



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ  
INSTITUTO DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ARQUITETURA E URBANISMO

MAYRA MARTINS SILVA

TINTAS À BASE DE CAL E ARGILA PARA UTILIZAÇÃO COMO MATERIAL  
DE RESTAURO COMPATÍVEL COM O REVESTIMENTO DE EDIFICAÇÕES  
DO SÉCULO XVIII

**BELÉM-PA**  
**2015**

MAYRA MARTINS SILVA

TINTAS À BASE DE CAL E ARGILA PARA UTILIZAÇÃO COMO MATERIAL  
DE RESTAURO COMPATÍVEL COM O REVESTIMENTO DE EDIFICAÇÕES  
DO SÉCULO XVIII

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Arquitetura e Urbanismo da Faculdade de Arquitetura da UFPA, na linha Patrimônio, Restauro e Tecnologia requisito à obtenção do grau de Mestre em Arquitetura e Urbanismo.

Orientadora: Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Thais A. B. C. Sanjad

**BELÉM-PA**  
**2015**

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)  
Sistema de Bibliotecas da UFPA

---

Silva, Mayra Martins, 1989-

Tintas à base de cal e argila para utilização como material de restauro compatível com o revestimento de edificações do século xviii / Mayra Martins Silva. - 2015.

Orientadora: Thais Alessandra Bastos Caminha Sanjad.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Pará, Instituto de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Arquitetura e Urbanismo, Belém, 2015.

1. Patrimônio cultural - Conservação e restauração. 2. Tintas - Conservação e restauração. 3. Monumentos históricos - Conservação e restauração. 4. Sorva - Amazônia.  
I. Título.

CDD 22. ed. 721.0288

---

MAYRA MARTINS SILVA

TINTAS À BASE DE CAL E ARGILA PARA UTILIZAÇÃO COMO MATERIAL  
DE RESTAURO COMPATÍVEL COM O REVESTIMENTO DE EDIFICAÇÕES DO  
SÉCULO XVIII

Esta dissertação foi julgada e aprovada para a  
obtenção do título de Mestre em Arquitetura  
e Urbanismo pela Universidade Federal do Pará.

Aprovada em: 25/ 09/ 2015

BANCA EXAMINADORA:

---

**Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Thais A. B. Caminha Sanjad (Orientadora)**  
Universidade Federal do Pará

---

**Prof. Dr. Márcio Santos Barata (Membro do PPGAU)**  
Universidade Federal do Pará

---

**Prof. Dr. Luiz Antônio Cruz Souza (Membro externo ao PPGAU)**  
Universidade Federal de Minas Gerais

**BELÉM-PA**  
**2015**

À minha maior incentivadora à academia.  
À professora, sempre orientadora, exemplo e mãe, Cecy.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por tudo.

À minha família, pelo apoio, incentivo e amor incondicional devotado em todos os momentos. Aos melhores pais do mundo, Cecy, Guilherme e tia Beth, ao Luizinho e ao vô João, alicerces da minha formação por inteiro. Ao Luizinho principalmente pelo diário acompanhamento ao longo do percurso até a conclusão do trabalho, que incluiu o auxílio nas questões práticas da pesquisa *in loco* e no que mais precisei.

Ao Guilherme Guimarães, companheiro e amigo, por todo carinho, compreensão e paciência.

À professora, orientadora e querida amiga Thais Sanjad, pelas valiosas orientações, pelos ensinamentos e por todo acompanhamento e envolvimento no desenvolver do trabalho. Obrigada também pelas oportunidades de crescimento acadêmico e por despertar em mim o gosto pelos caminhos da tecnologia do restauro.

Aos professores Roseane Norat, Flávia Palácios e Márcio Barata que auxiliaram com importantes contribuições no transcorrer da pesquisa e nas apresentações prévias do trabalho.

À Stephanie Mendes, à Pamela Bahia e à Carolina Gester, cujas experiências e conhecimentos compartilhados vêm contribuindo para meu amadurecimento profissional e acadêmico.

Aos colegas do Laboratório de Conservação, Restauração e Reabilitação (LACORE) – ITEC/UFPA, pela troca de experiências na vivência cotidiana. Especialmente à Ana Flávia Araújo pelo suporte nos levantamentos e ensaios laboratoriais. À Renata Gribel e ao Alexandre Máximo, por toda solicitude e constante disposição em auxiliar na pesquisa.

Ao Núcleo de Tecnologia da Preservação e da Restauração (NTPR) da Universidade Federal da Bahia (UFBA) pelo intercâmbio científico no âmbito do Programa Nacional de Desenvolvimento Acadêmico (PROCAD). Em especial aos professores Mário Mendonça de Oliveira e Cybele Santiago pela honra que foi ter contribuições para minha pesquisa de pessoas pelas quais nutro profunda admiração já que constituem parte da história da ciência da conservação e da restauração no Brasil.

Ao Laboratório de Caracterização Mineral – LCM (PPGG/IG/UFPA) especialmente ao professor Rômulo Angélica, pelas análises de difração de raios-X e pelas sempre esclarecedoras aulas.

Ao Laboratório de Mineralogia e Geoquímica Aplicada – LaMIGA (PPGG/IG/UFPA), especialmente à Suyanne Flávia Rodrigues e ao professor Marcondes Costa, que viabilizaram as análises de espectrofotometria de infravermelho.

Ao Laboratório de Materiais Dentários da Faculdade de Odontologia da UFPA, nomeadamente à professora Cecy Martins Silva que possibilitou as análises de colorimetria.

À Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa) na sua unidade descentralizada Amazônia Oriental, por ceder material de seu patrimônio genético. Em especial aos pesquisadores Luiz Guilherme T. Silva e Fernanda Borges, e ao parobotânico Manoel Cordeiro, fundamentais na coleta de amostra.

Ao Laboratório de Corrosão da Eletronorte, especialmente ao Leonardo Oliveira que intermediou as medições de brilho.

À professora Isaura Lobato Paes do Laboratório Experimental de Materiais de Construção da Faculdade de Engenharia Civil da UFPA por possibilitar os ensaios de permeabilidade pelo Método do Cachimbo.

Ao Laboratório de Micologia do Instituto de Ciências biológicas da UFPA, em especial à professora Solange Costa por viabilizar as análises de colonização microbiológica nas tintas.

Ao Laboratório de Ciência da Conservação (LACICOR) – Centro de Conservação e Restauração de Bens Culturais Móveis (CECOR) – da Escola de Belas Artes da UFMG, especialmente ao professor Luiz Souza pelas contribuições.

Ao PPGAU por abrigar meu projeto de pesquisa.

À CAPES pela bolsa de auxílio.

E a todos aqueles que, de alguma forma, contribuíram para a concretização deste trabalho.

*Como um pergaminho raspado onde a pesquisa e a ciência conseguem hoje fazer reaparecer os anteriores textos, os anteriores livros, o edifício histórico revela a quem o saiba ler os textos sobrepostos da sua história!*

José Aguiar

## RESUMO

A caiação, pintura à base de cal, que pode ter a adição de pigmentos, em geral minerais e principalmente argilosos, ou corantes na preparação da tinta, foi o revestimento mais comum em edifícios antigos. Com a evolução tecnológica, a cal como componente básico de vários materiais históricos, teve seu progressivo desaparecimento, assim como a experiência prática de se trabalhar com a mesma, o que trouxe dificuldades às obras de restauro. Somam-se, os problemas de inadequação da maioria dos materiais disponíveis no mercado, já que um dos fatores da deterioração das estruturas históricas está associado à manutenção e restauração de argamassas, rebocos e pinturas à base de cal. Se estes não são conservados com materiais compatíveis, sua deterioração ocorrerá de forma mais acelerada, já que os materiais de pintura possuem características físicas, mineralógicas e químicas variadas, o que condiciona a seleção do tipo de produto a aplicar. Desta forma, objetivou-se analisar formulações de tintas à base de cal e argilas para utilização como material compatível com o revestimento de edificações do século XVIII, ou mesmo XIX, que utilizem a cal como revestimento pictórico. Os materiais da pesquisa são as camadas pictóricas e argamassas aplicadas às edificações: Capela Pombo, Capela da Ordem Terceira do Carmo e Igreja de Nossa Senhora das Mercês, bem como a cal, as argilas e outros materiais de pintura utilizados para a produção de tintas em laboratório. Os métodos correspondem aos ensaios laboratoriais para caracterizações física, química e mineralógica, produção da argamassa e da tinta de restauro e sua avaliação. Foram realizadas análises de microscopia ótica, MEV-SED, DRX, FTIR, medições de colorimetria e brilho e ensaios de traço de argamassa para caracterização; e análises de permeabilidade pelo Método do Cachimbo, análise visual de pulverulência e de colonização microbiológica para avaliação das tintas produzidas em laboratório. Os resultados das caracterizações das pinturas antigas presentes nas edificações setecentistas analisadas mostram tintas à base de cal como revestimento pictórico utilizado originalmente e também revelam a composição e as estratificações das camadas de pintura presentes nos edifícios elencados, nas quais nota-se a presença de repinturas e a utilização de técnicas diferenciadas de pintura mural. Além de atuarem como testemunho das camadas de tinta, estas caracterizações subsidiam a elaboração de um material compatível para o restauro destes revestimentos. As tintas produzidas em laboratório se relacionam com o resgate da memória do “saber fazer” dos antigos e evidenciam técnicas alternativas de tratamento de edifícios antigos, seu restauro e conservação, com a utilização de materiais regionais da Amazônia como recursos a serem mais estudados e beneficiados. A caracterização e a avaliação preliminar das tintas produzidas revelaram revestimentos semelhantes aos presentes nos monumentos estudados em composição e aspecto, portanto compatíveis teoricamente e tecnologicamente, mas cujo desempenho superficial é passível de melhoramentos. A pesquisa é uma contribuição inicial ao estudo das pinturas à base de cal e argilas, suscitando futuras investigações no sentido da avaliação de outras propriedades e possíveis alterações para aumento da durabilidade das tintas produzidas, e já apresenta subsídios para intervenções restaurativas e salvaguarda do testemunho deste material em edificações com revestimentos tradicionais em edificações dos séculos XVIII e até XIX com pintura desta mesma base.

**Palavras-chave:** Tinta setecentista. Caiação. Látex da sorveira. Conservação. Restauro.

## ABSTRACT

The limewash, a lime-based painting, to which may be added pigments, usually clay minerals, or colorants in the preparation of the paint, was the most common finishing in historic buildings. With technological developments, the lime as a basic component of various historical materials, had its gradual disappearance, as well as practical experience of working with it, which brought difficulties for restoration works. Besides, inadequacy problems of most materials available on the market, since one of the factors of deterioration of historic structures is associated with the maintenance and restoration of mortars, plasters and lime-based paintings. If these are not preserved with compatible materials, deterioration will occur more rapidly, since the painting materials variable physical, mineralogical and chemical properties, which determines the selection of the type of product to apply. Thus, this study aimed to analyze formulations of lime and clay-based paints to use as a material compatible with the buildings lining the XVIII century, or even XIX, using lime as a pictorial coating. The research materials are the pictorial layers and mortars applied to the buildings: Pombo Chapel, Carmo Third Order Chapel and Nossa Senhora das Mercês Church, as well as lime, clays and other paint materials used for the production of paints in laboratory. As methods, optical microscopy analyzes were carried out, as well as SEM-EDS, XRD, FTIR, colorimetric and gloss measurements and probable proportion determination of the mortar components for characterization. And the laboratory produced paintings applied to specimens had their evaluation of the permeability using the pipe method, visual analysis of dustiness, and macroscopic and optical microscopy observations of fungal growth. The characterizations results of the eighteenth century paintings present in the studied historic buildings show the use of lime-based paints as the pictorial coating originally used and also show the composition and the stratification of painting layers present on the mentioned buildings, in which it is noted the presence of repaintings and the use of different techniques of mural painting. In addition to acting as a testimony of the paint layers, these characterizations subsidize the development of a compatible material for the restoration of these coatings. The laboratory-produced paints relate to the rescue of the ancient practices memory and show alternative techniques for the treatment of historic buildings, its restoration and conservation, regarding regional materials such as Amazon resources as a subject to be further studied and benefited. The characterization and preliminary assessment of produced paints revealed coatings similar to those present in monuments studied both in composition and appearance, therefore theoretically and technologically compatible, but whose performance is subject of improvements. The research raises the need for more in-depth studies towards the evaluation of properties such as covering power, adherence, applicability and resistance to weathering and possible changes to increase its durability.

The research is an initial contribution to the study of lime and clay based paintings, prompting further investigation towards the evaluation of other properties and possible changes to increase the durability of the produced paints, and already is a subsidy for restorative processes and to safeguard the testimony of this traditional coating materials in buildings from the eighteenth and even early nineteenth century whose paints have this same basis.

**Keywords:** Eighteenth century paint. Limewash. *Couma guianensis*' látex. Conservation. Restoration.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Exemplo de incompatibilidade de revestimentos: diferenças significativas de cor, textura e brilho com relação às pinturas originais à base de cal e patologias como empolamento e destacamento na sede do clube Tuna Luso-Brasileira na Rua Siqueira Mendes – Belém/PA.....	17
Figura 2: Componentes das tintas (adaptado de FIGUEIREDO JUNIOR, 2012).....	20
Figura 3: Representação esquemática do aglutinante e partículas de pigmentos dispersas no mesmo em uma camada de tinta.....	55
Figura 4: Processo de obtenção da cal (adaptado de OLIVEIRA, 2011, p. 35).....	55
Figura 5: Exemplo de craquelês e desprendimento de pintura.....	56
Figura 6: Exemplo captação de sujidades na pintura.....	56
Figura 7: Exemplo de destacamento de camada de tinta branca levando à exposição da superfície subjacente (tinta ocre) e destacamento de tinta ocre deixando à mostra o substrato (argamassa).....	57
Figura 8: Exemplo de empolamento de tinta em área muito úmida.....	59
Figura 9: Exemplo de fissuração em tinta na superfície arquitetônica de um friso.....	60
Figura 10: Exemplo de lacuna nas camadas de tinta e de parte do reboco.....	60
Figura 11: Fluxograma da estratégia metodológica da pesquisa.....	69
Figura 12: Capela Pombo (A), Capela da Ordem Terceira do Carmo (B) e Igreja de Nossa Senhora das Mercês (C).....	70
Figura 13: Localização da área do Paracuri/ Icoaraci – PA.....	71
Figura 14: Localização do ponto de coleta do látex das árvores de sorveiras da coleção da Embrapa.....	71
Figura 15: Amostras e localização de suas áreas de coleta.....	72
Figura 16: Extração do látex do caule da sorveira (A) e material coletado – látex (B).73	
Figura 17: Passo a passo da execução do ensaio para determinação do traço mais provável das argamassas.....	56
Figura 18: Confeção das seções polidas (A); polimento das seções em politriz (B) e análise em microscópio ótico (C).....	74
Figura 19: Seções polidas metalizadas para a análise de microscopia eletrônica (A) e metalizador do LabMEV do Instituto de Geociências da UFPA (B).....	75

Figura 20: Microscópio eletrônico de varredura do LabMEV do IG/UFPA.....	75
Figura 21: Pulverização (A); micropreparação da amostra da camada bege claro (B e C); amostra preparada (D).....	76
Figura 22: Difratorômetro de Raios-X do LCM/ IG/ UFPA.....	76
Figura 23: Espectrômetro de infravermelho do LaMIGA/IG/UFPA.....	77
Figura 24: Seção transversal esquemática dos corpos de prova.....	77
Figura 25: Produção da argamassa de revestimento: mistura de cal, argila e areia (A), incorporação de água no material (B) e compactação até a consistência desejada (C)...	78
Figura 26: Limpeza manual (A) e secagem da argila (B e C).....	78
Figura 27: Aplicação da argamassa de revestimento (A e B) e compactação e nivelamento da mesma (C).....	79
Figura 28: Moagem em moinho de bolas (A e B) e pigmento (C).....	79
Figura 29: Testes com diversas quantidades de pigmento para escolha do tom de ocre.	79
Figura 30: Produção da tinta (formulação com cola) em laboratório: diluição da cal hidratada em água (A); mistura com a cola diluída (B); mistura com adição de óleo de linhaça (C); adição do pigmento (D); mistura com o pigmento (E).....	81
Figura 31: Aplicação da tinta nos corpos de prova: preparação da superfície argamassada com umedecimento (A) e lixamento (B); impregnação com caiação - tinta mais diluída (aguada de cal) (C); aplicação da primeira demão de tinta com pigmento (D); aplicação da segunda demão, perpendicular à primeira (E); e aplicação da terceira demão de tinta, no sentido oposto à segunda (F).....	82
Figura 32: Procedimento realizado com o colorímetro obtenção das referências de cor in loco (A); obtenção das referências de cor dos corpos de prova em laboratório (B); e diagrama esquemático do sistema CieLAB (C).....	83
Figura 33: Localização em planta (A) e em elevação (B) das áreas onde foram realizadas as medições de colorimetria da Capela Pombo.....	84
Figura 34: Localização das áreas da camada ocre (1a camada de pintura), onde foi realizada a colorimetria na fachada da Capela Pombo.....	84
Figura 35: Localização em planta (A) e em vista (B) das áreas aonde foi realizada a colorimetria na Capela da Ordem Terceira do Carmo.....	84
Figura 36: Localização das áreas onde foram realizadas as medições de cor nas camadas bege claro (3a camada de pintura) (A) e camada amarela com vermelho (fingido) (B) no interior da Capela da Ordem Terceira do Carmo.....	85

Figura 37: Localização em planta (A) e em vista (B) das áreas aonde foram realizadas as medições de colorimetria na Igreja de Nossa Senhora das Mercês.....	85
Figura 38: Localização das áreas onde foram realizadas as medições de cor na camada amarela (3 <sup>a</sup> camada de pintura na estratigrafia) prospectadas no interior da Igreja de Nossa Senhora das Mercês.....	85
Figura 39: Desenho esquemático dos corpos de prova com localização dos pontos de medida de brilho.....	86
Figura 40: Medição do brilho em pontos definidos do corpo de prova.....	86
Figura 41: Localização em planta (A) e elevação (B) das áreas de medição de brilho na fachada da Capela Pombo.....	87
Figura 42: Localização das áreas da camada de cor ocre (1 <sup>a</sup> camada de pintura na estratigrafia) onde foram realizadas as medições de brilho na fachada da Capela Pombo (A) e procedimento de obtenção dos valores de brilho com o medidor (B).....	87
Figura 43: Localização em planta (A) e em elevação (B) das áreas de medição de brilho no interior da Igreja de Nossa Senhora das Mercês.....	87
Figura 44: Localização das áreas onde foram realizadas as medições de brilho na camada amarela (3 <sup>a</sup> camada de pintura na estratigrafia) prospectadas no interior da Igreja de Nossa Senhora das Mercês.....	88
Figura 45: Imersão dos corpos de prova em soluções saturadas de cloreto de sódio (A) e pesagem dos corpos de prova (B).....	90
Figura 46: Ensaio realizado com o corpo de prova na posição vertical com o cachimbo fixado com massa de calafetar: vista frontal (A) e vista lateral (B).....	91
Figura 47: Localização das áreas onde foram fixados os cachimbos na Capela Pombo.....	91
Figura 48: Ensaio para análise da pulverulência da tinta aplicada sobre corpo de prova.....	92
Figura 49: Placas com aplicação das tintas e corpos de prova (A) depositados no interior da Capela Pombo (B) e sua localização em planta (C).....	93
Figura 50: Placa aberta com meio de cultura (A) no interior da Capela Pombo (B) e sua localização em planta (C).....	94
Figura 51: Colônias do fungo <i>Penicillium</i> sp. isolado (A); retirada de esporos para suspensão (B); e mistura das suspensões em agitador de tubo de ensaio (C).....	95
Figura 52: Câmara de Neubauer com lamínula de vidro.....	95

Figura 53: Placas de Petri contendo lamínulas de vidro pintadas sobrepostas ao meio Agar Sabouraud com suspensões de esporos de *Penicillium* sp.....96

Figura 54: Subsídios tecnológicos para a conservação e restauração de pinturas à base de cal e argila.....156

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Relação das principais matérias primas vegetais e minerais (encontradas nos relatos de viajantes do século XVIII) utilizadas para a elaboração de pinturas.....	28
Tabela 2 – Propriedades dos aditivos para tintas à base de cal (adaptado de UEMOTO apud GUIMARÃES, 1997, p. 109).....	36
Tabela 3 – Ocorrência das argilas no estado do Pará em 1981.....	42
Tabela 4 – Composições básicas das tintas tradicionais e das tintas poliméricas.....	49
Tabela 5 – Tratamentos recomendados para a preparação de superfícies para a aplicação de tintas IBRATIN.....	64
Tabela 6 – Propriedades dos aditivos a serem utilizados na produção da tinta de restauro.....	80
Tabela 7 – Corpos de prova submetidos aos ensaios para avaliação de suas propriedades.....	89

## LISTA DE SIGLAS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

ASTM – *American Society for Testing and Materials*

CAPES – Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior

CIE – *Commision Internationale L'Eclairage*

CSTC - *Centre Scientifique et Technique de la Construction*

DRX – Difração de Raios-X

EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária

IG – Instituto de Geociências

IVFT – Infravermelho por Transformada de Fourier

ITEC – Instituto de Tecnologia

LabMEV - Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura

LACORE - Laboratório de Conservação, Restauração e Reabilitação

LAMIC - Laboratório de Micologia

LaMIGA - Laboratório de Mineralogia e Geoquímica Aplicada

LCM - Laboratório de Caracterização Mineral

LNEC – Laboratório Nacional de Engenharia Civil

MEV – Microscópio Eletrônico de Varredura

MO – Microscópio ótico

NBR – Norma Brasileira

NTPR - Núcleo de Tecnologia da Preservação e da Restauração

RILEM - *Réunion Internationale des Laboratoires et Experts des Matériaux, systèmes de construction et ouvrages*

RODAC – *Replicate Organism Detection and Counting*

SED - Sistema de Energia Dispersiva

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	16
<b>2. REVISÃO DA LITERATURA</b> .....	20
2.1. TINTAS.....	20
<b>2.1.1. Composição das tintas</b> .....	20
2.1.1.1. Pigmentos, cargas e corantes.....	21
2.1.1.2. Aglutinantes e vernizes .....	23
<b>2.1.2. A tinta dos séculos XVIII e início do XIX na Amazônia</b> .....	25
<b>2.1.3. A cal e as argilas como materiais de pintura</b> .....	34
<b>2.1.3. A evolução tecnológica das tintas</b> .....	45
2.2. AGENTES DE DETERIORAÇÃO .....	50
2.2.1. Patologias de pinturas.....	55
2.3. RESTAURAÇÃO .....	60
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	68
3.1. ELENCO E AMOSTRAGEM .....	69
3.2. ENSAIOS LABORATORIAIS .....	73
3.2.2. Microscopia Ótica .....	74
3.2.3. Microscopia Eletrônica de Varredura com Sistema de Energia Dispersiva (MEV/SED).....	74
3.2.4. Difratometria de Raios-X (DRX).....	75
3.2.5. Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier.....	76
3.2.6. Produção dos corpos de prova.....	77
3.2.7. Colorimetria .....	82
3.2.8. Medições de brilho .....	86
3.2.9. Ensaio para avaliação das tintas .....	88
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	97
4.1 ARTIGO 01: <i>CHARACTERIZATION OF PAINTING LAYERS FROM BELÉM'S EIGHTEENTH CENTURY'S RELIGIOUS BUILDINGS</i> .....	98
4.2 ARTIGO 02: <i>PAINTS FOR INTERVENTION IN HISTORIC BUILDINGS WITH LIME AND CLAY BASED COATINGS: CHARACTERIZATION AND EVALUATION OF TWO FORMULATIONS USING A NATIVE SPECIE FROM THE AMAZON'S FLORA AND PVA GLUE AS ADDITIVES</i> .....	120
<b>5. CONCLUSÕES</b> .....	149
5.1. QUANTO À CARACTERIZAÇÃO DAS PINTURAS DAS EDIFICAÇÕES DO SÉCULO XVIII.....	149
5.2. QUANTO À CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO PRELIMINAR DAS TINTAS PRODUZIDAS.....	151
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	156

## 1. INTRODUÇÃO

As tintas têm função de revestimento e acabamento e são uma das práticas mais comuns de testemunho da cor na arquitetura. Além do papel estético, possuem também o caráter de proteção e de preservação da estrutura do edifício. Estas, juntamente com outros materiais de pintura, constituem forma de expressão humana utilizada desde a antiguidade, com pigmentos e aglutinantes naturais (BRAGA, 2003).

