici presenti, nove sezioni trasversali dei campioni più significativi sono state analizzate tramite spettroscopia Raman, che ha permesso di identificare, all'interno degli strati di finitura rossi, la presenza di ematite (Fe_2O_3), un minerale naturale noto fin dall'antichità e caratterizzato da un colore rosso scuro. Maggiore saturazione poteva essere ottenuta mescolando all'ematite della magnetite, come rivelato dallo spettro Raman del campione 3CF (Figura 3). La magnetite è ossido di ferro ($\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$) con un alto contenuto in ferro (72,5%), utilizzato occasionalmente come pigmento. La magnetite rilevata in questo campione potrebbe essere stata aggiunta intenzionalmente, ma potrebbe anche essersi formata durante il processo di cottura ad alta temperatura dell'argilla nella produzione del cocchiopesto, presente nello strato. La spettroscopia Raman ha permesso inoltre di rilevare in diversi campioni la presenza di dolomite principalmente concentrata negli strati più esterni. I risultati sono in linea con la caratterizzazione elementare ottenuta con microsonda EDS, come nel caso del campione 9SS (si veda figura 2), proveniente dalla chiesa di Santo Stefano. La dolomite è un minerale caratteristico delle Alpi

venete ed è stata trovata spesso come aggregato nelle malte e intonaci veneziani tradizionali [2,5].

Una parte dei campioni sono stati sottoposti ad analisi FTIR per verificare la presenza di eventuali leganti organici presenti nell'intonaco a regalzier. Era infatti prassi comune aggiungere all'intonaco o applicare sulla sua superficie dell'olio o altro composto organico per migliorarne la idrorepellenza e la resistenza meccanica e ottenere anche una colorazione rossa più intensa. L'analisi FTIR è stata eseguita sui campioni tal quali e sulle frazioni estratte con miscela di solventi (cloroformio e acetone); nelle figure 4 (campione tal quale) e 5 (frazione estratta) sono riportati a titolo d'esempio gli spettri relativi al campione 1GP, prelevato dalla chiesa dei Santi Giovanni e Paolo.

Tabella 2. Indicazione della presenza (x) di olio di lino e ossalato di calcio identificati in alcuni campioni mediante analisi spettrofotometrica.

Campione	Olio di lino	Ossalato di calcio $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
1CC	x	-
7CC	x	-
2GP	x	X
4GP	x	X
5GP	-	X
3CF	-	X
3SS	x	X
7SS	-	-

La maggior parte dei campioni analizzati sono caratterizzati dalla presenza di olio di lino, in genere identificabile grazie al picco carbonilico tra 1740-1750 cm^{-1} . Nel caso dei campioni da noi analizzati, il picco corrispondente al gruppo carbonilico è posizionato a 1734 cm^{-1} , spostamento dovuto al naturale processo d'invecchiamento (polimerizzazione) dell'olio di lino [6]. La presenza di quest'olio è soprattutto concentrata sulla superficie dei campioni di regalzier, suggerendo una sua applicazione sull'intonaco già in opera. Gli spettri FTIR relativi agli stessi campioni hanno rivelato anche la presenza di ossalato di calcio biidrato (wheddellite) sulla superficie, prevalentemente identificato dal picco a 1324 cm^{-1} .

La co-presenza di olio di lino e wheddellite rende ancora più consistente l'ipotesi di una applicazione intenzionale degli oli come trattamento finale degli intonaci. La presenza di ossalato di calcio viene comunemente associata ad una degradazione chimica di composti organici naturali come gli oli utilizzati nei trattamenti di finitura superficiale. Il meccanismo, che giustifica il processo di trasformazione di queste sostanze in ossalato di calcio, è ancora oggetto di numerosi studi e ricerche ma, secondo un'ipotesi accreditata, si tratta di meccanismi di foto-ossidazione naturali e spontanei [8-9].