Com a caracterização do material, tem-se subsídios para ações adequadas sobre as tintas antigas, com o cuidado de respeitar os testemunhos das pinturas ao longo do tempo, seguindo critérios bem definidos de compatibilidade entre a nova pintura e o suporte/ substrato (reboco) existente (PINHO, 2008).

Desta forma, a identificação das camadas de pintura e conhecimento de suas características em uma edificação antiga é fundamental para o entendimento das alterações cromáticas e de revestimento que a edificação sofreu ao longo dos anos e subsidia futuras intervenções restaurativas, uma vez que o conhecimento do material constitui passo essencial ao restauro, já que “restaura-se somente a matéria da obra de arte” (BRANDI, 2004, p. 31) e a tinta do século XVIII participa da imagem e é matéria enquanto aspecto da obra de arte.

Logo, deve-se atuar exatamente sobre a matéria, mas primando pela menor interferência possível da imagem da obra de arte, o que somente é viabilizado de forma adequada por meio da equalização de duas instâncias, desta teórica-conceitual e da tecnológica, uma vez que a tecnologia fornece as técnicas e condições de atuação prática no monumento, sempre levando em consideração a Teoria da Restauração, que oferece os instrumentos para que se atue sobre os bens históricos de maneira conscienciosa, transformando sem deformar e destruir testemunhos do passado (KÜHL, 2008).

Ainda, tendo em vista as influências da perspectiva histórica de transformação das tintas antigas, sendo estas material que não se produz mais e, sabendo-se que, atualmente, as tintas utilizadas comercialmente apresentam composição completamente diferenciada, advindas de processos industriais extremamente distintos, ou seja, a evolução tecnológica fez com que sua estrutura física fosse completamente modificada, tem-se muitas vezes como resultado materiais incompatíveis (Figura 1) e que não preenchem alguns requisitos teóricos e tecnológicos de restauro.

Figura 1 – Exemplo de incompatibilidade de revestimentos: diferenças significativas de cor, textura e brilho com relação às pinturas originais à base de cal e patologias como empolamento e destacamento na sede do clube Tuna Luso-Brasileira na Rua Siqueira Mendes – Belém/PA.



É hoje inadmissível em conservação e restauro tentar anular a história e a passagem do tempo. Dessa forma, a valorização da autenticidade como princípio de intervenção coloca questões de compatibilidade material e estética, que na maior parte das vezes só consegue solucionada, em arquitetura, recorrendo-se a materiais e técnicas construtivas semelhantes aos originais, sendo estes os mais compatíveis. É esta materialidade original, nas implicações de sua transmissão para o futuro, que induz, não só por razões estéticas, mas sobretudo por razões científicas a estudar antigas práticas de pintura (AGUIAR, 2011).

O uso de materiais similares aos empregados no passado oferece várias vantagens, como manter o caráter histórico e arquitetônico, envelhecer harmoniosamente, não provocar danos, ser reversível, apresentar propriedades físicas e químicas semelhantes aos existentes (KANAN, 1996). Portanto, estudos no sentido do desenvolvimento de uma tinta de restauro que se assemelhe em constituição e propriedades organolépticas (aspecto visual) das pinturas antigas constitui ferramenta importante a fim de gerar maior durabilidade e compatibilidade dos materiais.

Além disso, as deteriorações sofridas pelos prédios históricos, por conta de incompatibilidade de materiais, devem ser sanadas tendo em vista a necessidade de adequado restauro com preservação das características de seus materiais para que não haja comprometimento estrutural e estético, visando à conservação não somente dos objetos de estudo elencados nesta pesquisa, mas em extensão a outros edifícios históricos remanescentes do século XVIII, monumentos que possuem relevante valor histórico e artístico para a população.

O acabamento mais comum nos edifícios antigos é a caiação, pintura à base de cal, que pode ser branca ou em cores obtidas por meio da adição de pigmentos e corantes na preparação da cal (PINHO, 2008). A técnica da caiação é muito recorrente

nas descrições das pinturas de relatos de viajantes europeus do século XIX a respeito do aspecto geral das edificações brasileiras à época. E, assim como nas demais regiões do Brasil, era comum também na cidade de Belém, no Pará: “A aparência geral do Pará é mais ou menos a mesma da maioria das cidades brasileiras e caracteriza-se por um conjunto de paredes caiadas e de tetos vermelhos.” (KIDDER apud BRUNO, 2001, p. 177)

Com o desenvolvimento de diversas áreas do conhecimento, deu-se a evolução das técnicas de produção, aplicação e modificação dos componentes e características das tintas. A cal, como componente básico de vários materiais históricos, sendo extensamente utilizada no passado, teve seu progressivo desaparecimento, assim como a experiência prática de se trabalhar com a mesma, o que trouxe dificuldades às obras de restauração (KANAN, 1996).

Somam-se a estas dificuldades, os problemas de inadequação da maioria dos materiais disponíveis no mercado, de modo que, muitos fatores de deterioração das estruturas históricas estão principalmente associados à manutenção e restauração de argamassas, rebocos e pinturas à base de cal. Se estes não são conservados com materiais compatíveis e ficam expostos à ação do tempo, a deterioração ocorrerá de forma mais acelerada.

Esta incompatibilidade ocorre uma vez que os materiais de pintura possuem características físicas e químicas variadas e distintos mecanismos de deterioração, induzidos pelos mais diversos fatores, o que condiciona a seleção do tipo de produto a aplicar e a definição de seus requisitos funcionais. O desempenho das pinturas depende do conjunto de parâmetros que atuam de forma combinada (FIQUEIREDO JUNIOR, 2012), isto é, para se obter um bom desempenho para o revestimento, especialmente quando se trata de restauro, é importante conhecer a natureza físico-química dos materiais de pintura e as características de seu substrato de modo a efetuar uma escolha adequada do tipo de produto a ser especificado.

Desta forma, é necessário um conhecimento acerca das características físicas, químicas e mineralógicas dos materiais, para então decidir o método mais adequado para restauro, buscando aquele que seja compatível com a estrutura antiga existente, de modo que a restauração não venha a danificar os resquícios materiais de épocas passadas.

Ademais, as informações sobre as tintas setecentistas existentes, constantes principalmente em relatos escritos deixados por viajantes naturalistas à esta época,

referem-se a um material basicamente mineral, constituído de cal e argilas. Este legado documental existente, com descrição de “receitas” de tintas, supõe a utilização de pinturas produzidas com matéria prima local para as caiações, cuja reprodução e análise comparativa com os materiais de pintura antigos podem gerar produto investigativo de grande valia ao conhecimento do material no século XVIII.

E, sabendo-se também da riqueza natural da Amazônia e de seu grande potencial em termos de matéria-prima para beneficiamento e geração de eficientes produtos aplicados à arquitetura e que bem são relatados desde os tempos de sua colonização, a busca da utilização de materiais alternativos regionais pode evitar a necessidade da importação de produtos de outros estados ou países, que encarecem e até inviabilizam, por vezes, a restauração de edifícios históricos.

Neste sentido, a pesquisa tem como objetivo primordial analisar formulações de tintas à base de cal e argilas para utilização como material compatível com o revestimento de edificações do século XVIII, ou mesmo XIX, que utilizem a cal como revestimento pictórico.

Os objetivos específicos são:

- \* Identificar e caracterizar pinturas antigas, especificamente as à base de cal com argilas em monumentos históricos de Belém do século XVIII;
- \* Reproduzir tintas à base de cal e argila, com base nas referências históricas acerca das pinturas setecentistas e nas características apresentadas pelo material antigo;
- \* Avaliar as propriedades do material produzido em laboratório;
- \* Traçar subsídios de conservação e restauração para edificações do século XVIII com pintura à base de cal e argilas.

## 2. REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1. TINTAS

#### 2.1.1. Composição das tintas

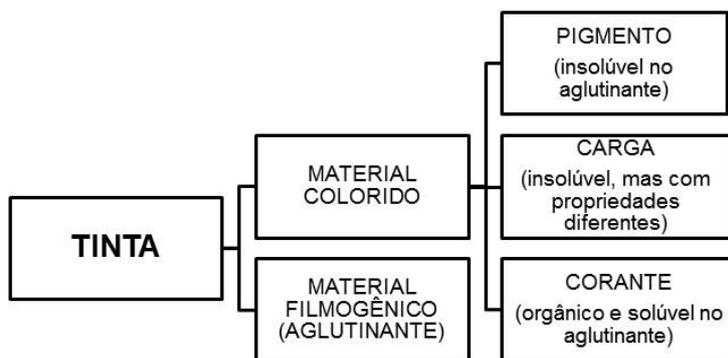
Há divergências nas definições do que seriam as tintas, especialmente no que tange à sua constituição. Entretanto, de um modo geral, é comum nas definições o fato de que as tintas são materiais que são aplicados como finos revestimentos sobre diferentes substratos para conferir cor ou proteção (ISAIA, 2010). Alguns autores colocam que estas são constituídas de “um ou mais pigmentos dispersos em um aglomerante” (FAZENDA, 2003, p.40), muito embora pigmentos sejam ditos em um sentido mais amplo, englobando toda parte que confere cor às tintas.

Os termos e a classificação adotados, então, para as designações e na pesquisa utilizados, foram os descritos por Figueiredo Junior (2012), que discriminam em maior minúcia e com bases em diversas referências e em aspectos químicos os constituintes das tintas.

Neste norte, as tintas são constituídas basicamente da soma de um material filmogênico, chamado aglutinante, com um material colorido, que pode ser: pigmento, carga ou corante, ou a soma de mais de um destes (Figura 2). Opcionalmente também, as tintas atuais podem conter outros elementos, tais como solventes e aditivos, utilizados para conferir propriedades específicas, como diminuir a viscosidade do material, facilitar a aplicação da tinta e auxiliar no processo de armazenamento e formação do filme.

Os materiais coloridos têm sua diferenciação de acordo com sua solubilidade no aglutinante: pigmentos e cargas são insolúveis, enquanto que os corantes são solúveis.

Figura 2- Componentes das tintas (adaptado de FIGUEIREDO JUNIOR, 2012, p. 65).



De todo modo, seus constituintes, materiais e métodos de aplicação variam com o tempo, sendo utilizadas na pré-história diferentemente do que se usa na arte contemporânea, por exemplo, quando já há uma infinidade de materiais (BRAGA, 2003).

#### 2.1.1.1. Pigmentos, cargas e corantes

Pigmentos e cargas constituem materiais coloridos insolúveis no aglutinante. Estes diferenciam-se quanto às suas propriedades óticas. Sua distinção é determinada pelo índice de refração, baseada na opacidade do material, de modo que, quanto maior o índice de refração, maior sua opacidade, e também maior será seu poder de cobertura.

Neste sentido, pigmentos são bastante opacos e têm altos índices de refração, consequentemente grande poder de cobertura (cobrem o substrato dificultando a observação da cor subjacente). Enquanto que as cargas têm um poder de cobertura mais reduzido em função de possuírem baixos índices de refração e pouca opacidade, sendo estas mais translúcidas. Além da função estética das cargas, deve-se ter em conta que as mesmas diminuem o custo das tintas, ao serem empregadas em lugar de determinados pigmentos.

Às cores conferidas pelos pigmentos ou cargas, podem ser também pertinentes as terminologias “cor fraca“ ou “cor forte“, que dizem respeito à tonalidade de cor, propriedade das tintas atribuída pela colorimetria<sup>1</sup>.

Além da questão de constituir material colorido, Mayer (1985) inclui na definição de pigmento outros aspectos com relação às suas propriedades, afirmando que estes constituem pó fino e suave, insolúvel no veículo utilizado, resistente à radiação solar sem alteração de cor, com certo grau de opacidade, e que não exerce ação química nociva sobre o meio e sobre outros pigmentos com o qual for misturado, sendo quimicamente inerte, não se alterando ou misturando com os outros materiais quando exposto em condições atmosféricas.

Um pigmento constitui, portanto, um material sólido insolúvel em um ligante no qual é disperso, e que não é influenciado de maneira física ou química pelo meio. Desta forma, pigmentos têm como propriedades: a cor, o índice de refração, o poder de cobertura, o tamanho do grão, a densidade e a superfície específica característicos, além

---

<sup>1</sup> Colorimetria é a ciência da medição de cor, substituindo as respostas subjetivas de cores com um sistema numérico objetivo. Ela desempenha um papel importante em todas as áreas onde a geração de cor e percepção estão envolvidas (GILCHRIST; NOBBS, 1999, p.380)

de sua composição química e estabilidade em relação a outros ligantes, a outros pigmentos ou a outros agentes físico-químicos de alteração (BRAGA, 2003).

O tamanho do grão é uma característica importante. Para a pintura ele deve ser fino e homogêneo. Quanto maior a trituração do pigmento, maior será a intensidade da cor da substância, com algumas exceções. A intensidade da cor está relacionada com difusão da luz no meio, que depende do tamanho do grão, do índice de refração do pigmento relativo ao meio e do coeficiente de absorção de luz neste meio. Os grãos dos pigmentos antigos eram grosseiros ou médios, diferentemente dos industrializados, que são extremamente menores (BRAGA, 2003).

Rescala (1984) coloca que os pigmentos/ cargas podem ser classificados em orgânicos ou inorgânicos, sendo os orgânicos de origem vegetal e animal, e as cores artificialmente preparadas, como anilinas, alizarinas, etc.; e os inorgânicos são de origem mineral: terras naturais e terras naturais calcinadas.

Esta divisão em orgânicos ou inorgânicos nada mais é do que uma classificação química. Compostos orgânicos são todos aqueles baseados em átomos de carbono (C) com exceções, entre estes os carbonatos. Os inorgânicos seriam os demais, e, em sua maioria são minerais (FIQUEIREDO JUNIOR, 2012).

Os pigmentos de origem inorgânica são mais facilmente encontrados, sendo muitos extraídos de minerais e que necessitam somente de moagem e eliminação das impurezas. Outros são sintetizados artificialmente e geralmente simples (BRAGA, 2003). Já os pigmentos efetivamente extraídos de substâncias vegetais, como o índigo, são raríssimos.

As características químicas dos materiais coloridos referem-se à possibilidade dos pigmentos se combinarem com diferentes meios e sua estabilidade com respeito à umidade e a agentes atmosféricos. Assim, são mais frágeis as cores derivadas de vegetais (mais fugazes e menos intensas e brilhantes) e corantes. Devido à pouca permanência, esses produtos são contraindicados para pinturas permanentes, pois tornam-se instáveis à ação da luz (RESCALA, 1984).

Entretanto, há os pigmentos orgânicos sintéticos, produzidos a partir de corantes, caracterizados por grande brilho e intensidade, sendo empregados, principalmente, em pinturas sintéticas modernas. Muitos deles são permanentes, porém outros, sobretudo os mais antigos, são efêmeros, principalmente se aplicados em fachadas externas .

Substâncias corantes nada mais são que materiais orgânicos constituintes das tintas, que, como já elucidado. Assim como pigmentos e cargas, estas conferem cor,

mas são solúveis no aglutinante ao qual foram adicionadas. Estas substâncias corantes, bem como os pigmentos orgânicos, em geral, sofrem alteração de cor em contato com a luz.

Outra classificação utilizada é a de pigmentos/ cargas naturais ou artificiais, que se dá quando uma substância é extraída da natureza ou se é sintetizada em laboratório ou em uma indústria. Esta classificação é importante pois muitos pigmentos naturais são hoje sintetizados e Cientistas da Conservação podem datar obras ou verificar sua autenticidade verificando se o pigmento é natural ou sintético (FIQUEIREDO JUNIOR, 2012).

Mayer (1985), enquadrando pigmentos como substâncias coloridas, finamente moídas, que tem a propriedade de conferir a sua cor a vários materiais, tanto quando se mesclam intimamente com ela, como quando aplicada em uma superfície em uma fina cobertura, afirma que, quando um pigmento é moído e misturado a um veículo líquido para formar uma pintura, este não se dissolve, permanece disperso e suspenso no líquido, e que, estes materiais em pó, quando são incolores ou quase incolores empregados nas pinturas se chamam pigmentos inertes, termo técnico que não tem relação com a estabilidade ou inércia química do material. Assim, aos materiais que fazem parte da pintura de aparência descolorida ou incolor, chama-se pigmentos inertes.

Para as várias técnicas de pintura – óleo, têmpera, aquarela, afresco, encáustica, etc. -, a diferença que existe nessas modalidades não provém dos pigmentos e sim dos veículos usados para cada uma delas. Os pigmentos são os mesmos, exceto que um pigmento conveniente a uma técnica nem sempre satisfaz os requisitos de outra. As pesquisas relativas aos pigmentos vieram esclarecer muitos pontos duvidosos (RESCALA, 1984). Portanto, uma vez que inertes os pigmentos, quando há alterações, estas se processam em função do veículo inadequado ou de má qualidade, transmitindo aos pigmentos seus efeitos.

#### 2.1.1.2 Aglutinantes e vernizes

Aglutinantes (Figura 3) e vernizes têm propriedades parecidas nas definições dos antigos. Entretanto, os aglutinantes têm a função de aglutinar (agregar), distribuir e dispersar homogeneamente os materiais coloridos (cargas, pigmentos e corantes) fazendo aderir a camada de pintura ao substrato, e são filmogênicos por causa de ligações químicas secundárias, sendo constituídos por moléculas grandes de polímeros (macromoléculas, formadas por monômeros).

Figura 3 - Representação esquemática do aglutinante e partículas de pigmentos dispersas no mesmo em uma camada de tinta.



Segundo Souza (1996) vernizes formam filmes translúcidos, interferindo na cor da luz que os atravessa sendo refletida pela camada subjacente. À nível microscópico, têm sua cor homogênea e quando envelhecidos têm a parte superior da camada mais amarelecida que as partes internas, mais protegidas da luz.

Há diversos tipos de aglutinantes: polímeros naturais como óleos e proteínas, vinílicos, acrílicos, ou outros de origem sintética. Estes, podem ser orgânicos ou inorgânicos. Um exemplo de aglutinante inorgânico é o carbonato de cálcio, componente das pinturas afresco<sup>2</sup>, que é formado pela reação de carbonatação entre o hidróxido de cálcio presente na tinta fresca e o gás carbônico do ar.

Historicamente, até a introdução de resinas sintéticas, como as resinas acrílicas, nos anos de 1950, a maioria dos materiais orgânicos utilizados em pintura eram provenientes de materiais naturais, e foram e ainda são principalmente utilizados como aglutinantes, vernizes, veladuras, corantes, lacas, adesivos, solventes e diluentes para tintas, e em alguns casos como pigmentos como citado anteriormente. No caso de aglutinantes, a utilização de materiais diversos como óleos secativos, ceras, goma arábica, gema ou clara de ovo tem implicação diretamente em diferentes aspectos mecânicos, ópticos e estéticos, conferindo características bastante distintas às pinturas (SOUZA, 1996).

Há aglutinantes também que, conforme o tipo e sua origem, dão nome à classificação de uma técnica por exemplo. É o caso da pintura à têmpera<sup>3</sup>, tipo de pintura que acompanhou a evolução do homem e manteve suas características de elaboração, que de acordo com o aglutinante utilizado pode ser classificada como: têmpera à cola animal (cola de pelica), têmpera à ovo (clara e gema), têmpera à goma (gommas vegetais) e têmpera à caseína (leite); ou mesmo outros tipos de pintura, como as pinturas à óleo (óleo como aglutinante).

<sup>2</sup> Pintura a fresco: técnica de pintura mural com pigmentos dispersos apenas em água (ou em água transparente de cal) e logo aplicados sobre um suporte ainda fresco de cal (guarnecimento), ou estuque com cal, fixando-se os pigmentos por uma camada superficial de carbonatação (AGUIAR; TAVARES; MENDONÇA, 1998, p. 82).

<sup>3</sup> Têmpera é uma pintura que constitui uma emulsão, mistura estável de um líquido aquoso com uma substância oleosa, gordurosa, cerosa ou resinosa (MAYER, 1996, p. 289).

No caso das proteínas, estas são utilizadas de diversas maneiras como materiais constitutivos de pinturas como colas proteicas, servindo não somente como aglutinantes, mas também como fixadores ou até vernizes. Os três tipos principais de colas protéicas são: a cola animal, a caseína e as proteínas de ovos (clara e/ou gema). Estas colas foram extensamente utilizadas desde a antiguidade (SOUZA, 1996).

Assim como os aglutinantes, os vernizes também são responsáveis pela formação de filmes, chamados películas. Vernizes, no entanto, são materiais que são aplicados como finos revestimentos sobre diferentes substratos para conferir proteção, sendo comum a utilização de mais de um tipo de verniz em uma restauração, com a aplicação de camadas alternadas de diferentes materiais, para que se obtenham propriedades melhores (FIGUEIREDO JUNIOR, 2012).

### **2.1.2. A tinta dos séculos XVIII e início do XIX na Amazônia**

No Brasil, especificamente no estado do Pará, identifica-se uma composição e uma técnica empregadas para as tintas antigas diferenciadas da definição das tintas poliméricas empregadas atualmente. As referências do início da colonização portuguesa desde o século XVII indicam a existência de um material, essencialmente mineral - especialmente cal e tabatinga-, por meio dos escritos de viajantes e naturalistas oriundos da Europa que relatam à metrópole a então situação encontrada em terras brasileiras, como as do viajante Daniel Parish Kidder (1839, p. 167), que descreve: “a aparência geral do Pará é mais ou menos a mesma da maioria das cidades brasileiras e caracteriza-se por um conjunto de paredes caiadas e de tetos vermelhos”.

Este panorama descrito por diversos viajantes europeus deixou significativo legado, seja em forma de cartas, relatórios, descrições ou desenhos do que lhes parecia, em terras que, indubitavelmente, já apresentavam uma cultura que lhes era própria, juntamente com uma grande riqueza natural que mais tarde seria explorada como material para as construções.

Em meio à descoberta da região, às primeiras viagens de reconhecimento feitas por navegantes, ao devassamento e ocupação da efetiva área da cidade de Belém, cenário do qual participaram índios, missionários e comerciantes de produtos naturais, imprimiu-se uma história com detalhada descrição do que era avistado. História que se seguiu, em suas várias nuances, permeada pelas relações de transposição de modelos artísticos da Europa para o Brasil, mescladas aos costumes e tradições regionais,

inclusive em termos das práticas de beneficiamento da matéria-prima pela mão-de-obra indígena, em uma ilimitada “troca” de experiências técnicas e tradições.

Os colonizadores irradiaram modelos artísticos e experiências técnicas e padres missionários, muitas vezes responsáveis pelas obras de arquitetura e arte, acabaram por adaptar os modelos europeus já consagrados às condições materiais do lugar, inclusive valorizando as capacidades técnicas e os conhecimentos dos indígenas para, quando conveniente, utilizá-las para as suas próprias finalidades.

Muito é encontrado nos relatos de missionários, acerca da produção indígena de tinta, vernizes e resinas utilizando as árvores, plantas e frutos do Pará, além de outros materiais oriundos da floresta que, por meio do conhecimento do indígena, passaram a ser empregados pelos religiosos nas construções e também na imaginária e retábulos. Para a construção e a ornamentação de suas igrejas, os missionários aproveitaram as técnicas e materiais permitidos pela floresta; além de terem incorporado os indígenas às oficinas, agregando às obras arquitetônicas e artísticas das Missões seus conhecimentos e suas habilidades. Portanto, os índios repassaram as técnicas aos missionários, e, da mesma forma, assimilaram e aplicaram novas técnicas em seus próprios modelos (MARTINS, 2011).

Devido à escassez de materiais importados ou conhecidos, os portugueses aprenderam com os indígenas as mais diversas formas de extrair materiais pictóricos da natureza. O Padre João Daniel, que esteve na Amazônia de 1772 a 1776, deixou uma riquíssima descrição deste período. No último tratado da primeira parte da obra de Daniel, há o relato de 50 diferentes tintas naturais (nem todas utilizadas para construção) da Amazônia. São elencadas e descritas plantas, árvores e frutos que eram utilizados na região para pintar e tingir (primeiramente apenas pelos indígenas – cuias, cerâmicas, cachimbos, panos, chitas, pintura corporal; e depois também pelos europeus – metais, seda, molduras de quadros, pinturas, retábulos), ressaltando-se sua variedade, seus vários préstimos e sua ocorrência na Amazônia:

São muitas as tintas preciosas do Amazonas, que merecem ser contadas por especiais haveres do seu grande tesouro; não sei o nome de todas, nem as espécies de muitas, [...] apontarei aqui as que me lembram, que não são poucas, e só nelas têm os artífices muita cópia [quantidade] para todos e quaisquer debuxos de quanto usa, e tem inventado a arte sem lhes ser necessário sair

do Amazonas a indagá-las por outras regiões, porque nele se acham todas [...] (DANIEL, 2004, p.581).

Em seus relatos, o jesuíta mostra um grande universo de materiais e de modos de extração de cores no último tratado do primeiro volume, “Das tintas mais *especiaes* do Rio Amazonas”, capítulos 1 e 2, descrevendo a maneira de extração de diversas cores, sendo as principais azul, vermelho, amarelo, verde, púrpura e preto.

[...] ali se acham em muita cópia, e diversidade as tintas pretas, muitas espécies de vermelhas; muita abundância de amarelas, roxas, verdes e azuis e todas as mais que usa a Arte com a conveniência de ter também os ingredientes e requisitos necessários para a praxe e uso como são a pedra ume, o cravo, o óleo de copaíba e muitos outros (DANIEL, 2004, p.581).

São inúmeras as passagens que revelam a aplicação de técnicas indígenas na “fabricação” de tintas e vernizes e no uso de materiais da floresta nas obras das Igrejas (relatado por Carvajal, Frei Cristóvão Lisboa, Bettendorff, João Daniel, Alexandre Rodrigues Ferreira e outros) para pintar (MARTINS, 2011). Os tratados dos missionários sobre as plantas e no que se refere às tintas, por exemplo, condensam muitas vezes um saber que os próprios jesuítas criaram e acumularam ao longo dos anos de contato com os indígenas e com a natureza amazônica, sendo os revestimentos por pintura mais comuns as caições, feitas com tintas à cal, com a incorporação de pigmentos naturais no caso de conferir cor.

Os Índios naturais antigamente vinham ao mar às ostras, e tomavam tantas que deixavam serras de cascas [...]. e destas cascas fazem cal [...] a cal é muito alva, boa para guarnecer, e cair, se está à chuva faz preta, e para vedar água em tanques não é tão segura, mas para o mais tão boa quanto a de pedra em estanho (CARDIM, 2001, p.167).

Aqui, como nas demais vilas do interior do Pará, as paredes das casas são de pau-a-pique, barrentas e caiadas de branco e amarelo com tabatinga, tirada da espessa jazida junto do rio; para melhor ligar esse material também amassa-se não somente com água, mas com uma pasta de leite viscoso de sorvina,

árvore da família das apocináceas [...] (MARTIUS; SPIX. Viagem pelo Brasil, vol.3, 1819, p.142).

Há também o relato do casal Agassiz, que esteve na Vila de Maués no Amazonas e deixou uma descrição da arquitetura religiosa daquele período e de sua pintura com materiais locais, ressaltando ainda a utilização da mão de obra indígena nas construções.

[...] O que vimos de mais curioso foi a igreja, situada na entrada do lugarejo e toda construída pelos índios. É um edifício muito grande, podendo contar de quinhentas a seiscentas pessoas, as paredes, de barro, são perfeitamente lisas por dentro e pintadas com tintas que os índios sabem extrair das cascas das raízes e dos frutos de certas plantas, ou duma argila especial [...] (AGASSIZ, 2000, p.298)

Com base, principalmente, em relatos dos navegantes e exploradores que traçaram o perfil do que era encontrado na cidade, são encontrados os principais vegetais e minerais (Tabela 1) utilizados pelos nativos da época na região amazônica, suas principais propriedades para usos na pintura, seja para edificações, seja vestuário ou utensílios comumente utilizados pelos indígenas. Certamente, outras matérias-primas também eram utilizadas, entretanto, as descritas, provavelmente, seriam as mais recorrentes, mais abundantes ou, simplesmente, as mais conhecidas por estes homens.

Tabela 1 - Relação das principais matérias primas vegetais e minerais (encontradas nos relatos de viajantes do século XVIII) utilizadas para a elaboração de pinturas.

<b>MINERAIS</b>			
<b>Nome comum citado</b>	<b>Nome do composto/ Composição</b>	<b>Propriedades para pintura/ uso</b>	<b>Fontes</b>
<i>Curi/ Cori</i>	Argila cuja mineralogia predominante é de óxidos de ferro, especialmente hematita	Barro de tingir	BAENA, 2004, p. 34
		Tinta vermelha	DANIEL, 2004, p.587
<i>Pedra-ume</i>	Alúmen de potássio $KAl(SO_4)_2$ (principal constituinte)	Utilizado como mordente para tintas	DANIEL, 2004, p.594

<i>Tabatinga</i>	Argila caulínica com matéria orgânica	Junto à goma líquida da sorveira serve pra caiar, conferindo maior tenacidade	BAENA, 2004, p. 37
		Tinta branca	DANIEL, 2004, p.591
<i>Tauá</i>	Argila cuja mineralogia predominante é de óxidos de ferro, especialmente goethita e hematita	Gera tinta vermelha e serve para figurar cintas nas paredes internas de casas inferiores e pintar as cimalthas da fachada	BAENA, 2004, p. 38
		Barro para tingir de amarelo	DANIEL, 2004, p.583
<b>VEGETAIS</b>			
<b>Nome comum citado</b>	<b>Nome científico da espécie</b>	<b>Propriedade para pintura/ uso</b>	<b>Fontes</b>
<i>Acaricuara/ Acaricoará</i>	<i>Minuartia guianensis</i>	Tinta azeitonada	BAENA, 2004, p.40/ p.67
<i>Abacate</i>	<i>Persea americana</i>	Tingir e marcar roupa	BAENA, 2004, p.41/ p.67 / PAPAVERO et al., 2002, p. 194
<i>Anil</i>	<i>Indigofera suffruticosa;</i> antiga <i>Indigofera anil</i>	Tinta azul	BAENA, 2004, p.42/ p.67 MEIRA FILHO, 1976, p.194 ( <i>Anil verdadeiro</i> - estampa 10) DANIEL, 2004, p.581/582
<i>Carajuru/ Crajuru</i>	<i>Fridericia chica,</i> antiga <i>Arrabidaea chica</i>	Tinta vermelha	BAENA, 2004, p.67; PAPAVERO et al., p. 73/ 74 N.13; p.195/196; DANIEL, 2004, p.585; MARTIUS e SPIX, 1819, p.218
		Para pintura à tempera e à óleo	MENDONÇA, 2003, p.314/315
<i>Cartelhana</i>		Tinta azul	BAENA, 2004, p.67
<i>Cauassu</i>	<i>Coccoloba latifolia</i>	Tinta escura	BAENA, 2004, p.44
<i>Cipreste</i>	<i>Cupressacea sp.</i>	Tinturaria (roxa)	BAENA, 2004, p.45/ p.67
<i>Caapiranga</i>		Tinta vermelha (vermelho escuro)	BAENA, 2004, p.46/ BAENA, p.67
		Tinta roxa	DANIEL, 2004, p.589
<i>Carrapicho</i>	<i>Desmodium</i>	Tinta vermelha	DANIEL, 2004, p.586

<i>Picão</i>	<i>adscendens</i> DC;		
<i>Cipó</i>	<i>Machaerium</i> sp. provavelmente <i>Machaerium</i> <i>quinatum</i>	Tinta preta	DANIEL, 2004, p.590
<i>Cochinilha</i>	<i>Dactylopius</i> <i>costa</i>	Tinta vermelha	DANIEL, 2004, p.586
<i>Copaíba</i>	<i>Copaifera</i> <i>langsdorffii</i> ou <i>C.</i> <i>Multijuga</i>	Verniz	PAPAVERO et al., 2002, p. 123 N.102; p.224/225
		Óleo mais usado nas tintas; Verniz	DANIEL, 2004, p.592/ 593
<i>Cravo</i>	<i>Dianthus</i> <i>cayophyllus</i>	Cravo fino e cravo grosso: utilizados para firmar as tintas	DANIEL, 2004, p.594
<i>Cumati</i>	<i>Myrcia</i> <i>atramentifera</i>	Verniz (utilizado nas cuias)	PAPAVERO et al., 2002, p. 85; 86 N.27; p.202; p.204/205/206
		Tinta vermelha; natural propende para púrpura, mas toma fixamente a cor preta por meio da evaporação da urina (utilizado nas cuias)	BAENA, 2004, p.45/ p.67
<i>Erva trifólio</i>		Tinta verde	DANIEL, 2004, p.591
<i>Erva Mata-pasto</i>	<i>Senna alata</i>	Tingir panos de verde	DANIEL, 2004, p.591
<i>Fumo</i>	<i>Nicotiana</i> <i>tabacum</i>	Tinta preta; Utilizado também para dourar	DANIEL, 2004, p.594
<i>Guariuba</i>	<i>Clarisia</i> <i>racemosa</i> ; <i>Clarisia nitida</i>	Tinta amarela	BAENA, 2004, p.47/ p.67
<i>Gengibre</i>	<i>Zingiber</i> <i>officinale</i>	Tinta amarela	DANIEL, 2004, p.583/ 591
<i>Goma de caju</i>	<i>Anacardium</i> <i>occidentale</i> ; <i>Anacardium</i> <i>microcarpum</i> ;	Resina	DANIEL, 2004, p.593
<i>Goma arábica</i>	<i>Senegalia</i> sp. antiga <i>Acacia Senegal</i> ; <i>Acacia seyal</i>		
<i>Jenipapo/</i> <i>Genipapeiro</i>	<i>Genipa</i> <i>americana</i>	Tinta preta	DANIEL, 2004, p.590
		Para silvícolas pintarem o corpo; tinta preta	BAENA, 2004, p.47

<i>Jassapocaia</i>		Fixar a cor do anil	BAENA, 2004, p.49
<i>Jutai/ Jotai</i>	<i>Hymenaea courbaril</i>	Tinta	PAPAVERO et al., 2002, p. 125; 126 N.105; p.226
		Verniz	MENDONÇA, 2003, p.315 DANIEL, 2004, p.593
<i>Laca</i>	<i>Cyrtostachys renda</i>	Tinta vermelha	BAENA, 2004, p.67
<i>Macucú</i>	<i>Licania heteromorpha</i>	Tinta preta (tona); verniz	BAENA, 2004, p.53; BAENA, 2004, p.67; MARTIUS e SPIX, 1819, p.187-8
<i>Mangarataia</i>		Tinta amarela	BAENA, 2004, p.67
<i>Mangue</i>	<i>Rhizophora mangle</i>	Tona serve para tingir Tingir de vermelho	BAENA, 2004, p.51/ p.67 PAPAVERO et al., 2002, p. 225/226 DANIEL, 2004, p.587
<i>Maçaranduba</i>	<i>Manilkara sp.</i>	Tingir panos de vermelho (casca cozida)	BATES, 1848, p. 104
<i>Murta</i>	<i>Myrcia sp.</i>	Tinta preta	BAENA, 2004, p.51/ p.67
<i>Mucunau</i>	<i>Mucuna altissima</i>	Tinta roxa	BAENA, 2004, p.51/ p.67
<i>Muruxi</i>	<i>Byrsonima spicata</i>	Tinta vermelha escura (casca)	BAENA, 2004, p.52/ p.67
<i>Muruci</i>		Confere cor parda ao tecido (casca cozida)	BATES, 1848, p. 26
<i>Mamaurana</i>		Tinta vermelha escura	BAENA, 2004, p.52/ p.67
<i>Pacova Catinga</i>	<i>Phenakospermum guianense</i>	Tinta roxa (fruto em cacho)	BAENA, 2004, p.54/ p.67
<i>Pacova Sororoca</i>		Tinta vermelha tirante a roxa	DANIEL, 2004, p.586
<i>Paracauáxi</i>		Tinta preta (queimadas as folhas/ fumo)	BAENA, 2004, p.54
<i>Pacuan/ Pacoã</i>		Tinta amarela	BAENA, 2004, p.54/ p.67; DANIEL, 2004, p.583/ 591
<i>Pariri</i>	<i>Pouterria pariri</i>	Tingir roxo	BAENA, 2004, p.54
<i>Pau-brasil/ Pau-campeche</i>	<i>Caesalpinia echinata</i>	Tinta vermelha	DANIEL, 2004, p.584
<i>Tatajuba</i>	<i>Bagassa guianensis</i>	Amarela	BAENA, 2004, p.67
<i>Tajá Vermelho</i>	<i>Philodendron sp.</i>	Tinta vermelha	DANIEL, 2004, p.584

<i>Violeta</i>	<i>Viola odorata</i>	Tingir (tona); a mesma tona apodrecida dá tinta carmim	BAENA, 2004, p.58
<i>Uacapurana (Acapú-rana)</i>	<i>Campsiandra laurifolia</i>	Tinta (casca)	BAENA, 2004, p.59
<i>Urucu/ Urucum</i>		Tinturaria (dos grãos donde fazem massa); tinta vermelho	BAENA, 2004, p.59/ p.67; DANIEL, 2004, p.585
<i>Uruariua</i>		Vermelho escuro; tinturaria	BAENA, 2004, p.59/ p.67
<i>Xixiiba</i>		Para fixar e perpetuar as tintas	DANIEL, 2004, p.593

As espécies acima mencionadas foram identificadas com o auxílio de parabológicos da Embrapa (unidade Amazônia Oriental) a partir dos nomes comuns referenciados na bibliografia consultada. Todavia, há nomes populares cuja identificação da espécie não foi possível de ser precisada somente com as descrições dos naturalistas, ou por serem nomes em desuso atualmente, ou por não comporem o banco de dados da empresa.

Além dos vegetais e minerais utilizados para conferir cor ou proteção, eram também utilizados outros elementos como mordentes para fixar as tintas, como urina e frutas como limão, cidras, laranjas e limas (DANIEL, 2004, p.594).

Como material fixador de pinturas, referencia-se também a utilização do dito "leite da sorveira" ou "sorva", nomes populares atribuídos ao látex, ou seja, à seiva (fluido leitoso), proveniente de árvores da sorveira (*Couma guianensis* Abl.).

A espécie, cujos frutos também são denominados "sorva", é da família das apocináceas (Apocynaceas) e habita a floresta úmida em terra firme e regiões de litoral ou estuário, ocorrendo principalmente em Belém, Cunani, Almerim e Prainha (LE COINTE, 1934), explicação para as citações de Martius e Spix (1819) e de Daniel (2004) como espécimes da flora amazônica incorporadas nas tintas. As sorveiras são diversas e bastante comuns em toda a região amazônica, especialmente nas terras dos estados do Amazonas, do Pará, do Amapá e de Rondônia, chegando até às Guianas, à Colômbia e ao Peru.

Seu látex, espesso, branco, viscoso e que tem algumas propriedades semelhantes ao látex da borracha, é isolante, sendo bastante resistente ao tempo e à umidade. Quando coagulado e misturado com outras substâncias, por exemplo, é muito empregado na calafetação das embarcações. E, além de seu emprego nas caiações das

paredes das habitações, que já está em desuso, pode ser ainda utilizado industrialmente na produção de gomas e de vernizes (LE COINTE, 1934).

Há uma grande diversidade de produtos vegetais da flora amazônica geradores de tinta e materiais de pintura citados em referências ao período de colonização da região, entretanto, embora em menor número, os materiais de origem mineral, desempenhavam importante papel nas pinturas, especialmente as argilas, presentes em abundância na região, como a dita tabatinga que era utilizada nas caiações.

Isto porque, o clima tropical favorecia uma atividade francamente extrativista, e a grande espessura de solo, comum nestas regiões, era não só um fator preponderante para uma vegetação farta e rica, como também facilitava a retirada do material argiloso para seu beneficiamento, devido à sua abundância. Talvez pelas condições climáticas e pelo adiantado grau de intemperização do solo, o índio brasileiro encontrou dificuldade para a utilização de rochas e minerais em seu estado fresco (não alterados), até mesmo pela pouca facilidade em encontrá-los. São, porém, conhecidos trabalhos indígenas realizados com argilas para a cerâmica e utilização de pigmentos minerais (óxidos de ferros e manganês) para pintura do corpo e de peças cerâmicas (BATISTA FILHO, 1999).

Neste cenário, em 1753, identifica-se também a ilustre figura do arquiteto bolonhês Antonio José Landi (1713-1791), que chega ao Pará, atendendo ao convite do rei de Portugal Dom João V, incumbido inicialmente da função de desenhador da Comissão Demarcadora de Limites entre os territórios espanhóis e lusitanos na América, mas que no estado tem atuação multifacetada, deixando na cidade de Belém inúmeros testemunhos artísticos na arquitetura religiosa do século XVIII, destacando-se, ainda, seu trabalho também como naturalista.

O arquiteto visitou várias regiões amazônicas ainda não desbravadas, onde empreendeu pesquisas no campo da história natural. Neste entremeio, ressalta-se, então, relatos mais, realizados pelo bolonhês, como os documentados no códice de Nelson Papavero (2002), com detalhes da fauna e flora nativas, inclusive de espécimes minerais e vegetais geradoras de tinta, como *Crajiru*.

[...] as folhas, as quais/ largam uma cor [...] A maneira de proceder é esta:/ deixa-se que as folhas estejam maduras,/ e depois de tê-las arrancado da árvore/ deixam-se secar à sombra, [onde] se tor-/nam da cor do lápis vermelho./ depois deixam-se por um dia, ou menos,/ em infusão em água, e fervem-se/ na

mesma, de onde acontece/ que largam sua cor, que é// como uma finíssima terra, depois de levada/ ao fogo, e esfriada, retiram-se as/ folhas, que se lavam muito bem na/ mesma água, depois deixa-se de-/cantar, e essa decantação é a dese-/jada tinta. A qual é de uma cor vivíssi-/ma, e muito mais escura que o carmim, e/ depois desta é certamente a mais/ estimável, e muitas vezes a experimen-/tei, com têmpera e com óleo, e resultou-me/ belíssima. Cuide-se, porém que, antes de/ pô-las em infusão, devem-se lavar/ para que não reste pó, ou terra, na/ decantação (PAPAVERO et al., 2002, p. 73-74)

Assim, a arquitetura colonial brasileira no Pará tem suas expressões históricas e artísticas no barroco jesuítico e na presença do barroco-tardio do arquiteto Antônio Jose Landi. O processo histórico que conformou a colonização do estado sob a catequese das Ordens religiosas também foi permeado pelo aproveitamento da mão de obra indígena na construção e ornamentação de templos religiosos, aliando-se também a uma grande troca cultural entre saberes lusos e amazônicos. Este intercâmbio teve reflexos nas mais diversas áreas do conhecimento, com destaque às técnicas, modos e materiais de construção que foram impressos no patrimônio construído e hoje constituem importante legado a ser preservado como testemunho.