Per completare la caratterizzazione delle finiture in esame ed in particolare del legante utilizzato, sono state eseguite delle indagini calorimetriche (TG-DSC) sulle frazioni granulometriche inferiori a 63 μm di alcuni campioni rappresentativi delle diverse tipologie di finitura rilevate.

A titolo d'esempio nelle figure 6 e 7 sono riportati termogrammi relativi ai campioni 2CF (Santa Maria Gloriosa dei Frari) e 3GP (chiesa dei Santi Giovanni e Paolo)

Tutti i risultati ottenuti per i campioni mostrano una perdita di massa nell'intervallo di temperatura tra 600°C e 800°C e tra 100°C e 200°C. La perdita tra 600 e 800°C è legata al processo di decomposizione del carbonato di calcio. La perdita di peso tra 200 e 600°C è correlata alla perdita di acqua legata ai composti idraulici e alla decomposizione dell'ossalato di calcio $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [2, 9, 10], la cui presenza è stata rilevata mediante analisi FTIR, oltre a processi di ossidazione degli oli, anch'essi rilevati attraverso FTIR. Risulta quindi difficile una stima quantitativa delle sostanze organiche presenti.

Sulla base dei termogrammi TG-DSC, i campioni analizzati sono caratterizzati

da un elevato tenore di CaCO_3 , attorno al 50-60%, con presenza di quantità contenute di gesso. Considerando che i campioni provengono da superfici esterne, esposte all'azione diretta della pioggia e degli inquinanti, possiamo ipotizzare che il gesso derivi più probabilmente da trasformazione chimica della frazione carbonatica.

4. Conclusioni

Lo studio e la caratterizzazione di rivestimenti e finiture tradizionali su superfici in mattoni hanno permesso di rilevare nuovi elementi per quanto riguarda la tecnica del regalzier a Venezia.

L'osservazione macroscopica e microscopica dei campioni raccolti ha permesso di rilevare diverse tipologie di regalzier, accomunate dalla presenza di un sottile strato rosso, sopra al quale è spesso presente uno strato bianco corrispondente alle stesure di colore applicate ad imitazione delle malte di giunto tra un laterizio e l'altro. Diversa è invece la morfologia degli strati di intonachino sottostanti, ottenuti generalmente miscelando calce con aggregati di ridotta granulometria. Ad esempio nel caso della chiesa di Santo Stefano sono stati rinvenuti diversi strati di intonachino, applicati probabilmente per ottenere una finitura più omogenea. In generale si è rilevato l'impiego di legante a calce, come confermato anche dalle analisi TG-DSC che rilevano la presenza di contenute quantità di gesso e di leganti idraulici, questi ultimi aggiunti frequentemente anche agli impasti veneziani per migliorarne le caratteristiche meccaniche, come rilevato in diversi studi. Le analisi spettrofotometriche FTIR e calorimetriche hanno rilevato inoltre la presenza di olio di lino e di ossalato di calcio sottolineando l'ipotesi di un'aggiunta intenzionale di queste sostanze. La presenza di ossalato di calcio è spesso riconducibile a processi di degrado chimico di composti organici, quali ad esempio gli oli, impiegati comunemente per rendere idrorepellenti le superfici.

L'analisi Raman di diversi campioni ha permesso di rivelare la presenza di pigmenti aggiunti negli impasti di colore rosso ed in particolare di ematite e magnetite, utilizzati molto probabilmente per ottenere un colore saturo, caratteristico della tradizione veneziana.

In generale i risultati di questo studio hanno permesso di ottenere importanti informazioni sui materiali utilizzati nella realizzazione delle finiture a regalzier e quindi di proporre soluzioni adeguate per il restauro e la conservazione di queste finiture e, più in generale, delle superfici in laterizio a Venezia.

Summary

Regalzier is one of the most common types of plasterwork on medieval buildings in Venice until the 15th century but remained popular also during the next centuries in the north of Italy. Despite the widespread occurrence of this kind of finishing treatment, the information about the materials and the techniques used to create it is still scarce.

For this reason and thanks to growing interest in traditional building construction techniques, a set of 21 samples were collected from a number of decorative elements and brick walls belonging to historical buildings of the 15th century in Venice. The samples were investigated by means of Scanning Electron Microscopy–Energy Dispersive X-ray microanalysis (SEM-EDX), Fourier Transform Infrared spectroscopy (FTIR), Thermal Analysis (TG-DSC) and Raman spectroscopy. The results allowed the characterization of the materials, contributing to the knowledge of traditional building construction techniques. This information is also important when considering the choice of proper restoration treatments, according to the recent concepts of sustainability, compatibility and use of local materials.

Riassunto

Le decorazioni ad affresco, le stesure di intonaci a marmorino e il “regalzier” erano tra le più diffuse finiture delle superfici in laterizio che caratterizzavano l’edilizia medievale. A Venezia era particolarmente diffusa la tecnica di finitura a “regalzier”, di cui rimangono poche testimonianze e poche informazioni circa i materiali impiegati. Per questo, e grazie al crescente interesse verso le tecniche dell’edilizia tradizionale e locale, sono stati prelevati 21 campioni di “regalzier”, provenienti da elementi decorativi e muraure in laterizio di edifici veneziani del XV secolo. I campioni sono stati caratterizzati con microscopia ottica ed elettronica (SEM-EDX), spettrofotometria FT-IR, analisi TG-DSC e spettroscopia Raman. I risultati ottenuti, oltre a contribuire alle conoscenze sui materiali e sulle tecniche dell’edilizia tradizionale veneziana, permettono di scegliere metodologie adeguate per la conservazione delle testimonianze di questi trattamenti, in accordo anche con il recente concetto di “restauro sostenibile”, in termini di compatibilità e utilizzo di materiali locali.

Résumé

Les décorations en fresque, les étalements de crépi marmorisé et le « regalzier » étaient parmi les finitions plus diffusées des surfaces en brique qui caractérisaient la construction médiévale. À Venise la technique de finition à « regalzier », dont il ne reste que peu de témoignages et peu d’informations quant aux matériaux employés, était particulièrement diffusée. Pour cette raison, et grâce au croissant intérêt vers les techniques de la construction traditionnelle et locale, 21 échantillons de « regalzier », provenant d’éléments décoratifs et de maçonneries en brique d’édifices vénitiens du XVème siècle, ont été prélevés. Les échantillons ont été caractérisés avec un microscopie optique et électronique (SEM-EDX), une spectrophotométrie FT-IR, une analyse TG-DSC et une spectroscopie Raman. Les résultats obtenus, en plus de contribuer aux connaissances sur les matériaux et sur les techniques de la construction traditionnelle vénitienne, permettent de choisir des méthodologies adéquates à la conservation des témoignages de ces traitements, en accord aussi avec le récent concept de « restauration soutenable », en termes de compatibilité et d’utilisation de matériaux locaux.

Zusammenfassung

Freskenmalereien, der „Intonaco marmorino“ genannte und dem Marmor ähnliche Verputz sowie die Fugenmalerei „Regalzier“ zählten im Mittelalter zu den weit verbreitetsten Finishes von Ziegelflächen. In Venedig war insbesondere die „Regalzier-Technik“ sehr verbreitet, von der es leider nur noch wenige Zeugnisse gibt. Aber auch zu den verwendeten Materialien liegen nur sehr spärliche Informationen vor. Aus besagtem Grund und dank des wachsenden Interesses für traditionelle sowie lokale Bautechniken wurden jetzt 21 von Dekorelementen und Ziegelmauern venezianischer Gebäude aus dem 15. Jh. stammende „Regalzier-Proben“ entnommen. Die Proben wurden auf der Grundlage der optischen und elektronischen Mikroskopie (SEM-EDX), der FT-IR-Spektrofotometrie, der TG-DSC-Analyse und der Raman-Spektroskopie gekennzeichnet. Die somit erzielten Ergebnisse tragen nicht nur zum Verständnis der im traditionellen venezianischen Bauwesen zur Anwendung gekommenen Materialien und Techniken bei, sondern ermöglichen es, in Übereinstimmung mit dem relativ neuen Konzept der die Kompatibilität und Verwendung lokaler Materialien umfassenden

„nachhaltigen Restaurierung“, zweckmäßige Methoden zur Erhaltung derart behandelte Zeugnisse zu wählen.