### **2.1.3. A cal e as argilas como materiais de pintura**

Como já visto, em tempos de colonização da região Amazônica e no século XVIII, predominava a cal, com a incorporação de pigmentos terrosos ou corantes naturais e algumas adições, quando em caso de se conferir cor ou alterar/ melhorar propriedades, para as pinturas das edificações.

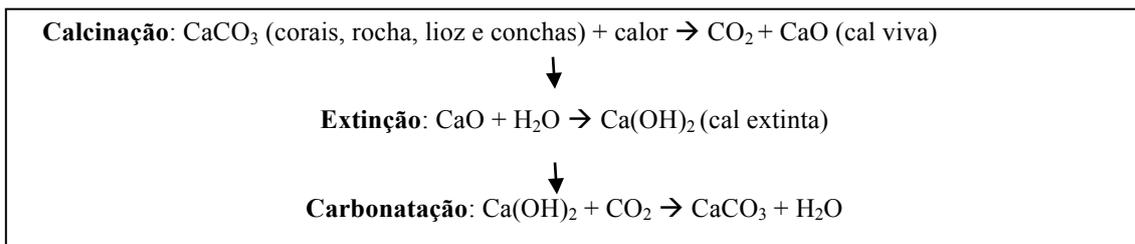
Estas pinturas, cuja base principal é a cal, nomeadas caiação, têm seu processo de formação do filme por carbonatação, reação química da cal hidratada com o ar com perda de água e formação de carbonato de cálcio (KANAN, 1996).

Desde a antiguidade até o presente, o modo de preparo e sua aplicação se mantiveram praticamente inalterados. Primeiramente, a cal virgem era “aferventada” (extinta) com água e, em seguida, adicionada ao coalho de leite. Em casos de pintura em interiores, o coalho de leite era substituído por colas de origem animal. Também era

comum a adição de óleo de linhaça ou de sal de cozinha. A têmpera era outra técnica comum, obtida com clara de ovo, adição que “firmava” a caição, podendo muitas vezes ser constituída por gema de ovo ou colas. Misturava-se também com a cal, a cola de bananeira e passava-se na peneira. Usava-se também o leite e o sal, substituindo a cola e o óleo (UEMOTO, 1991).

Basicamente, a cal é obtida pela calcinação de rochas carbonatadas, calcários e dolomitos, obtendo-se a “cal viva” (cal virgem). O carbonato de cálcio e o carbonato de cálcio e magnésio, principais componentes da rocha, transformam-se em óxido de cálcio e óxido de magnésio, principais componentes da cal virgem. Esta cal, com a exposição ao tempo, transforma-se novamente em carbonato de cálcio, que é mineralogicamente igual ao da rocha de origem. Esta reação ocorre em duas etapas, primeiro a cal virgem em contato com a água transforma-se em cal hidratada ou extinta, e, posteriormente, em contato com o anidrido carbônico transforma-se em carbonato de cálcio (Figura 4).

Figura 4 - Processo de obtenção da cal (adaptado de OLIVEIRA, 2011, p. 35).



A caição forma um filme poroso que permite a “respiração” da parede, evitando assim que qualquer umidade presente na edificação fique retida internamente. Assim, as tintas à base de cal são adequadas para uso em superfícies porosas tais como pedras de calcário, rebocos de cal, taipas de mão e pilão, adobes e outros, já que constitui filme formado de várias camadas muito finas que ajuda a consolidar as paredes.

Segundo Kanan (1996), a cal apresenta duas excelentes propriedades que favorecem seu uso em edificações históricas: é um material capaz de acompanhar mais facilmente os movimentos causados pelas acomodações e diferenças de temperatura com também facilidade de remoção; e é poroso, permitindo a evaporação da umidade ascendente e de penetração pela parede, além de funcionar como filtro químico.

A pintura à cal, quando fresca, é translúcida, por isso não possui grande poder de cobertura a úmido, somente depois de seca (UEMOTO, 1991). Portanto, para uma mesma cal, podem-se obter diversas tonalidades em pinturas executadas em diferentes dias, de acordo com o número de demãos e seu tempo de cura/ carbonatação.

Como pigmento branco, a cal hidratada cálcica, magnesiana ou dolomítica tem excelente poder de cobertura como componente de diferentes tipos de tintas. Essa virtude é atribuída a diversas características: cor extremamente branca, opacidade de seus elementos e o adensamento provocado pela recarbonatação de seus hidróxidos (GUIMARÃES, 1997).

A composição das tintas com cal hidratada varia, principalmente em função da qualidade que se deseja para o revestimento. As mais simples são emulsões compostas de misturas de cal hidratada e água, geralmente na proporção de 1:1, com ou sem aditivo de um óleo secativo extensor, como o de linhaça. Um pouco mais elaboradas são as tintas obtidas com suspensões de cal hidratada em águas salinas, geralmente misturas de cal hidratada e cloreto de sódio, utilizado para aumentar a solubilidade do  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , e, conseqüentemente, a carga do agente da pintura por unidade de volume de tinta.

Segundo Guimarães (1997), as adições mais frequentes são: caseína, alúmen, cloreto de sódio, cloreto de cálcio, óleo de linhaça, colas, leite desnatado ou fermentado, bentonita, fosfato trissódico, sabão em pó, gesso, gesso crê (gesso artificialmente preparado, cuja especial resistência se deve ao carbonato de cálcio presente em sua composição, usado no preparo de superfícies por ter uma secagem mais lenta), subprodutos de ovos, corantes e outros. Estes aditivos exercem diferentes influências no desempenho da película de pintura e nas propriedades na nata de cal (Tabela 2).

Tabela 2 - Propriedades dos aditivos para tintas à base de cal (adaptado de UEMOTO apud GUIMARÃES, 1997, p. 109)

Adições	Propriedades
Clara de ovo, leite desnatado, leite fermentado, goma arábica, cola de origem animal, cola branca (PVAc), amido de milho (maisena), gelatina	Agentes formadores de filme. Substâncias com propriedades aglutinantes que permitem a formação de filme
Óleos de soja, de milho, de amendoim, de mamona, de tungue e de linhaça	Agentes formadores de filme. Substâncias formadoras de filme, com polimerização por oxidação ao ar
Sal de cozinha, cloreto de cálcio, alúmen, fixadores de cal	Agentes secantes ou fixadores. Geralmente são minerais que aceleram a carbonatação da cal
Sabão em pó, produtos à base de derivados de celulose, bentonita	Agentes dispersores, espessantes ou retentores de água. Substâncias que afetam as propriedades reológicas do leite de cal, facilitando sua aplicação. Antisedimentares e têm capacidade de manter o leite de cal em forma de suspensão homogênea
Formaldeído, ácido bórico, sulfato de amônio, compostos organo-estanosos	Agentes preservativos, bactericidas, que ajudam a preservação das adições do tipo caseína ou produtos à base de derivados de celulose
Gesso, gesso crê, barita, caulim	Agentes niveladores, com poder de enchimento. Nivelam e corrigem imperfeições na superfície

Embora tradicionalmente tenha sido comum a adição de ingredientes às misturas de cal, alguns aditivos podem modificar o mecanismo de endurecimento, prejudicando o processo natural de carbonatação, a resistência e a porosidade da cal, resultando em um tipo de pintura inapropriada para intervenções de conservação e restauração.

A incorporação de cloreto de sódio (possui propriedades higroscópicas, absorvendo a umidade do ar), por exemplo, é muito discutível. Introduzir sal para diminuir a tensão superficial da tinta e fazer com que a água penetre melhor nos poros da superfície pode provocar patologias como a eflorescência, ou então a criptoflorescência salina (abordadas no item 5.2 deste trabalho).

É importante ressaltar que existem referências do uso de aditivos em Vitruvius (2007) e em muitas receitas antigas, mas sempre com finalidades específicas, não na escala e no sentido de alvenarias e revestimentos indestrutíveis, como diz a tradição popular, visto que os óleos por exemplo reduzem a capacidade de resistência mecânica das argamassas e revestimentos (OLIVERIA, 2004).

A caiação, uma vez que pintura composta de cal hidratada (hidróxido de cálcio ou hidróxido de cálcio misturado com hidróxido de magnésio) diluída em água, com possíveis adições (tradicionalmente, óleo de linhaça, a caseína, a gordura animal e outros), tem sua coloração, quando existente, dada por pigmentos. Estes pigmentos, mais recorrentes nos escritos remanescentes a respeito das pinturas antigas, dizem respeito a pigmentos minerais, especialmente os terrosos, referenciados como provenientes da tabatinga.

Antigamente foi generalizado o seu emprego na zona rural. As pinturas mais requintadas, adicionava-se a calda da tabatinga certos fixadores como o leite da sorveira, o leite de vaca, certas soluções de pedra-ume, etc.” (CORONA, E.; LEMOS, C. A. C., 1972. p. 435)

Este pigmento mineral é listado nos *Catálogos dos productos naturaes e industriaes remetidos das provincias do Imperio do Brasil* que figuraram na Exposição Nacional inaugurada na corte do Rio de Janeiro no dia 2 de dezembro de 1861.

Argila das que Dupenoy chama *ocreuses*, conhecida no Pará por tabatinga ou cury, acha-se em muitos pontos diversos da província, contém o oxido de ferro rubro, he empregada em

reboques de casas dando diferentes côres mais ou menos vermelhas.

O termo tabatinga é originário do Tupi, “tona-tinga”, que quer dizer barro branco. Atualmente, a palavra designa qualquer barro argiloso com certa porção de matéria orgânica, untoso ao tato, não sendo necessariamente branco (CORONA, E.; LEMOS, C. A. C., 1972). Da língua Tupi são conhecidos também os termos que designam argilas: *tauá* (argila amarela) e *tapitanga* (argila vermelha) (SAMPAIO, T., in ABREU, S.F., 1973), que têm também suas diferenciações na literatura.

Na Aldeia de Camutá (ou Cametá) localizada no Rio Tocantins, o jesuíta luxemburguês João Felipe Bettendorff (1990) descreve a tabatinga:

[...] um barro branco que os naturaes chamam de tabatinga, o qual posto de molho e passado por um panno, e depois bem cozido serve de tinta primeira aos estatuários e aos pintores, em logar de gesso do Reino; mas esta tabatinga da qual as ribanceiras estão cheias, não é cousa de que se faça caso, e só se usa della para se cair (BETTENDORFF, 1990, p. 28).

Daniel (2004, p. 583), enquadrando também o *tauá* como um topônimo indígena que significa “barro amarelo”, afirma que este seria tão fino, que “serve para tingir de amarelo, como qualquer outra tinta amarela das mais excelentes. [...] Tem singulares predicados este barro, que o fazem digno de ser contado entre os principais gêneros do rio Amazonas”, ressaltando, ainda, suas propriedades:

1ª propriedade é que por si só, sem mais outro beneficio do que óleo, ou resina, serve na pintura para o amarelo menos fino; e para as tintas mais finas serve o mesmo tauá desfeito na água onde larga a sua bela tintura em um mui sutil, e fino polme: e para este se separar do mais barro se deixa aquietar a água, e assentar o barro no fundo da vasilha; depois se vai baldeando a água sutilmente em outro vaso, onde depois de algum espaço se torna a baldear fora, ou em terceiro vaso de água, e do polme que nelas fica se faz um amarelo tão fino, como o mais fino jalde, e para se constipar se põe a dessecar ao sol: e se usa nas mais primorosas pinturas, como jalde, ou como qualquer outra tinta das mais finas. Mais admirável é outra propriedade para

também pintar de vermelho. Há muitos outros arbustos[,] cipós, e ervas que também tingem [muito bem de] amarelo, mas, porque nas já ditas tem não só excelentes, e finas, mas também muita abundância, bastam estas para darem bem que fazer a todos os pintores. [...] a sua mui admirável propriedade, que parece milagrosa, de se fazer vermelho, e dar a mesma cor vermelha ao que se quer pintar com ela. O que se faz desta sorte. Já dissemos que ele em si é amarelo, mas para se fazer vermelho o põem sobre brasas em algum texto, e em pouco tempo, perdendo a sua cor natural amarela, com admirável metamorfose se faz vermelho, e assim como quando [amarelo] é finíssimo, e muito vivo jalde, assim feito vermelho é muito vivo, e finíssimo vermelhão, de sorte que seria em tudo, o que serve o zarcão, e vermelhão. Ordinariamente os que sabem a propriedade do tauá (que são poucos) para o fazer vermelho só usam do seu polme depois de bem separado da água, e seco; então o moem em pó sutilíssimo, e põem em cacos sobre as brasas etc. (DANIEL, 2004, p.584).

Para a extração do pigmento amarelo, a argila dita *tauá* deveria, portanto, ser misturada a água e fervida, esperando-se decantar. Em seguida, transferia-se a água para outra vasilha, esperando-se decantar novamente, quando as partículas mais finas deveriam ser retiradas do fundo da segunda vasilha e secas ao sol, produzindo um pó amarelo. Este mesmo pó, quando levado ao fogo, torna-se vermelho.

Já a *tapitanga*, atribui-se como sendo a dita por Daniel (2004) como o *cori*, argila vermelha, da “espécie do tauá supra” (p. 587) de préstimos também para tinta.

[...] há muitos barros vermelhos, mas este é finíssimo a respeito dos mais, e por isso muito estimado nas pinturas para as tintas vermelhas, assim como o tauá nas amarelas; e por isso é a tinta mais ordinária nas perspectivas menos finas como janelas, portas, gelosias, grades, e outras obras mais grossas. Não sei se também com a mestria do tauá mudarão como ela as cores, o que parece mui provável, por se parecerem com ela na fineza. Nem obsta o ser barro, porque também o tauá é barro, e por mais

fino, que seja, aplicado só por si, e como é de sua natureza, nunca é para as pinturas de maior emprego; mas depois de beneficiado se faz excelente jalde, e no fogo um belo vermelhão; o mesmo poderá suceder ao cori beneficiado com a mesma indústria. Há deste barro a mesma abundância que dissemos do tauá (DANIEL, 2004, p.587)

A respeito da tabatinga, Daniel (2004, p. 591) esclarece sua diferença com relação aos outros “barros mui finos e preciosos” que ocorrem no Amazonas. Assim como amarelos e vermelhos, há também esta tabatinga, branca, e de mesma fineza, também utilizada para as tintas.

É barro tão fino, alvo, e precioso como o branco alvaiade; e por ser tal como ele, caíam as suas as suas casas, e tem vários outros préstimos; o principal é o servir para as pinturas, em que tem muito gasto, e para as quais é ótimo, assim como os barros *tauá* e cori supra (DANIEL, 2004, p.592)

Embora se tenha diferenciações quanto às nomenclaturas, derivadas de termos indígenas, que denominam as argilas ou solos argilosos no Brasil, especialmente quanto às suas diversas cores, tabatinga é utilizado hoje em dia para designar as argilas de uma forma geral, independentemente de sua tonalidade.

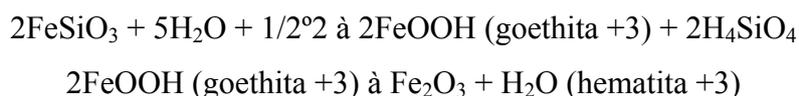
O termo "argila" se refere a um material de ocorrência natural, composto principalmente de minerais de granulometria fina, que é geralmente plástico em teores de água adequados e endurece quando seco ou queimado. Apesar de as argilas geralmente conterem filossilicatos e serem principalmente inorgânicos, elas podem conter outros minerais como quartzo e fases associadas em argila que podem incluir materiais que não conferem plasticidade (capacidade do material de ser moldado em diversas formas) e endurecem quando secas ou queimadas, e matéria orgânica (GUGGENHEIM; MARTIN, 1995).

Os minerais finos com baixa cristalinidade, com estrutura aberta, podem conferir plasticidade à argila, sendo considerados argilominerais. As propriedades de plasticidade não precisam de quantificação para aplicar o termo "argila" a um material. O aspecto da granulometria não pode ser levado estritamente em consideração, porque um tamanho específico de partícula não é uma propriedade que é universalmente aceita

por todas as disciplinas e também não está na definição de minerais. Por exemplo, a maioria dos geólogos e cientistas do solo utiliza como valor de referência para o tamanho das partículas menor que 2  $\mu\text{m}$ , sedimentologistas utilizam 4  $\mu\text{m}$ , e os químicos usam 1  $\mu\text{m}$  para o tamanho da partícula de argila. Sedimentologistas usam o termo "argila" também para designar apenas o tamanho de grão. É mais preciso, no entanto, para se obter as dimensões reais das partículas, por exemplo, partículas menores que 4  $\mu\text{m}$ . A definição de argila, portanto, independe de sua granulometria, e sim de sua plasticidade e endurecimento em temperatura elevada (GUGGENHEIM; MARTIN, 1995).

As argilas (argilominerais), pertencendo à classe dos filossilicatos, são essencialmente silicatos hidratados de alumínio, de composições diversas podendo conter teores de ferro, cálcio, magnésio e potássio. Estas são os principais constituintes dos solos e se formam pela decomposição direta (em condições superficiais) de silicatos primários (olivinas, piroxênios, anfibólicos, micas, feldspatos, etc.), formadores das principais rochas ígneas, metamórficas e sedimentares (BATISTA FILHO, 1999).

De acordo com Teixeira et al. (2009, p.219), alguns elementos podem estar presentes nos minerais em mais de um estado de oxidação, como, por exemplo, o ferro, que se encontra nos minerais ferromagnesianos primários, como biotita, anfibólio, piroxênio e olivina, principalmente sob forma de  $\text{Fe}^{2+}$ , liberado em solução, oxida-se e precipita como um novo composto férrico. Normalmente, esse novo composto é a goethita. A goethita pode transformar-se em hematita por desidratação:



Além de goethita e hematita, pode haver formação de compostos férricos não cristalizados, relativamente abundantes nas alteritas e solos. Os solos e outros materiais naturais da superfície apresentam cores que variam em tons de vermelho, amarelo, laranja, roxo e cinza, geralmente podendo também apresentar pretos ou em tons esverdeados, dependendo da composição mineral e conteúdo da matéria orgânica. Os pigmentos desses materiais têm sido usados desde os tempos pré-históricos, como atestam as pinturas rupestres em diversas regiões do mundo, documentando diferentes épocas da evolução humana. Hoje, ainda, os solos são utilizados em várias formas de arte, na utilização dos solos como pigmento (TEIXEIRA et al., 2009, p.211).

As argilas, enquanto sedimentos quaternários, de cor cinza e variações, são encontradas principalmente nas planícies de inundação (várzeas) e lagos, compostas por

argilominerais como caulinita, esmectita e ilita, além de feldspato e também quartzo e matéria orgânica (COSTA, 1996), tendo, portanto, grande ocorrência nos solos Amazônicos, do estado do Pará (Tabela 3).

Tabela 3 - Ocorrência das argilas no estado do Pará em 1981.

BEM MINERAL	DEPÓSITO	RESERVA (t) MEDIDAS	TITULAR
ARGILA	Ananindeua, Benevides, Inhangapi, Barcarena, São Domingos do Capim	147,8 milhões	INCA, AZPA, HILEIA/ CIALPA

Fonte: Adaptado de COSTA (1996, p. 166).

A abundância das argilas na Amazônia é ressaltada também por Daniel (2004, p.584), quando afirma que “Há ribanceiras deste barro tão grandes, que podem carregar inteiras frotas, sem medo de se acabar”.

Nas regiões tropicais úmidas, como é o caso da maior parte do território brasileiro, o mecanismo dominante na alteração das rochas é a hidrólise, que atua em seus graus de maior intensidade (alitização ou monossilitização). Nestes processos, o íon  $Fe^{3+}$  não entra na estrutura dos argilominerais formados, que são do tipo 1:1 (caulinita). Apenas em argilominerais 2:1, como certas variedades de esmectita, o  $Fe^{3+}$  pode ser encontrado, substituindo parcialmente  $Al^{3+}$  na estrutura cristalina do mineral. Mais raramente, em quantidade muito pequena, pode substituir  $Al^{3+}$  na caulinita. Assim, de um modo geral, no domínio da hidrólise total ou hidrólise parcial que leva a monossilitização, o ferro é individualizado sob a forma de óxidos e óxi-hidróxidos, hematita e goethita, principalmente, o que confere às coberturas intempéricas tons de castanho, roxo, vermelho, laranja e amarelo, tão comuns nos solos das zonas tropicais (TEIXEIRA et al., 2009, p.218).

Pode ocorrer, no caso de uma hidrólise total, quando 100% da sílica e do potássio são eliminados, a reação em um silicato com ferro, um piroxênio por exemplo, que terá como resíduo formado um óxi-hidróxido de ferro, como a goethita (TEIXEIRA et al., 2009, p.217).

É destas argilas, muito abundantes na região, que se obtém os pigmentos minerais, ditos por Kanan (1996) como os que produzem boas cores para as pinturas à base de cal: os pigmentos amarelo ocre, vermelho ocre, terra de siena amarronzado, terra de sombra natural e queimada, terra verde, e outros pigmentos terrosos.

São de grande permanência para todas as técnicas, as cores minerais artificiais fabricadas com elevada temperatura. Os sucedâneos artificiais das terras vermelhas e

amarelas são mais brilhantes e tornam-se superiores aos produtos naturais se forem bem empregados (RESCALA, 1984).

Sobre as tintas de pigmento amarelo ocre, Mascarenhas (1919, p.107) no seu Manual do fabricante Tintas, vernizes e óleos, afirma que são obtidas de argilas de granulometria mais ou menos fina, coloridas de pardo, amarelo, vermelho e amarelo-avermelhado, que pela calcinação tornam-se vermelhas ou pardas, afirmando que sua cor se deve aos óxidos de ferro e aos diversos graus de oxidação.

Neste sentido, segundo Mascarenhas (1919, p.103), os amarelos ocres, “occa amarella”, seriam resultado da combinação da alumina com o óxido de ferro hidratado, de cor amarela terrosa, com a seguinte composição:

Argila.....	69,5
Peróxido de ferro.....	25,5
Água .....	7,0
	100,0

Tem-se, então, o que provavelmente corresponderia ao referenciado por Daniel (2004) como o *tauá*, uma argila aluvional amarela de peróxido de ferro.

Já os vermelhos ocres, “occa vermelha” (p.104), seriam obtidos quando se expõe os amarelos ocre à ação de altas temperaturas. Mascarenhas (1919) ainda descreve o procedimento:

[...] reduz-se a occa amarela a pequenos pedaços e aquece-se em uma chapa de metal colocada sobre o fogo e quando a matéria tenha adquirido a gradação desejada resfria-se bruscamente lançando-se-lhe água. Lava-se diversas vezes com água e recolhe-se finalmente o precipitado. As occas taes como se encontram na natureza em bancos de 1 a 2 metros de espessura, não são assim entregues ao commercio; fazem-se secar ao sol, pulverizam-se mais ou menos fina, conforme a qualidade que se quer obter. Querendo-se occas mais finas ainda, passam-se no moinho e depois dissolvem-se em grandes tinas e por meio do processo chamado levigação recolhem-se as mais finas que ficam por mais tempo em suspensão e secca-se quando se quer vendel-a em pó (MASCARENHAS, 1919, p. 104)

Mascarenhas (1919) também fala de um outro ocre, “occa de ru”, que seria um hidrato de sesquióxido de ferro misturado à sílica, sendo de cor amarela-pardacenta em massas terrosas e pulverulentas, e que, quando empregado com cola, torna-se mais carregado, e com o óleo proporciona uma cor semelhante à do chocolate. Com dez ou doze vezes seu peso, sua tinta gerada fornece um tom semelhante ao da madeira do carvalho.

Esses sesquióxidos de ferro, como elucidado a respeito da goethita ( $\text{FeOOH}$ ) e da hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), são frequentes de minerais de ferro férrico ( $\text{Fe}^{3+}$ ) encontrados em solos tropicais e tornam-se diferenciados por suas feições espectrais, principalmente nos comprimentos de onda do visível e do infravermelho. De acordo Sherman e Waite apud Baptista e Meneses (2009), as principais transições eletrônicas da hematita e goethita na faixa do visível e do infravermelho são do tipo campo cristalino e responsáveis pelas cores desses minerais.

Já Rescala (1984) enquadra como “oca amarela” a terra cuja cor é devido ao óxido de ferro e que ao ser aquecida se torna avermelhada, persistindo, negra ou carbonizada, e como “oca vermelho”, pigmentos heterogêneos em forma e tamanho, em geral opacos e densos, de óxido de ferro com sílica e argilas, sendo solúvel apenas em ácidos concentrados quentes, afirmando que o calor escurece as cores claras. A cor teria relação, então, com sua hidratação e subdivisão, confundindo-se tons naturais com artificiais.

Em *Pintura Simples, a Decoração na Construção Civil*, compilação de apoio à formação artística e profissional do século XIX de Liberato Telles da Silva, há exemplos dos padrões das tintas e até dos pigmentos utilizados. Sobre as cores geradas pela incorporação dos ocres nas pinturas, Silva (1898, p. 6) afirma que o ocre puro produz um amarelo mais intenso, o “amarelo carregado”; um amarelo mais claro quando misturado com alvaiade de zinco; amarelo também mais claro, mas mais brilhante, com a mistura do “amarello de Marthe” com alvaiade de chumbo; e tons ainda mais brilhantes misturando amarelo de cromo com alvaiade de chumbo.

Tal situação ocorre porque, o alvaiade<sup>4</sup> enquanto pigmento branco (Branco de chumbo), tornaria a mistura mais clara, e também porque, de uma maneira geral, a

---

<sup>4</sup> Carbonato básico de chumbo, sintético inorgânico muito tóxico conhecido como alvaiade: pigmento (Branco de chumbo) antigo usado amplamente até a metade do século XIX (ALMEIDA, 2009, p. 152). De todas as cores, o alvaiade é o que dá melhor resultado, como facilidade de trabalho, qualidade de cobrir e solidez. Este, é a cor-mãe da pintura industrial, sendo empregado desde a antiguidade. Já alvaiade de zinco (óxido de zinco) é o “velho rival” do alvaiade propriamente dito; é um pigmento (Branco de

quantidade de pigmento (no caso da utilização do ocre puro por exemplo) determinaria a intensidade dos tons.

Em seu Tratado De *Architectura*, o arquiteto romano que viveu no século I a.C., Vitruvius (2007, p.365) enquadra, dentre “as cores que nascem por si na natureza e eu se escavam no solo” (pigmentos naturais), o pigmento que os gregos denominavam “ochra” e que enquadra, no latim, como “sil”, ou “sile”, como um pigmento amarelo cuja base é o hidróxido de ferro, mas em cuja composição entram também o silício, o alumínio, o magnésio e o cálcio (POLLIO, 2007).

Entretanto, segundo as indicações vitruvianas, trata-se provavelmente do ocre ou amarelo queimado. Acredita-se que este pigmento mineral seja o alvaiade nativo ou mesmo um óxido de ferro misturado a materiais terrosos (OLIVEIRA, 1971).

A maior parte das terras têm cores que vão do amarelo ao vermelho, passando pelo castanho, e, sob o nome de ocre, têm sido utilizadas na pintura desde as mais antigas pinturas pré-históricas, sendo os pigmentos mais abundantes. Estes pigmentos correspondem essencialmente a materiais de natureza argilosa cuja cor é devido a alguns minerais de ferro, nomeadamente a goethita ( $\text{FeO}(\text{OH})$ , o principal constituinte do ocre amarelo) e a hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , o responsável pela cor do ocre vermelho). A cor do ocre castanho geralmente é devido a uma mistura de goethita com hematita, em que aquela é predominante, salvo na terra de Úmbria, ou terra de sombra, que também contém dióxido de manganês ( $\text{MnO}_2$ ) (CRUZ, 2007).

À semelhança da terra verde, estes pigmentos são quimicamente muito estáveis e podem ser usados em qualquer técnica de pintura, quer na sua forma natural quer na sua forma calcinada (a que, em princípio, corresponde uma cor mais avermelhada devido à transformação da goethita em hematita em consequência do aquecimento). Os ocre têm sido abundantemente empregues nas pinturas de todas as épocas (CRUZ, 2007).

### **2.1.3. A evolução tecnológica das tintas**

Os arqueólogos têm descoberto desenhos em cavernas e gravuras sobre rochas que datam de antes da última Era Glacial. Os primeiros relatos do uso de tintas remontam a períodos anteriores há 30.000 anos, geralmente associadas a pinturas em paredes rochosas realizadas por sociedades nômades primitivas, as quais são chamadas de pinturas rupestres (PESSIS apud MELLO; SUAREZ, 2012), quando a técnica de

---

zinco) branco flocoso pouco secativo, que cobre menos que o alvaiade, tendo sobre ele a vantagem da inocuidade. (FLEURY, 1903, p. 18-20).

pintura empregada era simples, as cores preparadas com os próprios dedos e algumas vezes prensadas entre pedras (FAZENDA, 2003). Tem-se antigo, portanto, o início da utilização de tintas e corantes naturais, para os mais variados usos.

Para muitos estudiosos, os homínídeos da Pré-história já utilizavam a cal produzida pelo fogo em contato com as paredes dos borralhos, construídas com calcários de faces planas, para ornar pinturas e decorações. Pode ser que o homem primitivo também tenha tido sua atenção despertada pelo “pó branco” que formava uma pasta apropriada para fazer sinais gráficos e ornamentais (GUIMARÃES, 1997).

É difícil de precisar com exatidão a formulação das tintas utilizadas. Acredita-se que os nossos antepassados usassem como pigmentos partículas inorgânicas minerais finamente moídas. Por exemplo, para a coloração vermelha era usada a hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), para a coloração amarelo a goethita [ $\text{FeO}(\text{OH})$ ], para a coloração branca a caulinita [ $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ] e para a coloração preta a pirolusita ( $\text{MnO}_2$ ). Para conseguir cores intermediárias, muitas vezes eram usadas misturas desses minerais, como a hematita e o caulim para atingir a cor cinza. Foram também encontradas pinturas que utilizavam pigmentos orgânicos para a coloração preta, tais como carvão vegetal ou mineral (MELLO; SUAREZ, 2012).

Somente após o estabelecimento de centros urbanos e o desenvolvimento das culturas antigas foi que as tintas sofreram novas modificações. Dentre as civilizações da antiguidade que mais contribuíram para o desenvolvimento das tintas pode-se destacar a cultura Egípcia e a Chinesa, as quais desenvolveram de forma independente técnicas bastante similares, quando as tintas foram amplamente utilizadas para a realização de pinturas decorativas em templos, palácios ou tumbas (MELLO; SUAREZ, 2012).

Estes povos foram os primeiros a descobrir que os minerais podem mudar sua coloração ao serem calcinados, desenvolvendo assim os primeiros pigmentos sintéticos. Por exemplo, um dos pigmentos encontrados foi a hematita para o vermelho, uma mistura de hematita e calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) para a cor rosa. Ambos os povos utilizavam como veículo a goma arábica ou a gema ou a clara de ovo. A goma arábica é uma resina obtida de árvores das espécies das acácias. É uma mistura de polissacarídeos (polímero da sacarose com outros açúcares) e glicoproteínas. A clara do ovo é constituída praticamente por água e proteínas conhecidas como albuminas, enquanto que a gema de ovo é constituída por proteínas (15 %), gorduras (35 %), água e diversos nutrientes em pequenas quantidades (MELLO; SUAREZ, 2012).

Sabe-se da existência do uso da cal como pintura desde o tempo dos egípcios. Estes, já decoravam suas paredes com têmpera, uma tinta constituída por cal e cola. Os antigos hebreus aplicavam na decoração interior de suas casas misturas de coalho de leite com cal, recém-calcinada no local, obtendo-se uma mistura contendo caseinato de cálcio (UEMOTO, 1991). Durante muitos séculos as formulações das tintas eram guardadas e transferidas através de gerações, como uma arte. Preparadas em pequenas porções, por métodos de moagem e mistura rudimentares, eram caras e disponíveis somente para alguns segmentos da sociedade (UEMOTO apud GUIMARÃES, 1997).

Ao longo da história da humanidade, diferentes constituintes foram usados para a produção de tintas, acompanhando o desenvolvimento cultural, científico e tecnológico da sociedade que as empregava. Do uso de materiais disponíveis na natureza até sofisticados polímeros oriundos da petroquímica, diversas formulações foram utilizadas para a preparação de tintas (HOFMANN apud MELLO; SUAREZ, 2012).

Historicamente, até a introdução de resinas sintéticas, como as resinas acrílicas, a maioria dos materiais orgânicos utilizados nas pinturas era de materiais naturais, extraídos de diversas fontes, tais como plantas, insetos, animais e mesmo materiais orgânicos fósseis como âmbar, betume, etc. Os materiais orgânicos foram e ainda são principalmente utilizados como aglutinantes, vernizes, veladuras, corantes (gamboge, garança), lacas, adesivos, solventes e diluentes para tintas, e em alguns casos como pigmentos (índigo). Quando aglutinantes, a utilização de materiais como óleos secativos, ceras, goma arábica, gema ou clara de ovo implicava diretamente em diferentes aspectos mecânicos, óticos e estéticos da obra, utilizando-se segundo suas expectativas para conferir as características e possibilidades na produção das obras com estes materiais (SOUZA, 1996).

Em um panorama geral, as características e o uso dos materiais de pintura passaram por uma evolução tanto em termos de suas matizes de cores, da monocromia à policromia, quanto com relação à composição e ao refinamento das técnicas empregadas, desde a arte pré-histórica até seu desenvolvimento e maior complexidade no século XXI, tendo como fundamental processo fomentador de sua transformação a Revolução Industrial ocorrida na Inglaterra, com estabelecimento das primeiras fábricas de verniz em 1790 e sua difusão pelo restante da Europa e posteriormente aos outros continentes.

Até o século XIX um número pequeno de pigmentos artificiais era conhecido, a maioria dos pigmentos disponíveis eram de origem natural, e eram, principalmente, pigmentos inorgânicos, como as argilas nativas (que dependendo da presença de óxidos de ferro do amarelo mais pálido ao marrom ou até negro), por exemplo o vermelho ocre, o amarelo ocre e os silicatos de ferro, alumínio e magnésio e potássio, por exemplo a terra verde (KANAN, 1996).

Talvez se possa destacar o uso dos pigmentos minerais, especialmente dos ocres na pintura mural romana e medieval, e sobretudo na pintura de cavalete dos séculos XVII e XVIII. Nesta, além da cor predominante de muitas obras se dever aos ocres, especialmente ao ocre castanho, o seu uso não se limita às camadas de tinta visíveis à superfície, mas começa na camada de preparação aplicada sobre o suporte. O recurso a preparações coradas é uma das características da pintura dos séculos XVII e XVIII – por oposição às preparações de cor branca preferencialmente usadas quer antes quer depois – e os ocres amarelos, castanhos ou vermelhos geralmente são os seus constituintes principais (CRUZ, 2007).

Minérios de pedras preciosas também eram fontes de pigmentos inorgânicos, por exemplo o lápis-lázuli. Por volta do século XIX, com a Revolução Industrial e o surgimento de novos materiais, quando começaram a se tornar populares na construção civil, uma variedade bem maior de pigmentos e tintas e vernizes em geral já estavam disponíveis. Também no início do XIX, os polímeros sintéticos começaram a ser produzidos, mas só a partir da vulcanização da borracha começam a ser aplicados.

No século XX houve grande avanço científico e tecnológico nesta área, graças ao conhecimento de novos pigmentos, óleos secativos, resinas celulósicas e sintéticas e de grande variedade de agentes modificadores. Posteriormente, as tintas à base de caseína foram modificadas com emulsões alquídicas, para ganhar mais resistência à água e durabilidade. Estes produtos levaram, em 1949, ao desenvolvimento das tintas látex, que até hoje dominam o mercado (UEMOTO apud GUIMARÃES, 1997).

É de 1920 o primeiro relato do uso de acrílicos como aglutinantes por muralistas mexicanos para pintar ambientes externos (KANAN, 1996). Os aglutinantes, até o início do século XX, eram óleos, colas, resinas naturais, gomas, bálsamos e somente polímeros naturais, e, a partir do século XX, adotou-se amplamente o uso de PVA e a aplicação de adesivos, assim como a utilização de vernizes.

Os tipos de pintura mais usuais no final do século XIX e início do XX foram: caiação, têmpera (à base de cola), à óleo (geralmente contendo óleo de linhaça,

alvaiade, óxido de zinco e secante), vernizes (com substâncias resinosas e gomas vegetais (de pigmentos penetrando o reboco). Progressivamente, estes tipos de pinturas foram cedendo lugar às tintas com base nos derivados do petróleo (PVA) e as tintas à base de cal (da simples caiacção às mais elaboradas) foram talvez as mais olvidadas por força do marketing agressivo das indústrias de tintas baseadas em derivados de petróleo, que oferecem mais facilidade na aplicação, maior poder de cobertura e relativa durabilidade (GUIMARÃES, 1997).

A cal foi o principal aglutinante utilizado no passado e na maioria das argamassas, rebocos simples e decorativos como estuques e escaiolas, além de pinturas como afrescos e caiacções (KANAN, 1996). De um modo geral, as pinturas, que eram tradicionalmente utilizadas nas construções à base de cal hidratada diluída em água, com colorações que se davam por pigmentos naturais e o melhoramento das propriedades por adições como óleo de linhaça, caseína, gordura animal e outros, e que passavam por um processo de carbonatação para cura, foram sendo substituídas por tintas sílico-minerais e resinas e aditivos sintéticos (Tabela 4), cujo processo de formação de filme se dá por meio da polimerização.

Tabela 4 - Composições básicas das tintas tradicionais e das tintas poliméricas

	<b>Tintas tradicionais à base de cal</b>	<b>Tintas poliméricas</b>
<b>Composição</b>	Cal + Água (diluyente) + pigmentos + óleo de linhaça, caseína, gordura animal e outros	Silicatos minerais e resinas e aditivos sintéticos

Entretanto, estas tintas novas, chamadas plásticas, custam muito mais caro do que as tintas feitas com cal e também exigem uma superfície de assentamento muito mais bem acabada para aplicação. Qualquer descontinuidade na película impermeável ou fresta ou fissura mal vedada, com penetração de umidade, poderá provocar deterioração no local da infiltração ou em pontos distantes. O problema aparece com o rompimento da película, pelo escape explosivo da umidade evaporada pelo calor. Outro problema pode ser causado por um operador que exagera na espessura das camadas externas, prejudicadas pelo calor, tornando-se plásticas e enrugadas (GUIMARÃES, 1997).

As atuais tintas, quando aplicadas nas paredes antigas, formam uma película dificultadora do processo de carbonatação sofrido pela cal, material que, somado à areia e ao barro, constitui a argamassa antiga. Como já mencionado, a carbonatação

corresponde ao endurecimento e ganho de resistência do material, que se processa por recombinação do gás carbônico presente na atmosfera, reconstituindo o carbonato original, cujos cristais se ligam de maneira permanente. Este endurecimento se processa de forma lenta e de fora pra dentro, exigindo do material uma certa porosidade que permita, de um lado a evaporação da água, e do outro, a penetração do gás carbônico do ar atmosférico, que é impossibilitada pela tinta nova.

Sabendo-se então que, atualmente, as tintas utilizadas comercialmente apresentam composição completamente diferenciada, advindas de processos industriais extremamente distintos, ou seja, a evolução tecnológica proporcionou um material completamente diferente nas suas propriedades físicas e químicas, tem-se como resultado materiais incompatíveis e que, inclusive prejudicam e diminuem a longevidade da edificação a se preservar.

## 2.2. AGENTES DE DETERIORAÇÃO

Existe uma grande variedade de defeitos nos materiais de pintura e uma multiplicidade de fatores que os causam. O aparecimento de uma determinada patologia pode se dever a uma ou várias causas combinadas, ou podem ocorrer simultaneamente várias causas associadas, e o tipo de solução a adotar para restauro depende da extensão, da causa que lhe deu origem, de aspectos tecnológicos do material, além das nuances teóricas e históricas envolvidas no edifício a se preservar.

Neste item, a deterioração é entendida como modificação que resulta no declínio das características dos materiais do ponto de vista da conservação (AGUIAR; TAVARES; MENDONÇA, 1998).

De um modo geral, as principais reações de deterioração dos aglutinantes e vernizes se dão por oxidação e hidrólise (FIGUEIREDO JUNIOR, 2012).

Basicamente, define-se oxidação como a entrada de oxigênio e saída de hidrogênio, entretanto sua ocorrência se dá não necessariamente em presença de oxigênio, mas quando da perda de elétrons ou aumento de reatividade, podendo ocorrer por processos físicos (por destruição eletroquímica, destruição fotoquímica, oxidação com o ar úmido, ou por oxidação supercrítica com água), químicos (com peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) ou ozônio (O<sub>3</sub>) por exemplo), ou até biológicos (principalmente por microorganismos) oxidativos (JARDIM; CANELA, 2004).

No caso da oxidação fotoquímica, esta ocorre em função da radiação ultravioleta e de sua ação em contato com o pigmento branco de titânio - TiO<sub>2</sub>-, por exemplo,

quando a radiação é absorvida e, no caso de se tratar do mineral anatásio, ocorre a catalisação, deteriorando o material orgânico principalmente na interface com o dióxido de titânio.

Este processo fotoquímico é gerado principalmente pela ação da radiação U.V. e sua absorção. A ação fotoquímica é o processo no qual uma molécula sofre uma mudança na sua estrutura química, por exemplo, por meio de energia de ativação provocada pela absorção de um fóton de energia da luz. Os fótons emitidos chocam-se com as moléculas da pintura e, se a energia tiver potência suficiente, produzirá danos químicos irreversíveis (CASSARES; PETRELLA, 2003).

Os materiais suscetíveis à ação da luz contidos numa pintura se danificam de formas diferenciadas. Os pigmentos e corantes desbotam. Os vernizes tornam-se amarelados ou esbranquiçados, enquanto os aglutinantes das colas utilizadas na base de preparação podem ressecar e contrair. A camada pictórica sobre esta base também é igualmente sensível à ação do infravermelho, que provoca a elevação de temperatura que, somada à umidade relativa acabam por produzir dilatação e contração desses materiais, surgindo assim os craquelados. Estes danos causados pelos efeitos da radiação são tão mais graves quando: o tempo de exposição for mais longo, a intensidade da radiação de luz incidente for maior, quando a luz contém mais radiações azuis, violeta e ultravioleta, e quando a temperatura e a umidade relativa são mais altas (CASSARES; PETRELLA, 2003).

Neste sentido, a oxidação, bem como a acidez e a alcalinidade ocorrem tanto em função de agentes de deterioração internos aos materiais dos sistemas construtivos, como pela combinação dos agentes externos, sendo a poluição um fator dos mais atuantes nos processos de reação.

Já a hidrólise, segundo Souza e Froner (2008), é um termo oriundo da definição de Arrhenius de ácidos e bases, e significa “quebra pela água”, consistindo na reação entre um ânion ou um cátion e a água. Esta, desagrega as estruturas protéicas e os compostos de celulose.

As deteriorações normalmente ocorrem de forma desigual, e as reações são desencadeadas principalmente em função da interação com gases atmosféricos, com a água/ umidade e em muitos casos com a luz. Estas, ocorrem na interface com o ar, ou seja, a deterioração em geral é mais acentuada na camada de pintura mais superficial, de modo que as camadas subjacentes são mais protegidas que as mais externas.

Entretanto, há casos em que as camadas mais próximas ao substrato são mais prejudicadas, seja por incompatibilidade com os materiais sobrepostos a estas ou por agentes que atuam intrinsecamente à parede, como determinado tipo de umidade.

Em geral, as patologias decorrentes da umidade ocorrem por capilaridade, por condensação, por infiltração, ou ainda por variações climáticas (SOUZA; FRONER; GONÇALVES, 2008) nos sistemas construtivos. A umidade é um dos fatores de deterioração mais relevantes na conservação de edifícios históricos, pois provoca alteração dimensional de materiais higroscópicos e permite a oxidação, corrosão, hidrólise, biocolonização e outros mecanismos de deterioração.

A questão da capilaridade consiste na ascensão de água por meio de vasos capilares ou fissuras que estufam argamassas ou causam manchas especialmente nas áreas mais baixas das edificações. Isto ocorre principalmente em locais próximos a lençóis freáticos ou em regiões cuja drenagem de águas pluviais dos solos é ineficaz. Esta umidade ascendente pode ser identificada por algumas características: imutabilidade, ou seja, a quantidade de água é sempre a mesma; e é localizada na parte baixa das paredes e é decrescente quando sobe, não ultrapassando 4 metros de altura à partir do nível do solo (OLIVEIRA, 2011).

No caso da infiltração, a distribuição da água de invasão se manifesta em manchas que vêm e vão (OLIVEIRA, 2011). A umidade por infiltração pode ter numerosas origens, entretanto a mais comum são as chuvas, que, somadas a falhas projetuais, na execução ou mesmo na manutenção das edificações pode ocasionar sérios danos aos revestimentos e mesmo à estrutura arquitetônica. Problemas com calhas, telhados, canos ou tubulações, causando manchas com coloração ou descoloração das pinturas indicam a existência de infiltrações (SOUZA; FRONER; GONÇALVES, 2008).

Já a condensação é um fenômeno descontínuo com sua manifestação por manchas cíclicas (OLIVEIRA, 2011) e que acontece quando há diferença entre a temperatura interna e a externa de um material. Quando o ar quente se encontra com uma parede fria, por exemplo, há a condensação da água e formação do orvalho. Este fenômeno pode ocorrer na superfície da parede em determinadas horas do dia, ou em função de variações climáticas (SOUZA; FRONER; GONÇALVES, 2008).

As variações climáticas, por outro lado, também potencializam fundamentalmente a deterioração dos materiais constituintes dos sistemas construtivos de pinturas murais uma vez que ocasionam variações dimensionais.

As relações entre temperatura e umidade, bem como os padrões de precipitação pluviométrica, a localização geográfica e as estações do ano classificam os diferentes climas no planeta, que influem diretamente, seja em macro ou microescala, sobre as edificações, tornando a caracterização do clima local fundamental para compreender as interferências atmosféricas nos processos de deterioração dos monumentos (SOUZA; FRONER; GONÇALVES, 2008).

O clima de Belém, onde estão situados os objetos de estudo da pesquisa, é tropical quente e úmido do tipo Af segundo a classificação de Köppen, com variações de período chuvoso (SANJAD, 2007). A intensidade das chuvas é favorecida pela umidade do ar, que é sempre alta, com valores superiores a 80%, sendo esta uma das cidades brasileiras com maior quantidade de chuvas (SANTOS apud SANJAD, 2007). As temperaturas máximas absolutas não ultrapassam 35°C e as mínimas absolutas variam de 21 a 24 °C (SANJAD, 2007).

Desta forma, estes parâmetros climáticos de elevadas temperaturas e suas variações e de altos índices pluviométricos concorrem para o processo de alteração dos sistemas construtivos e especialmente dos revestimentos pictóricos na cidade localizados.

Os revestimentos pictóricos também são suscetíveis a agentes biológicos, que agem para a biodeterioração, ou seja, para a deterioração por atividade de organismos, seja em maior escala como aves, plantas, roedores e insetos ou microrganismos como bactérias, fungos e algas.

As pinturas murais em climas tropicais estão particularmente sujeitas a descoloração superficial causada pelo crescimento microbiológico que, se não for controlado, pode conduzir a uma série de patologias (SHIRAKAWA et al., 2011). Isto porque condições higrotérmicas, de alta umidade ou condensação, juntamente com temperaturas elevadas, favorecem o crescimento de microrganismos.

A colonização microbiológica em pinturas não somente causa alterações estéticas como a coloração e a descoloração, como pode levar a ocorrência de problemas como empolamento, descamação, craquelamento e a penetração de água no substrato subjacente (GAYLARDE, 2011).

Os microrganismos são depositados sobre as superfícies pintadas a partir do ambiente circundante. Em superfícies externas, a chuva e o vento podem trazer pequenos fragmentos de células microbianas de origem vegetal e/ ou animal, esporos, e também minerais e poluentes atmosféricos. Internamente, os microrganismos aéreos

podem ser derivados do ar externo, mas também da atividade humana no interior do edifício em função de bactérias e fungos presentes na pele e nas roupas e por meio da alteração induzida pela respiração de gases atmosféricos e pela umidade (SHIRAKAWA et al., 2011).

Uma vez que incidem sobre a superfície, os microrganismos aderem e crescem dependendo das condições ambientais, do substrato pintado e da natureza do revestimento. Os constituintes do revestimento afetam o desenvolvimento microbiológico uma vez que alguns componentes são inibidores e outros estimuladores de crescimento, caracterizando sua biorreceptividade<sup>5</sup>.

Materiais derivados de celulose, por exemplo, podem atuar como nutrientes para as células fúngicas, enquanto solventes orgânicos e metais pesados em pigmentos podem afetá-las negativamente. A eventual formação de biofilme, se fino (alguns micrômetros) ou de grande espessura (1 mm ou mais), conduz à descoloração e / ou a alterações em propriedades como brilho, textura, hidrofobicidade e retenção de água da tinta, reduzindo, a longo prazo, sua durabilidade (GAYLARDE, 2011). Por exemplo, algas filamentosas, actinomicetos e fungos podem alterar a superfície pintada por penetrar no filme e até no substrato, atacando-os. Os metabólitos microbiológicos liberados podem reagir com o revestimento reduzindo a sua eficácia e sua vida útil.

Os fungos têm sido considerados os principais deteriorantes de superfícies pintadas (GRANT et al., 1986). Estes, são capazes de produzir metabólitos degradantes (principalmente ácidos orgânicos) capazes de enfraquecer o filme e, em seguida, penetrar com a sua hifas. Estudos como o de (Shirakawa et al. (2002) têm mostrado filamentos de fungos que penetram na camada de revestimentos, abrindo caminho para outros organismos biológicos, bem como agentes químicos de deterioração, atingindo camadas subjacente e também o substrato.

Os agentes microbiológicos são capazes de decompor até mesmo materiais resistentes presentes nos monumentos históricos, como rochas por exemplo. Por vezes, a presença física de microorganismos já é suficiente para causar danos, mas, em geral, a deterioração é causada pela excreção de produtos metabólicos intermediários e finais como enzimas. Estes agentes formam colônias e aumentam sua atividade quando encontram nos diversos materiais um ambiente favorável para sua proliferação:

---

<sup>5</sup> Biorreceptividade: totalidade das propriedades dos materiais que contribuem para o estabelecimento, fixação e desenvolvimento de uma população microbiana, flora e fauna (Guillitte, 1995).

condições climáticas, poluentes orgânicos e inorgânicos, condições do solo, temperatura, umidade e pH. Em monumentos muito deteriorados, a quantidade de fungos e bactérias muitas vezes se iguala à presente no solo e estes são responsáveis pela solubilização de rochas, minerais e materiais de revestimento, como as tintas (SAND apud DONÁDIO, 2011).

Além destas reações de deterioração e destes agentes, há também outros fatores, como a ação antrópica. A ação humana para a deterioração se caracteriza pelo vandalismo, negligência e principalmente pela falta de conhecimento a respeito das condições e métodos mais adequados para a restauração e conservação das pinturas (SOUZA, 1996).

### 2.2.1. Patologias de pinturas

A deterioração de revestimentos pictóricos por agentes físicos, químicos e biológicos, se manifesta na forma de patologias nas superfícies das paredes. As patologias principais (cujos termos constam em RODRIGUES; EUSÉBIO; RIBEIRO, 2005) que afligem os materiais pictóricos são:

- **Amarelecimento:** oxidação e formação de elementos cromóforos que desenvolvem a cor amarela;
- **Solubilidade:** mudança de parâmetros de solubilidade dos materiais pictóricos, que podem significar, em termos práticos, menor resistência à água ou a solventes aquosos. Carvalho et al. (2003) coloca a solubilização<sup>6</sup>, juntamente com a insolubilização<sup>7</sup> como os mecanismos responsáveis pelos principais processos de deterioração dos diferentes substratos por ação microbiana;
- **Bronzeamento:** desenvolvimento da cor bronze, envelhecida, por ação da radiação solar sobre determinados pigmentos;
- **Craquelês e desprendimento de pintura** (Figura 5): materiais deixam de ser elastômeros e se tornam termorrígidos (formam ligações cruzadas) e quebradiços dando origem a fraturas, resultado da fragilidade das camadas de tinta e movimentação do suporte (contrações e retrações). No desprendimento, fragmentos de tinta soltam da obra;

---

<sup>6</sup> Solubilização: reações entre os ácidos produzidos por microrganismos e o substrato, causando a mudança de pH e solubilizando seus componentes (CARVALHO et al, 2003, p. 37)

<sup>7</sup> Insolubilização: ocorre quando microrganismos sequestram elementos minerais do substrato, alterando suas propriedades como solidez e permeabilidade (Ibidem, p. 37)

Figura 5 - Exemplo de craquelês e desprendimento de pintura.



- **Gizamento:** irregularidades na superfície ocasionadas por reações de deterioração que quebram moléculas do aglutinante, soltando da parede, em função de alterações nas propriedades ópticas por perda de camadas, ou em detrimento de lixiviação por limpeza excessiva. Uma vez com irregularidades, a superfície perde também o brilho;

- **Farinação:** aparecimento de uma poeira fina pouco aderente à superfície da película proveniente da deterioração de um ou de vários dos seus constituintes resultado da falta de coesão e pulverização da tinta;

- **Perda de poder de cobertura:** incapacidade da tinta de cobrir a superfície onde é aplicada;

- **Manchas:** zonas de cor ou brilho diferentes;

- **Intumescência:** protuberância da película como resultado da retenção de líquido ou de vapor;

- **Captação de sujeidade** (Figura 6): suscetibilidade de uma película seca atrair sujidades à superfície. Quando a sujeidade não pode ser removida por simples limpeza, o defeito é denominado retenção de sujeidade;

Figura 6 – Exemplo captação de sujidades na pintura.



- **Destacamento/ delaminação/ despelamento** (Figura 7): separação espontânea de superfícies limitadas de película da sua base de aplicação por falta de aderência, levando exposição da superfície subjacente. Em estado inicial o dano se apresenta como uma fina fissura na pintura e em seguida, avança-se para um estágio de descamação da tinta.

Figura 7 - Exemplo de destacamento de camada de tinta branca levando à exposição da superfície subjacente (tinta ocre) e destacamento de tinta ocre deixando à mostra o substrato (argamassa).



O uso de tintas de baixa qualidade, que ofereçam pouca adesão e flexibilidade, a exagerada diluição da tinta, a inadequada preparação da superfície, a aplicação de tinta sobre madeira bruta sem selador, a fragilização da tinta por envelhecimento, ou a incompatibilidade de materiais são possíveis causas deste dano (POLITO, 2006).

- **Exsudação**: difusão de um ou mais constituintes das subcamadas na camada de acabamento;

- **Eflorescência**: depósito cristalino de cor esbranquiçada sob ou sobre o revestimento por pintura, devido à migração através dos poros dos componentes de revestimento seguida de evaporação de água contendo sais solúveis provenientes do suporte de aplicação, dos próprios materiais utilizados na construção, ou até de outras fontes, inclusive de superfícies ou materiais adjacentes às camadas de tinta. Em algumas situações, como em ambientes constantemente úmidos, e com alguns tipos de sais de difícil secagem, estes depósitos apresentam-se como uma exsudação na superfície.

Segundo Oliveira (2011), os principais sais que concorrem para este dano são sulfatos (sulfato de cálcio -  $\text{CaSO}_4$ ; sulfato de sódio -  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  – sendo este o mais violento e com maior tensão de cristalização; sulfato de magnésio -  $\text{MgSO}_4$  - principal e mais migrante sal nas paredes com umidade ascendente) que podem estar presentes em componentes de cimento ou gesso, cloretos (cloreto de sódio -  $\text{NaCl}$  – presente no aerossol e proveniente de águas marinhas) e nitratos (nitrato de potássio -  $\text{KNO}_3$  –

proveniente de matéria orgânica de excrementos de animais por exemplo, tubulações de esgoto, fossas, etc.).

Há ainda a criptoflorescência salina, definida por Woolfitt apud Donádio (2011) como uma cristalização que ocorre no interior dos poros da alvenaria, na qual o crescimento dos cristais destrói os poros mais finos, deteriorando a superfície da parede.

- **Descoloração:** alteração cromática de camadas protetoras e/ou fixadoras com perda parcial de cor por ação dos agentes de deterioração (radiação solar, temperatura, atmosferas poluídas ou quimicamente agressivas, bases de aplicação quimicamente agressivas);
- **Perda de brilho:** diferenças de brilho ou brilho insuficiente da superfície;
- **Pegajosidade:** permanência ou desenvolvimento de material pegajoso, com solubilidade parcial, após o tempo normal de secagem;
- **Saponificação:** dissolução total ou parcial pela hidrólise.

A maioria dos revestimentos calcários são alcalinos por natureza. Esta alcalinidade é usualmente, derivada da cal no revestimento. Entretanto, às vezes o álcali é introduzido deliberadamente na forma de cal e, na presença de sais solúveis, gera hidróxidos álcali metálicos por simples reação inorgânica. Os hidróxidos álcali metálicos como os de sódio e potássio são bem mais agressivos que os hidróxidos terra alcalinos (como a cal), e são exatamente estes álcalis a fonte dos problemas entre os substratos e a pintura com resinas sensíveis aos álcalis. Na presença de umidade, os álcalis atacam rapidamente os grupos éster da resina que estrutura a película das tintas à base de óleo ou as alquídicas simples, quebrando a ligação éster e formando o conhecido sabão (POLITO, 2006).

Este processo é conhecido como saponificação ou hidrólise induzida por álcalis. O grau de alteração da película aplicada sobre o substrato alcalino dependerá do pH dessa superfície, da composição da tinta (composição do tipo éster do polímero), da idade da tinta e da persistência deste processo (POLITO, 2006).

A umidade necessária para a reação é facilmente disponível no substrato devido ao processo de hidratação do emboço aplicado. À medida que a reação é completada e o substrato seca, o problema da alcalinidade diminui, muito embora haja ainda a porosidade que torna suscetível à absorção de águas das chuvas. Os efeitos variam, podendo ocorrer formação de escamas e destacamento da película, o que está diretamente relacionado às tintas à base de ésteres aplicadas em rebocos ainda em

processo de cura; ou ainda a pegajosidade no caso do reboco reter água. Este filme oleoso é solúvel em água e, quando seco, torna-se quebradiço, com perda de adesão e de brilho e muito comumente, com uma descoloração parda. As tintas látex à base de acetato de vinil e acrílicas oferecem grande resistência ao álcali (POLITO, 2006).

Além disso, é importante ressaltar que a grande maioria dos pigmentos inorgânicos são os resistentes à alcalinidade da cal, e quando aplicados sobre o reboco ainda fresco, penetrando na argamassa durante o processo de carbonatação, são o principal motivo de sua durabilidade. Os pigmentos orgânicos sintéticos, produzidos a partir de corantes, são incompatíveis com a alta alcalinidade da cal (BEZERRA, 2010).

- **Empolamento** (Figura 8): deformação convexa na película, que surge a partir de um destacamento localizado de uma ou mais camadas que constituem o revestimento por pintura. Esse problema, geralmente é resultante de perda localizada de adesão e levantamento do filme da superfície.

Figura 8 – Exemplo de empolamento de tinta em área muito úmida.



As possíveis causas para este dano são: a aplicação de tinta à óleo ou alquídica sobre superfície úmida ou molhada; umidade por infiltração ou capilaridade através das paredes (menos provável com tintas à base de água); superfície pintada exposta à umidade, logo após a secagem, principalmente se houve inadequada preparação da superfície (POLITO, 2006).

- **Fissuração** (Figura 9): presença de discontinuidades (falhas, fendas, brechas) com claras separações macroscópicas e microscópicas de uma parte do material em relação à outra. Estas, podem ser superficiais ou em toda a espessura das camadas;

Figura 9 - Exemplo de fissuração em tinta na superfície arquitetônica de um friso.



Polito (2006) aponta como possíveis causas de fissuras a aplicação de tinta em uma camada muito espessa, geralmente, sobre superfície porosa; a aplicação de tinta em camada muito espessa a fim de melhorar o poder de cobertura de um produto de baixa qualidade; o acúmulo de tinta nos cantos da superfície durante a aplicação; e a fragilidade do material já envelhecido com perda de propriedades.

- **Lacuna** (Figura 10): perda de partes de uma camada e/ou perda de uma ou mais camadas de base em zonas específicas. Normalmente especifica-se se é lacuna na camada de tinta, ou lacuna no reboco, etc.

Figura 10 - Exemplo de lacuna nas camadas de tinta e de parte do reboco.



### 2.3. RESTAURAÇÃO

Segundo Ribeiro apud Bezerra (2010), o conhecimento dos sistemas construtivos tradicionais brasileiros do século XVI ao início do século XIX é fundamental para a compreensão do comportamento das superfícies históricas diante da presença da água e de outros agentes de deterioração e, conseqüentemente, frente à justificativa da preferência da pintura à cal nos projetos de restauração.

As intervenções de conservação e restauração a serem realizadas em edifícios antigos devem respeitar os modelos de funcionamento originais, sob pena de provocar patologia mais grave que a que se pretende reparar (VEIGA; TAVARES, 2002). Para isso, é essencial manter os materiais e soluções semelhantes aos originais, ou, quando

necessário, substituí-los por outros compatíveis e com as características dos pré-existentes.

Em uma restauração, o que se deve buscar sumariamente é revelar o estado atual das matérias originais e jamais pretender restabelecer seu estado original numa tentativa de abolir o tempo atravessado pela obra (PHILIPPOT apud KÜHL, 2008). Entretanto, o que tem acontecido muitas vezes não é isso.

As pinturas e argamassas antigas são testemunho da passagem da história, que não podem ser dissociados do restauro arquitetônico como um todo. Corre-se o risco de, ao não se levar em conta a consistência física, a estrutura formal da arquitetura em seus materiais, por inteiro, e seu transcorrer na história, comprometer a sua leitura. Deve-se, portanto, proceder com respeito pelas características materiais e pelas várias estratificações da edificação, respeitando os substratos das pinturas, as suas várias estratificações e cores, mantendo-as e consolidando-as, tratando lacunas, protegendo as superfícies sem que isso implique automaticamente em refazer total ou parcialmente a argamassa, a pintura e suas cores.

A questão cromática, principalmente das edificações coloniais ainda é muito polêmica entre os arquitetos restauradores, seja por falta de documentação ou porque, em um dado momento, instituiu-se o branco como a cor do Período Colonial, associando-a ao caiamento mencionado ao longo da história.

Assim, muito se perdeu da leitura de monumentos. Entretanto, não haveria sentido em se ter fachadas ricamente ornamentadas para depois serem uniformizadas por uma só cor. A técnica de cair não requer exclusivamente o uso da cal. A esta, como também é referenciado na literatura, poderiam ser adicionados pigmentos, muitas vezes oriundos de materiais disponíveis na proximidade da construção, como a tabatinga com óxidos de ferro.

Almeida (2010) coloca que, devido à falta de cal em algumas regiões, as pinturas brancas encontradas inclusive sobre as cantarias foram efetuadas com tabatinga e, por esse motivo, também a argamassa utilizada na alvenaria foi executada com barro. Em vários pontos de monumentos, os relevos das cantarias foram policromados com óxidos amarelos e vermelhos, pigmentos ativos muito comuns.

Segundo Almeida (2010), artistas seiscentistas revestiram as cimalkas, pilastras, balcões com balaústres, colunas e cunhais, com pinturas elaboradas à base de cal e pigmentos coloridos, mantendo a caiação branca para panos de muro, para ressaltar os ornatos em estuque e elementos estruturais. Almeida (2010) identificou ainda, vestígios

de pinturas aplicadas sobre os frontispícios em policromia sobre cantaria da arquitetura religiosa baiana dos séculos XVII e XVIII, nas Igrejas de São Francisco Salvador, de Santo Antônio Conde e do Convento de Santo Antônio do Paraguaçu. Sobre a fachada do Convento de Santo Antônio de Cairu por exemplo, encontrou a mais antiga pintura aplicada no exterior dos Conventos Franciscanos. Pintura esta que é rosa com base de preparação branca à base de cal.

A ciência da conservação demonstra que é possível desvendar os esquemas cromáticos que correspondem ao padrão de coloração de edifícios de mesma época histórica e linguagens arquitetônicas, porém, o tratamento das cores em superfícies históricas, deve ser também interpretada dentro do contexto evolutivo da paisagem urbana.

Qualquer nova pintura aplicada numa fachada histórica, mesmo que consista numa tentativa de repor uma cor da história do edifício, será sempre uma intervenção contemporânea, decidida pela autoconsciência de si mesma e pelas formas de interpretação da história que marcam cada época (AGUIAR, 1998, p. 548).

Neste sentido, o que deve ser feito primeiramente é verificar as camadas de pinturas existentes. Para tanto, os estudos estratigráficos, com prospecções pictóricas e análises de microscopia ótica são de suma importância no que tange ao entendimento das várias fases colorísticas pelas quais o edifício passou, sendo instrumentos valiosos para entender e analisar as transformações do gosto histórico e o modo como o bem foi percebido e tratado ao longo do tempo.

Ao fazer a opção pela cor de um edifício histórico, pode-se fazer a reconstituição da cor original, a manutenção da cor existente, a adaptação da coloração à cor dominante do contexto histórico, a reconstrução da cor de uma outra camada sobreposta e a adaptação da cor à predominância estética ou ao período histórico mais significativo do edifício.

Qualquer que seja a ação escolhida, ela deve se fundamentar portanto nas teorias da restauração que englobam a edificação e o ambiente no qual está inserida e no diagnóstico de técnicas e materiais utilizados no momento da sua construção, sendo os estudos estratigráficos e laboratoriais imprescindíveis para se compreender as várias fases cromáticas pelas quais o edifício passou.

Sobre o tratamento de superfícies, Kühn (2004) afirma que é um problema histórico-crítico, que não pode ser baseado unicamente em critérios técnicos, já que o objetivo da restauração não é oferecer uma imagem do passado facilmente consumível, mas respeitar e valorizar toda a riqueza das diversas estratificações da história. O que vem ocorrendo é uma tendência atual à renovação de superfícies, na qual muito se perde da riqueza e da vibração resultantes dos próprios métodos de execução tradicionais de argamassas e de pinturas, atualmente, consideradas camadas de “sacrifício”.

Renovações totais tornaram-se predominantes, com repinturas infundadas teórica e tecnologicamente, substituições e preenchimentos superficiais com materiais inadequados, sem qualquer reflexão sobre o estado em que se encontram as superfícies ou sobre seu papel como testemunho do percurso do bem, como documento histórico e palco de transformações. Na maioria das vezes nem ao menos se cogita a utilização de técnicas para consolidar e tratar o existente visando preservar as marcas da passagem da obra no tempo (KÜHL, 2004).

Mesmo as tintas desenvolvidas especialmente para restauração e conservação de patrimônios históricos, que permitem que a parede “respire”, por meio da carbonatação, apresentam alguns problemas: na maioria das vezes é formada uma película que mais uniforme e, principalmente, o testemunho histórico é removido. Isso porque, dentre as exigências destas tintas para a preparação da superfície que vai receber a pintura, faz-se necessária a limpeza total e remoção dos materiais constituintes de camadas antigas originais da estratigrafia da edificação, para, então, esta ser aplicada.

É um exemplo disto, a tinta da marca IBRATIN, da linha Arcádia Afresco, atualmente a mais utilizada para restauro. Esta é uma tinta à base de silicato solúvel, minerais inertes e pigmentos isentos de metais pesados, e que tem como propriedades principais penetrar em profundidade no substrato, cristalizando as substâncias minerais e melhorando a coesão e a consistência do substrato, apresentando uma série de propriedades positivas. Isto porque a tinta original à base de silicato não possui aglutinante orgânico, então sua aglutinação funciona em um sistema semelhante à secagem da calçada, cujo aglutinante é principalmente inorgânico.

Quando aplicado sobre um suporte de base mineral (reboco de cal), o sistema a silicato de potássio gera um endurecimento químico tanto da camada de pintura quanto do suporte. O endurecimento da pintura ocorre pela reação química com o dióxido de

carbono (CO<sub>2</sub>) da atmosfera e pelo efeito de absorção da água, resultando na formação de polissilicatos dentro da camada de pintura (GASPAROLI apud BEZERRA, 2010).

O sistema conhecido como pintura à silicato se refere aos produtos tradicionais que surgiram no século XIX: nos quais os pigmentos inorgânicos (terras e óxidos) e as cargas (caulim, talco) eram suspensos em uma solução aquosa de silicatos alcalinos de potássio, sem qualquer aditivo. Entretanto, o sistema atual à base de silicato é estabilizado por meio de um aditivo estabilizante que consente uma utilização mais simples e reduz as reações secundárias (BEZERRA, 2010).

Desde que dentro dos limites de aditivos permitidos, esta tinta à base de silicato estabilizado possui características similares às da pintura à base de cal, como a transpirabilidade, que permite a absorção e a evaporação do vapor de água dentro das paredes antigas.

Entretanto, para a sua aplicação, exigem-se tratamentos (Tabela 5) para a preparação com remoção e/ou regularização da superfície para eliminação de imperfeições ou correção de patologias, de maneira, principalmente, mecânica e danosa aos materiais de pintura e ao substrato tradicionais, de forma a remove-los, como camadas de “sacrifício”, em detrimento destas novas tintas.

Tabela 5 - Tratamentos recomendados para a preparação de superfícies para a aplicação de tintas IBRATIN.

<b>TRATAMENTOS GENÉRICOS RECOMENDADOS PARA OS PRODUTOS IBRATIN</b>	
<b>TIPO DE SUPERFÍCIE</b>	<b>TRATAMENTO</b>
Reboco Fraco/ Baixa coesão/ Partículas soltas.	ARCADIA FIXA-SIL.
Imperfeições, pequenos reparos.	Corrigir com Massa-sil (massa para pequenas imperfeições) exterior / interior. Imperfeições muito profundas, corrigir com argamassa.
Superfícies Caiadas	Raspar e/ou escovar a superfície o máximo possível. Lavar com água em abundância.
Manchas de Gorduras ou Graxas	Eliminar com uma solução de água e detergente, enxaguar e aguardar a secagem. Aplicar uma demão de ARCADIA NEUTRO-SIL.
Algas e Mofos	Devem ser removidos mecanicamente ou através de jateamento de água e aplicar o IBRATIN SANITIZANTE H.A.S. (ver ficha técnica).
Superfície com substancia reagentes	Eliminar todas as substâncias reagentes.
Reboco Novo.	Aguardar a cura e secagem (30 dias no mínimo).
Superfície com Tintas Sintéticas	Remover toda camada sintética. Proceder ao preparo para pintura.
Superfície com remendos	Aplicar ARCADIA NEUTRO-SIL para neutralizar diferentes alcalinidades

Fonte: Ficha técnica da Linha Arcadia Afresco da IBRATIN.

Existem ainda produtos similares, que garantem a adesão sobre suportes comprometidos com tintas a óleo ou sintéticas. São, entretanto, produtos que criam filme com caráter e aspectos que se assemelham às pinturas de base polimérica.

As tintas atuais, que são poliméricas (acrílicas ou PVA), produzidas industrialmente, também têm sido empregadas de modo indistinto em intervenções em

bens culturais. Estas, apesar de em si serem de excelente qualidade com relação à resistência às intempéries (sol e chuva), secagem rápida e bom poder de cobertura, não preenchem os quesitos quando se trata de pinturas tradicionais à base de cal sobre argamassas também à base de cal, podendo resultar em uma superfície com tonalidades inadequadas, rejuvenescida de modo artificial, uniforme, e de aparência plastificada.

A maior parte destas tintas industrializadas contém aglutinantes sintéticos, plastificantes, pigmentos e diversos aditivos que, combinados entre si, formam filmes com diferentes níveis de resistência mecânica e química. Tais classes de desempenho traduzem características fundamentais de formulações muito distintas das tintas à base de cal, tais como, porosidade e permeabilidade<sup>8</sup>, aderência e dureza de filme.

As técnicas empregadas e o tipo de tinta devem possuir permeabilidade, textura, tonalidade, luminosidade, consistência e transparência compatíveis com os substratos existentes (que devem ser respeitados), devem ser adequadas aos materiais (materiais distintos requerem tipos de tintas diferentes) e à própria composição arquitetônica do edifício (KÜHL, 2004).

Visto isso, esse tipo de tinta não é adequado para as próprias argamassas históricas à base de cal, documentos importantes do modo de construir de uma época, pois não permitem que a argamassa “respire”<sup>9</sup>. Pela diferença de permeabilidade entre os estratos antigos e as novas pinturas, ocorrerá a desagregação dos componentes, deterioração e desprendimento dos revestimentos antigos, condenando um documento histórico relevante a um processo acelerado de deterioração, contrariamente ao que se pretende em uma restauração.

Além disso, existem estudos como o de Donádio (2011) que comprovam melhores aderência e durabilidade da tinta de silicato estabilizado frente à pintura tradicional à base de cal, porém, a superioridade estética desta última ainda não foi superada por qualquer outro sistema de coloração. Os sistemas de pintura à silicato em

---

<sup>8</sup> A permeabilidade de um filme é sua capacidade de permitir a passagem de um fluido (gás, vapor, líquido). O conjunto de poros presentes em um filme é responsável por sua porosidade. As duas propriedades, permeabilidade e porosidade, são causadas por vários fatores. O principal deles é a natureza dos materiais na camada da tinta (pigmentos, meio ligante ou aglutinante, solventes)... (KLEINER, 1985, p.31-32).

<sup>9</sup> Os revestimentos devem ser impermeáveis à água e permeáveis ao vapor de água. As tintas impermeáveis impedem este processo.

substituição à cal possuem a uma aspecto homogêneo e levemente brilhoso na superfície, muito diferente da pintura à base de cal.

No que se refere às tintas à base de silicato, as tonalidades devem ser bem avaliadas e o próprio fato de se tratar de uma tinta durável e estável, pois, mesmo quando se opta pela volta às cores originais do edifício, é importante lembrar que as pinturas tradicionais eram menos duradouras, “lavavam-se”, e suas tonalidades feitas com cores naturais, que por si só eram, em geral, mais suaves do que aquelas obtidas com corantes artificiais, atenuavam-se com maior rapidez. É fundamental observar os tons a serem escolhidos, para que a matéria não se sobressaia sobre a forma, pois, mesmo que essas pinturas não causem danos físicos ao edifício, dependendo da escolha de cores e tonalidades, podem resultar em danos figurativos até mais graves (KÜHL, 2004).

Desde 1964, a carta patrimonial de Veneza revela no seu art. 10 a primazia das técnicas tradicionais sobre as técnicas modernas, sendo que o prestígio da pintura à cal se deve à sua absoluta compatibilidade com os substratos tradicionais.

As tintas à cal, de acordo com Sisí, Conesa e Morán (1998) permitem que as paredes transpirem, e que o ar do interior dos edifícios se renove, evitando o surgimento de bolsas de umidade. Segundo Donádio (2008), estas tintas também apresentam vantagens como: economia, poder de consolidação da superfície, absorção de água e porosidade compatíveis e compatibilidade química entre a tinta e a argamassa, entre outras. Estes fatores, portanto, favorecem a escolha da tinta à base de cal para ser aplicada nos revestimentos de prédios históricos.

Por outro lado, muito se perdeu do conhecimento ou do “saber fazer” dos antigos mestres de ofício aptos a manusear a cal corretamente e a compor suas cores. Portanto, um resgate desses métodos e materiais seria importante.

Além disso, é certo que a reprodução artesanal baseada em receitas antigas muitas vezes não leva em consideração que com o passar dos anos as condições ambientais e de aplicação mudaram radicalmente e a pintura tradicional à cal, sem aditivos, apresenta limitada durabilidade face ao ambiente poluído urbano. Entretanto, a durabilidade e longevidade das pinturas à cal, do ponto de vista da ciência da conservação também é uma característica importante, pois esta pintura proporciona um envelhecer harmonioso, não alterando fisicamente o monumento. E esta característica possibilita a manutenção periódica que, consolidando a superfície.

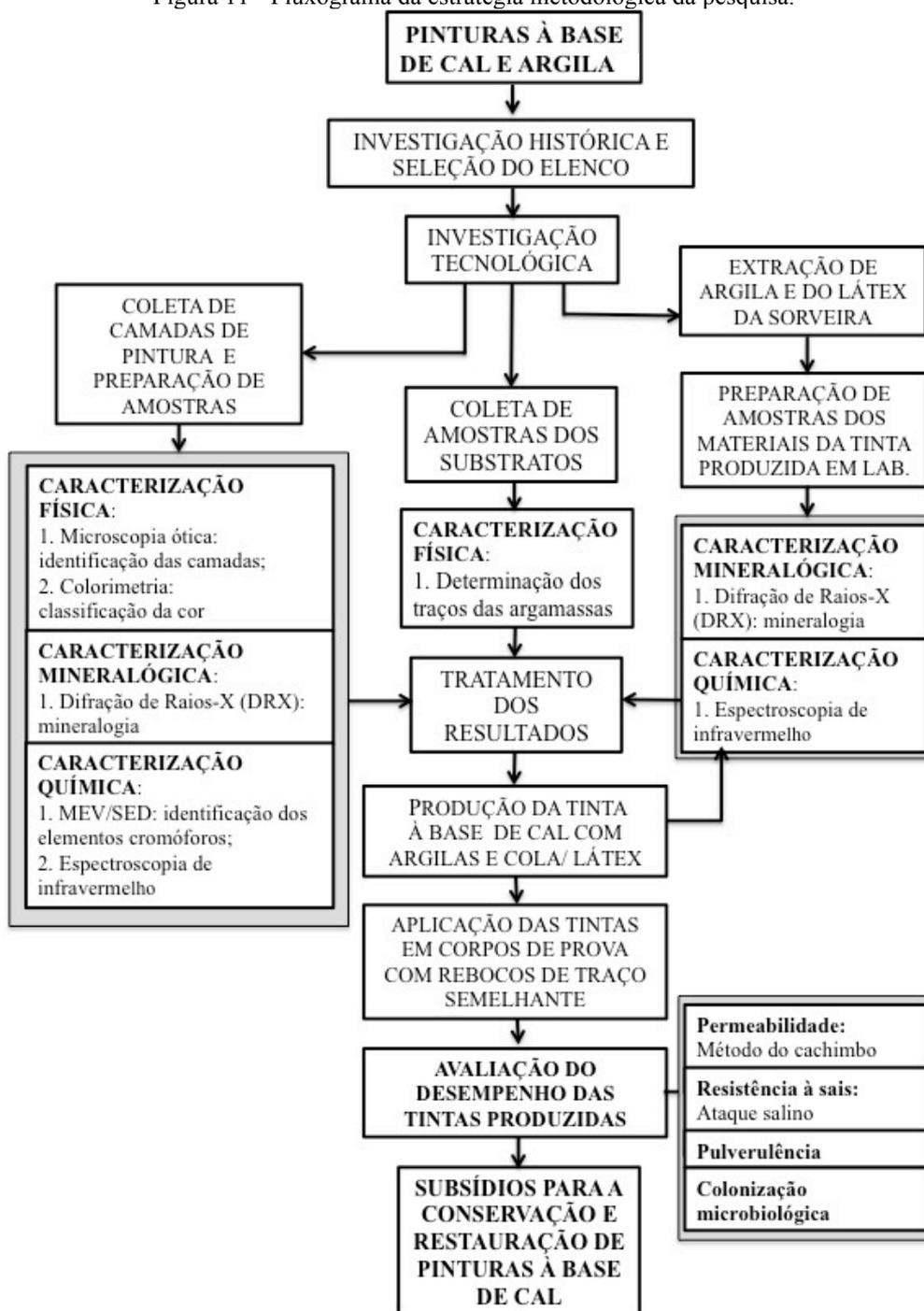
Neste sentido, tendo em vista a incompatibilidade das tintas poliméricas (acrílicas ou PVA) e o fator dificultador com relação às tonalidades, brilho e textura das tintas à base de silicato, sempre que a pintura original for a caiação, é aconselhável que a manutenção seja feita com esta mesma pintura pois tecnologicamente, esteticamente e historicamente ela é a mais apropriada.

Qualquer outra alternativa de pintura não deverá ser encorajada já que nenhum outro material substitutivo oferece as mesmas características de compatibilidade com substratos porosos como os à base de terra e cal, eliminação da umidade, aparência e simplicidade de aplicação. Substitutos incorretos poderão levar a falhas técnicas e inaceitáveis alterações visuais (KANAN, 1996).

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

A partir da revisão de literatura a respeito dos componentes das tintas, sua evolução tecnológica, fatores de deterioração e de aspectos a respeito da restauração das mesmas, e, ainda, partindo da investigação acerca das tintas utilizadas no século XVIII e da cal e das argilas como materiais de pintura, a pesquisa segue etapas com seus, respectivos procedimentos (Figura 11) para a realização do trabalho.

Figura 11 - Fluxograma da estratégia metodológica da pesquisa.



Com base na investigação histórica realizada, deu-se a seleção do elenco, para, então, realizar-se a investigação tecnológica, correspondente basicamente às pesquisas de campo, com as coletas de amostras e realização de análises *in loco*; e laboratorial, com a caracterização de amostras e preparação e avaliação das tintas produzida.

Desta forma, para a investigação tecnológica, primeiramente, procedeu-se com a coleta de amostras dos materiais pictóricos e de argamassas e sua preparação para caracterização física, mineralógica e química nos laboratórios do Instituto de Geociências (IG) e no Laboratório de Conservação, Restauração e Reabilitação (LACORE) da Universidade Federal do Pará.

Em uma segunda etapa da pesquisa de campo foi realizada a coleta dos materiais da região amazônica (argila e látex da sorveira) para utilização como materiais constituintes das tintas novas à base de cal. Em seguida, foram confeccionados em laboratório corpos de prova sobre os quais foram aplicadas a argamassa e as tintas produzidas. Estas tintas, bem como seus materiais, também tiveram sua caracterização nos mesmos laboratórios onde foram caracterizadas as pinturas antigas.

Posteriormente, as tintas produzidas foram avaliadas quanto à durabilidade e aplicabilidade como material de restauro semelhante aos das amostras de pinturas antigas coletadas e caracterizadas e em extensão às tintas do século XVIII e XIX à base de cal. Esta avaliação ocorreu por meio de métodos práticos em laboratório e *in loco*.

De posse dos materiais coletados, produzidos, caracterizados e avaliados e de seus resultados analíticos, gerou-se então subsídios para a conservação e restauração de pinturas antigas à base de cal e argilas.

### 3.1. ELENCO E AMOSTRAGEM

Os materiais da pesquisa correspondem às camadas pictóricas e argamassas aplicadas às edificações religiosas do século XVIII: Capela Pombo, Capela da Ordem Terceira do Carmo e Igreja de Nossa Senhora das Mercês (Figura 12), bem como aos materiais utilizados para a confecção e avaliação das tintas novas.

Figura 12 - Capela Pombo (A), Capela da Ordem Terceira do Carmo (B) e Igreja de Nossa Senhora das Mercês (C).



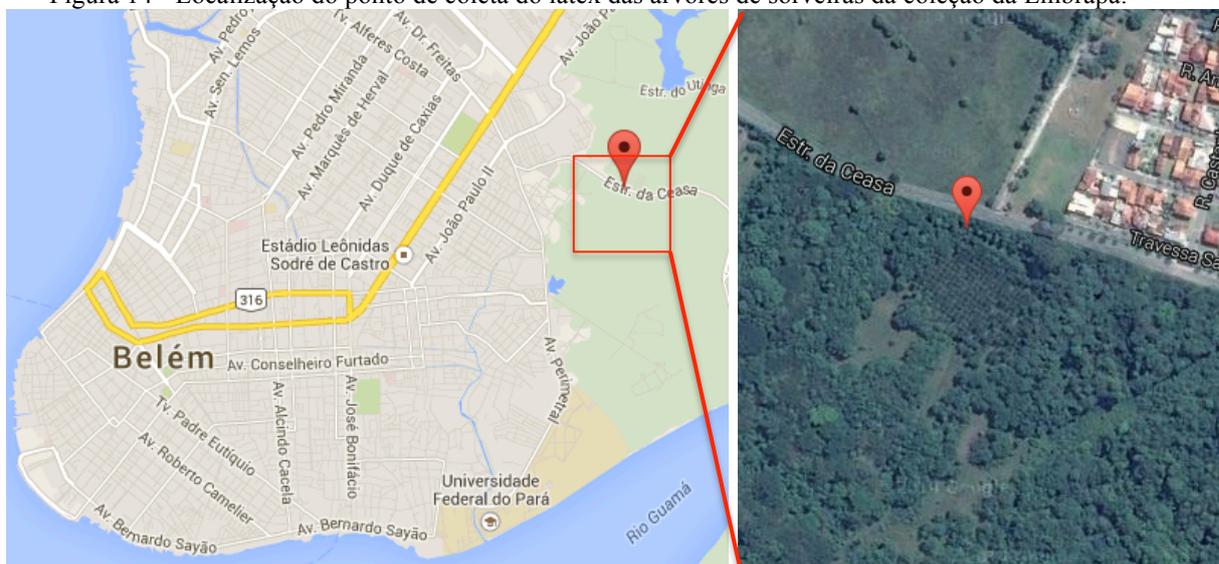
Os materiais utilizados para a produção das tintas foram: cal hidratada da Casa do Restaurador, óleo de linhaça Acrilex, cola branca PVA Cascorez, a argila vermelha retirada de depósitos naturais situados nas proximidades de Belém, no bairro Paracuri, localizado no distrito de Icoaraci – PA (Figura 13) e o látex da sorveira (*Couma guianensis*) coletado de árvores localizadas na Estrada da Ceasa, 1368-1506 - Curió Utinga, Belém – PA (coordenadas: Latitude: 01° 26' 12,69" Sul; Longitude: 48° 26' 17,58" Oeste) em propriedade da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária - Embrapa na sua unidade descentralizada Amazônia Oriental (Figura 14). E, para a confecção dos corpos de prova sobre os quais foi aplicada a tinta, foi utilizada a argila branco shiro da fábrica Pascoal Equipamentos e Massas Cerâmicas Ltda.. Foram também utilizadas cal comercial da marca Hidrotintas, argila vermelha do Paracuri e areia/ agregado fina peneirada para a argamassa.

Figura 13 – Localização da área do Paracuri/ Icoaraci – PA.



Fonte: Google Earth 2014.

Figura 14 - Localização do ponto de coleta do látex das árvores de sorveiras da coleção da Embrapa.

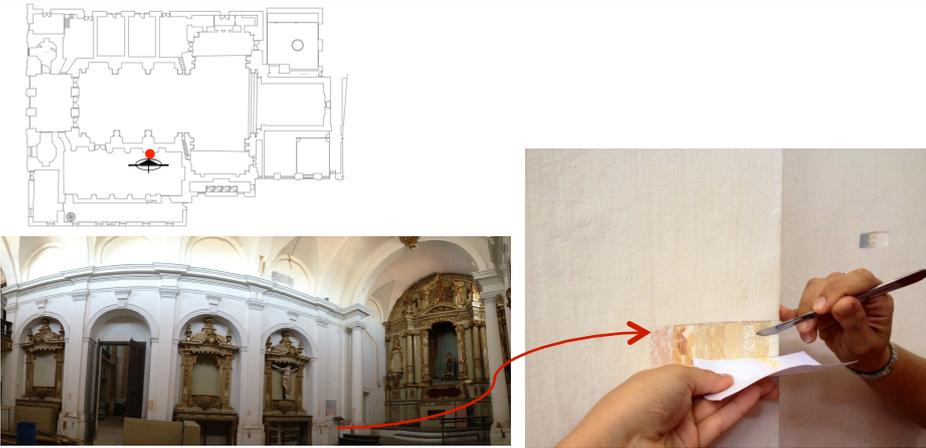
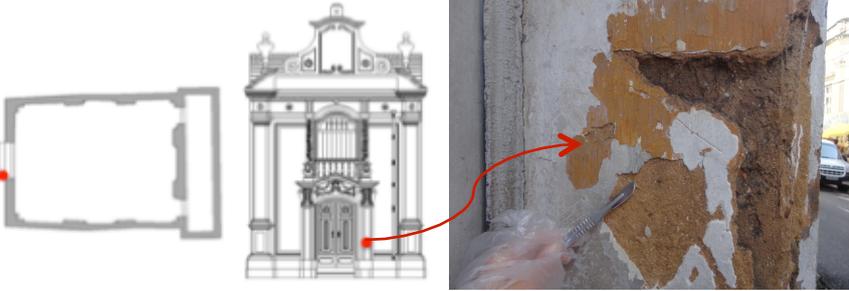
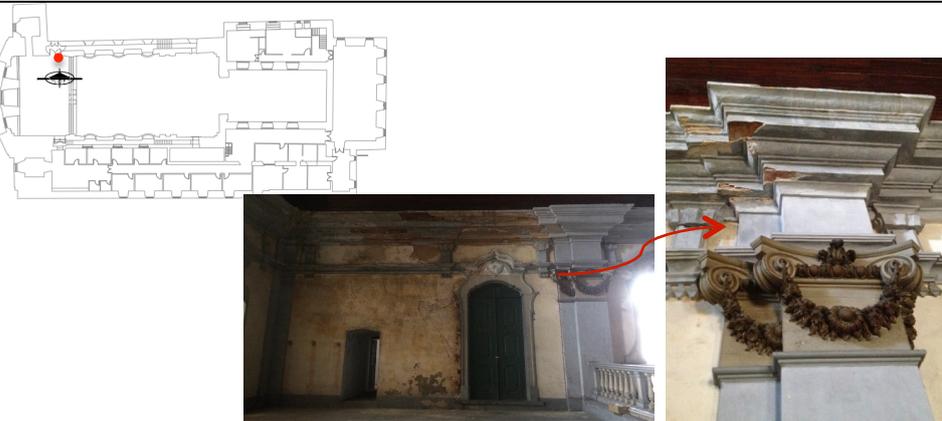


Fonte: Google Earth 2014.

A opção por edificações religiosas foi feita uma vez que estas correspondem às construções antigas que mais preservam o testemunho das camadas de tinta originárias do século XVIII, e a seleção do elenco se deu tendo em vista a presença de camadas de pintura de cor amarela ou ocre próximas ao substrato e em função do acesso facilitado à coleta de amostras nestes edifícios.

Para evitar grandes interferências e danos ao patrimônio, as amostras pictóricas coletadas são de pequenas dimensões (no máximo 1cm) e foram retiradas de regiões já deterioradas dos objetos de estudo (Figura 15). Estas, contemplam o maior número de camadas de pintura sobrepostas presentes nas paredes.

Figura 15 - Amostras e localização de suas áreas de coleta.

Amostras	Localização das áreas de coleta de amostras
	
	
	

Com relação ao substrato destas pinturas, foram coletadas uma amostra da fachada da Capela Pombo, uma amostra do interior da Capela da Ordem Terceira do Carmo, e uma também do interior da Igreja de nossa Senhora das Mercês. Estas, foram retiradas de locais próximos às áreas de coleta das pinturas, de áreas onde é visível a necessidade de reintegração com novo material. Para cada amostra foram feitas duas análises iguais, cada uma com 10g de material, a fim de comparar os resultados e gerar um traço médio.

A escolha de áreas de coleta de argilas próximas a Belém se deu em função da grande ocorrência das mesmas nos solos amazônicos do estado do Pará e das referências que se tem a respeito de sua utilização como material para pinturas, de modo que a seleção da amostragem destas se deu com vistas à tonalidade que se apresentou mais semelhante à das tintas presentes nos monumentos antigos elencados.

Foi coletado aproximadamente 400mL de látex da sorveira (Figura 16). A extração do látex da sorveira foi realizada em árvores que já haviam atingido pelo menos 45cm de circunferência e a aproximadamente 1m30cm do solo. Para a extração, foram feitos cortes com uma faca de sangria de seringueira de modo a minimizar os ferimentos no tronco das árvores ao fazer os sulcos. A coleta da amostra se deu a partir do escorrimento do látex até um recipiente plástico localizado alguns centímetros abaixo do corte. A faca de sangria foi higienizada antes de sua utilização em nova árvore para evitar a transmissão de fungos e bactérias.

Figura 16 – Extração do látex do caule da sorveira (A) e material coletado – látex (B).



A utilização do látex da sorveira se deu em função de suas propriedades como aditivo fixador de pinturas, referenciadas em relatos antigos de uso deste material. Outro fator contribuinte para a opção por este componente foi a inexistência de estudos com

relação ao seu potencial como ingrediente de tintas, ainda que este seja abundante na região amazônica.

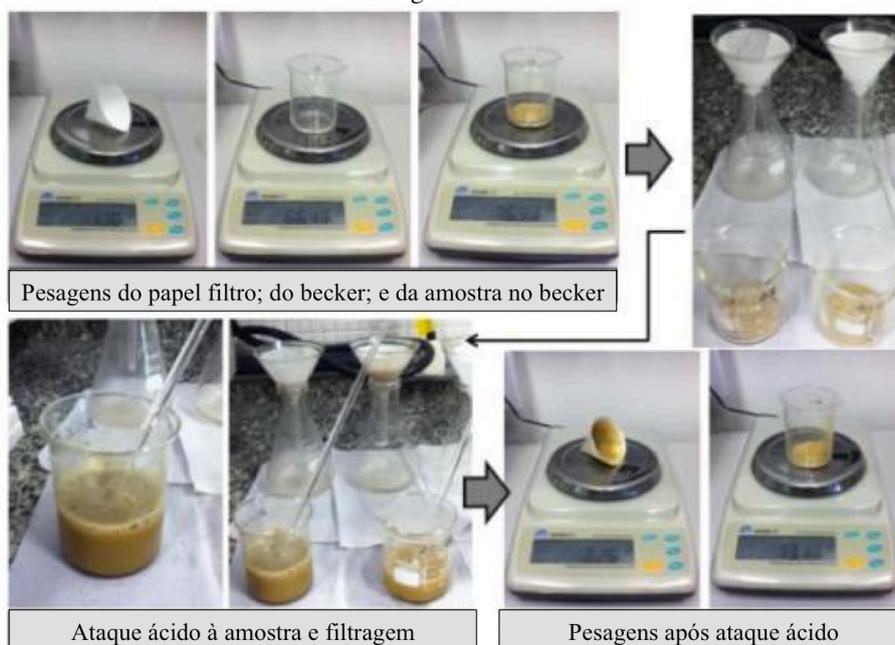
Uma vez que se trata de um material constituinte do patrimônio genético da flora da Amazônia, para a coleta do látex da sorveira, foi feito um Termo de Transferência de Material - TTM referente à remessa de amostra de componente do patrimônio genético para fins de pesquisa científica sem potencial econômico conforme as devidas exigências da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária - Embrapa na sua unidade descentralizada Amazônia Oriental.

### 3.2. ENSAIOS LABORATORIAIS

#### 3.2.1. Determinação do traço mais provável das argamassas

O ensaio para a caracterização dos substratos das pinturas realizado foi o de determinação do traço mais provável das argamassas (Figura 17), realizado de acordo com as recomendações do Manual de Teutônico (1988) que teve como objetivo a determinação da proporção (traço) dos componentes das argamassas de cal analisadas: o ligante (cal), os finos (argila e/ou silte), e os grossos (areia).

Figura 17 - Passo a passo da execução do ensaio para determinação do traço mais provável das argamassas.

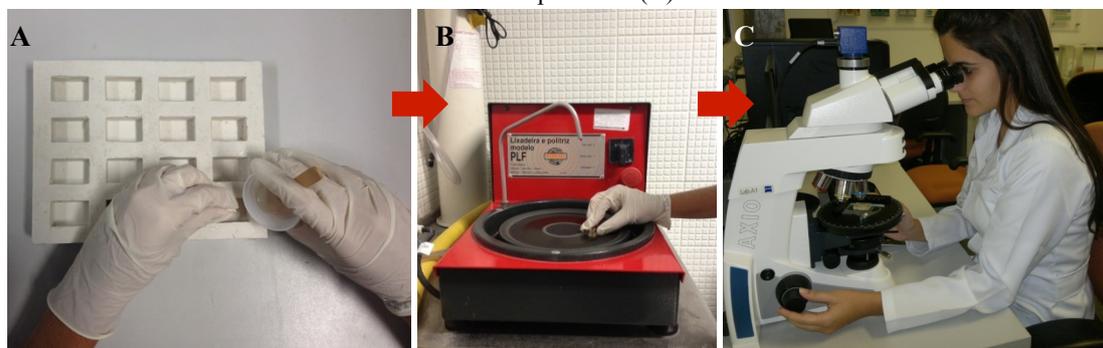


### 3.2.2. Microscopia Ótica

Para a microscopia ótica foram preparadas as seções polidas com a inclusão das amostras coletadas em resina de poliéster, sendo estas posteriormente polidas em politriz metalográfica com lixas d'água nº 180, 220, 400, 600, 1200 e 1500, e, para finalizar, em veludo com a utilização de alumina.

As seções polidas foram submetidas à análise de microscopia ótica (Figura 18) por meio da utilização do microscópio ótico trinocular, marca Zeiss, modelo AxioLab A1, com câmera digital colorida AxioCamICc1, PI 10x/22, empregada na captura de imagens com objetivas de 5x e 10x.

Figura 18 - Confeção das seções polidas (A); polimento das seções em politriz (B) e análise em microscópio ótico (C).



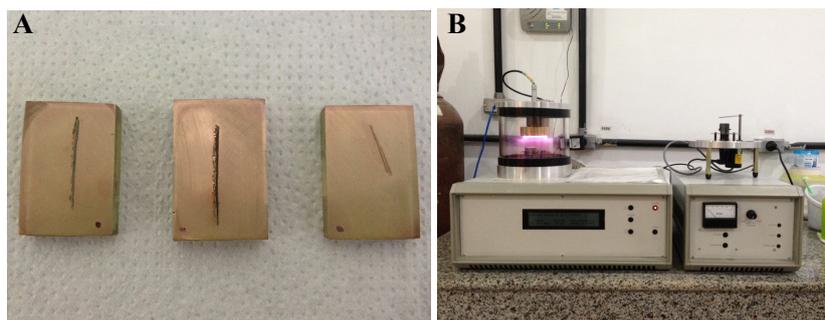
Por meio da microscopia ótica foi realizado o estudo detalhado da estratigrafia<sup>10</sup> das pinturas, com observação microscópica das amostras das pinturas sob a forma de cortes estratigráficos, sendo analisadas características físicas como a sequência das camadas, sua cor e textura.

### 3.2.3. Microscopia Eletrônica de Varredura com Sistema de Energia Dispersiva (MEV/SED)

Após a análise de microscopia ótica, as seções polidas foram metalizadas (Figura 19), a partir da interação entre o alvo e os íons de ar, a uma pressão de  $2 \cdot 10^{-1}$   $\mu$ bar, fixando uma camada de ouro sobre as amostras, utilizando-se o equipamento da marca EMITECH K550X do Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura (LabMEV) do IG/ UFPA.

<sup>5</sup> Estratigrafia: “sequência de camadas numa pintura ou policromia de escultura, geralmente notadas em ordem numérica crescente, do suporte até a última camada externa, que pode ser uma folha metálica, um verniz, uma veladura, ou uma camada de tinta” (SOUZA, 1996, p. 12)

Figura 19 - Seções polidas metalizadas para a análise de microscopia eletrônica (A) e metalizador do LabMEV do Instituto de Geociências da UFPA (B).



Uma vez metalizadas as seções polidas, procedeu-se com a análise semi-quantitativa da composição química das camadas de pintura das amostras realizada por meio de Microscópio Eletrônico de Varredura com Sistema de Energia Dispersiva, MEV/SED, marca LEO, modelo 1430 VP do LabMEV/IG/UFPA (Figura 20).

Figura 20 - Microscópio eletrônico de varredura do LabMEV do IG/UFPA.



### 3.2.4. Difratometria de Raios-X (DRX)

Em função da coloração apresentada, para as quais supôs-se a utilização de pigmentos argilosos, as amostras coletadas das camadas de pintura das cores denominadas ocre (1ª camada) da Capela Pombo, bege claro (3ª camada) e amarelo com pigmentação vermelha (5ª camada) da Capela da Ordem terceira do Carmo, e amarelo (3ª camada) da Igreja de Nossa Senhora das Mercês foram as analisadas. Estas, foram pulverizadas em gral e pistilo de ágata e analisadas separadamente por Difração de Raios-X (DRX) pelo método do pó total (micropreparação) (Figura 21) no Laboratório de Caracterização Mineral (LCM) do Instituto de Geociências da UFPA (IG/UFPA). Foi utilizado um difratômetro modelo XPERT PRO MPD (PW 3040/60) da PANalytical com intervalo de varredura contínua de 5 ° a 65 ° 2θ (Figura 22) e as

interpretações dos difratogramas gerados foram feitas utilizando o software X'PERT *High Score* da Philips.

Figura 21 - Pulverização (A); micropreparação da amostra da camada bege claro (B e C)  
Amostra preparada (D).

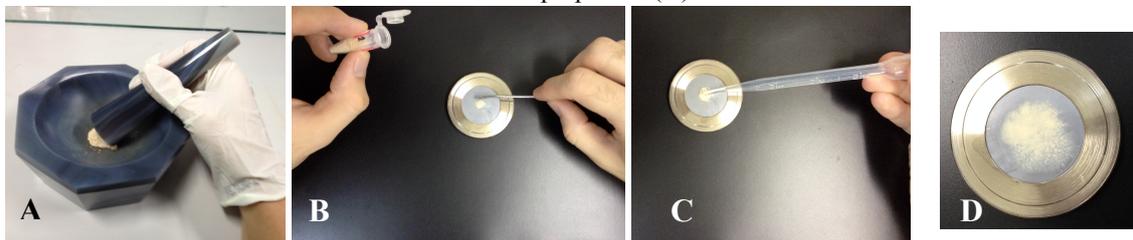
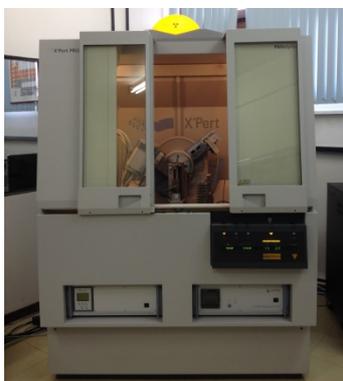


Figura 22 - Difratorômetro de Raios-X do LCM/ IG/ UFPA.



Para a caracterização mineralógica das tintas novas produzidas, amostras da cal e da argila utilizadas em sua confecção também foram analisadas por difratometria de raios-X.

### 3.2.5. Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier

Para a espectroscopia de infravermelho, foram pulverizadas em gral e pistilo de ágata 0,0015g de cada amostra com 0,2g de KBr cada. O material foi prensado em pastilhas, que foram analisadas com o uso de um espectrofotômetro de infravermelho por transformada de Fourier, modelo Vertex 70, da marca Bruker, do Laboratório de Mineralogia e Geoquímica Aplicada (LaMIGA) do IG/UFPA (Figura 23). A análise foi realizada para amostras de tinta antiga (camada ocre da Capela Pombo) e para a tinta nova produzida e seus materiais constituintes com vistas à caracterização e identificação de componentes orgânicos presentes nestas.

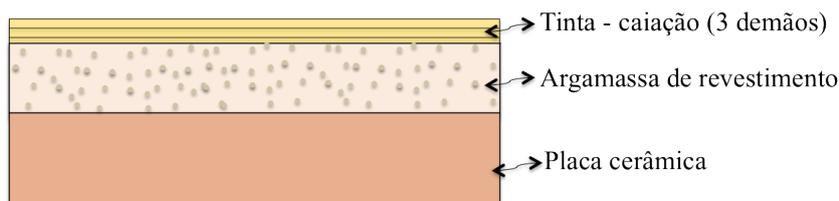
Figura 23 - Espectrômetro de infravermelho do LaMIGA/IG/UFPA.



### 3.2.6. Produção dos corpos de prova

Foram confeccionados 20 corpos de prova cerâmicos nos quais foram aplicadas argamassas de revestimento e tintas produzidas em laboratório (Figura 24). A formulação das tintas aplicadas teve 2 variações, uma com cola branca e outra com látex da sorveira, e, para cada variação, foram confeccionados 10 corpos de prova.

Figura 24 - Seção transversal esquemática dos corpos de prova.



Para a confecção da base cerâmica dos corpos de prova, a argila branca foi umedecida, batida, prensada manualmente em moldes de madeira de 10cmx10cmx1cm e seccionada ao meio de modo a medir aproximadamente 5cmx10cmx1cm.

Após moldagem, os corpos de prova passaram por secagem em estufa microprocessada de secagem modelo Q317M-32 por 24 horas e foram posteriormente submetidos por 2 horas até atingir 1000°C e mais 2 horas para queimar à esta temperatura em forno Jung modelo 10013 no Laboratório de Conservação, Restauração e Reabilitação (LACORE) do Instituto de Tecnologia da UFPA. As bases cerâmicas permaneceram por mais 24 horas no forno desligado até significativa diminuição de sua temperatura para então serem retirados.

#### 3.2.6.1. Produção e aplicação da argamassa de revestimento

A produção e a aplicação da argamassa de revestimento seguiram as recomendações de Kanan (1996). As quantidades de cal, argila e areia foram dosadas conforme os resultados dos ensaios dos traços médios das argamassas antigas

analisadas, sendo o traço (em massa) adotado o da Capela Pombo, 1:0,62:2,44. A mistura destes três componentes foi batida manualmente com água (Figura 25).

Figura 25 – Produção da argamassa de revestimento: mistura de cal, argila e areia (A), incorporação de água no material (B) e compactação até a consistência desejada (C).



A quantidade de água adicionada foi a necessária para permitir sua trabalhabilidade e não afetar negativamente a porosidade, a compactação, a permeabilidade e a resistência mecânica, evitando o aumento da retração deste material.

A argamassa foi aplicada sobre as bases cerâmicas dos corpos de prova. As superfícies de aplicação da argamassa foram previamente umedecidas e a aplicação foi realizada de modo à primeira camada (emboço) fornecer o máximo de impacto à base cerâmica do corpo de prova. Quando esta camada ainda estava um pouco úmida, uma segunda camada (reboco) foi aplicada, compactando-se e posteriormente nivelando com uma desempenadeira (Figura 26).

Figura 26 – Aplicação da argamassa de revestimento (A e B) e compactação e nivelamento da mesma (C).



### 3.2.6.2. Produção do pigmento argiloso

Os pigmentos foram obtidos por meio da limpeza manual com peneiramento para a retirada do excesso de matéria orgânica contido na argila vermelha do Paracuri, com posterior decantação, secagem e moagem em moinho de bolas Marconi modelo

MA 500/CF deste material (Figura 27). A quantidade de pigmento foi dosada de acordo com a tonalidade de cor pretendida (Figura 28).

Figura 27 – Limpeza manual (A) e secagem da argila (B e C).



Figura 28 – Moagem em moinho de bolas (A e B) e pigmento (C).



Prevendo-se que a tonalidade final poderia variar entre 40 e 50% de sua intensidade cromática inicialmente produzida (SISI et. al., 1998), as quantidades de pigmento foram testadas previamente à sua aplicação. Foram realizados testes com 5, 10, 20 e 50 cm<sup>3</sup> do pigmento (Figura 29) já disperso misturando estas quantidades em 1 litro de caiação. Os pigmentos foram embebidos em água quente para assegurar completa dispersão e misturados com batedor manual.

Figura 29 – Testes com diversas quantidades de pigmento para escolha do tom de ocre.



### 3.2.6.3. Produção e aplicação das tintas

A produção da tinta de restauro foi realizada por meio da reprodução e teste de diferentes receitas de pinturas à base de cal com a incorporação de componentes argilosos dos materiais de solos coletados na forma de pigmento, e adições de óleo de linhaça, cola e látex da sorveira (Tabela 6) para conferir algumas propriedades.

Tabela 6 – Propriedades dos aditivos a serem utilizados na produção da tinta de restauro

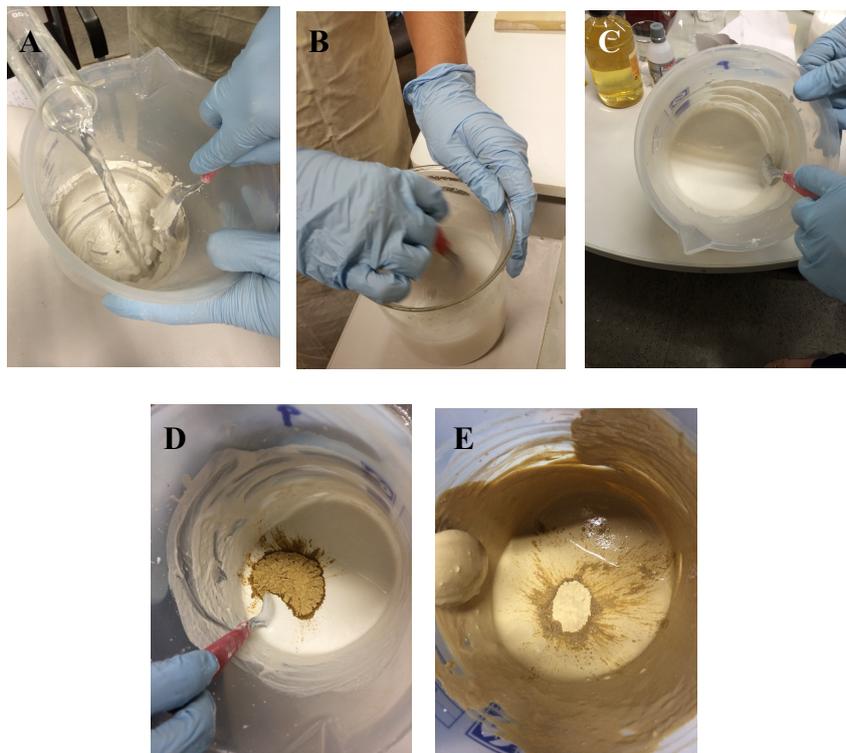
<b>Aditivo</b>	<b>Propriedade</b>
<b>Óleo de linhaça</b>	Agente formador de filme, com polimerização por oxidação ao ar
<b>Cola</b>	Agente fixador
<b>Leite da sorveira</b>	Agente fixador

A dosagem dos componentes da tinta foi: 500ml de H<sub>2</sub>O; 100g de cal hidratada; 10g de pigmento; 20ml de cola PVA ou 20ml de látex da sorveira; 10ml de óleo de linhaça. E as formulações utilizadas são as constantes em Kanan (1996) e variações das receitas relatadas em documentos escritos dos viajantes setecentistas Martius e Spix (1819) e de Daniel (2004), com algumas alterações para melhorar as propriedades destas tintas:

MODO DE PREPARO (adaptação das formulações de Kanan (1996) e Uemoto (1991) e do modo relatado de incorporar a argila e o látex da sorveira de Martius e Spix (1819) e de Daniel (2004) à caiação) - Figura 30