Resumen

Las decoraciones al fresco, la aplicación de revocos con efecto “marmorino” y el “regalzier” eran algunos de los acabados más frecuentes para las superficies en ladrillos que caracterizaban la construcción medieval. En Venecia estaba muy difundida la técnica de acabado “regalzier”, de la cual quedan pocos ejemplos y escasas informaciones sobre los materiales utilizados. Para ello, y gracias al creciente interés por las técnicas de la construcción tradicional y local, se han sacado 21 muestras de “regalzier” procedentes de elementos decorativos y mamposterías en ladrillos de edificios venecianos del siglo XV. Las muestras han sido caracterizadas a través de la microscopía óptica y electrónica (SEM-EDX), la espectrofotometría FT-IR, el análisis TG-DSC y la espectroscopia Raman. Los resultados logrados, además de aumentar los conocimientos sobre los materiales y las técnicas de la construcción tradicional veneciana, permiten elegir metodologías adecuadas para la conservación de vestigios de estos tratamientos, en línea también con el reciente concepto de la “restauración sostenible”, desde el punto de vista de la compatibilidad y el uso de materiales locales.

Резюме

Фресковые декорации, штукатурочные слои из мрамора и под кирпич “regalzier” были одними из самых распространенных отделок плиточных поверхностей, характеризующих средневековые постройки. В Венеции особенно была распространена техника отделки “regalzier”, о которой осталось мало свидетельств и мало информации о примененных материалах. Поэтому и благодаря растущему интересу к технике традиционного и местного строительства был собран 21 образец отделки “regalzier”, изъятый из декоративных элементов и кирпичных кладок венецианских зданий XV века. Эти образцы были проанализированы при помощи оптической и электронной микроскопии (SEM-EDX), спектрофотометрии, ИК-Фурье, ТГ-ДСК анализа и спектроскопии комбинационного рассеяния. Полученные результаты дополняют знания о материалах и технике традиционного венецианского строительства и позволяют выбрать адекватные методологии для консервации свидетельств этих техник в согласии с последними понятиями «устойчивой реставрации» в рамках совместимости и использования местного материала.

Ամփոփում

Որմեսանկարի դեկորացիաները, սպեղանու մարմարե շերտերը և կեղծ աղյուսները “regalzier” և առավել տարածված մակերեսային նյութերը աղյուսից, բնութագրում էին միջնադարյան շենքը: Վենետիկում հատկապես տարածված էր շենքը ավարտելուց հետո “regalzier” տեխնիկան, դրանից բացի կան մի քանի վկաներ և քիչ տեղեկություններ օգտագործված նյութերի մասին: Այդ պատճառով, քանի որ աճող հետաքրքրություն կա ավանդական տեղական շինարարական տեխնիկայի վերաբերյալ, հավաքվել են 21 նմուշներ «regalzier»-ով, տասնհինգերորդ դարի վենետիկյան շենքերի դեկորատիվ տարրերից և աղյուսե պատերից: Նմուշները

բնութագրվեցին օպտիկական և էլեկտրոնային միկրոսկոպիայով (SEM-EDX), FT-IR, TG-DSC և Raman սպեկտրոսկոպիայով: Ստացված արդյունքները, բացի նրանից որ նպաստում են ավանդական վենետիկյան նյութերի և մեթոդների ճանաչմանը, Ձեզ թույլ են տալիս ընտրել համապատասխան մոտեցում պահպանմանը, բուժմանը, ինչպես նաև ի համապատասխան վերջերս ընդունված “կայուն վերականգնման” հայեցակարգի, նրանց համատեղելիությունը և տեղական նյութերի օգտագործմանը: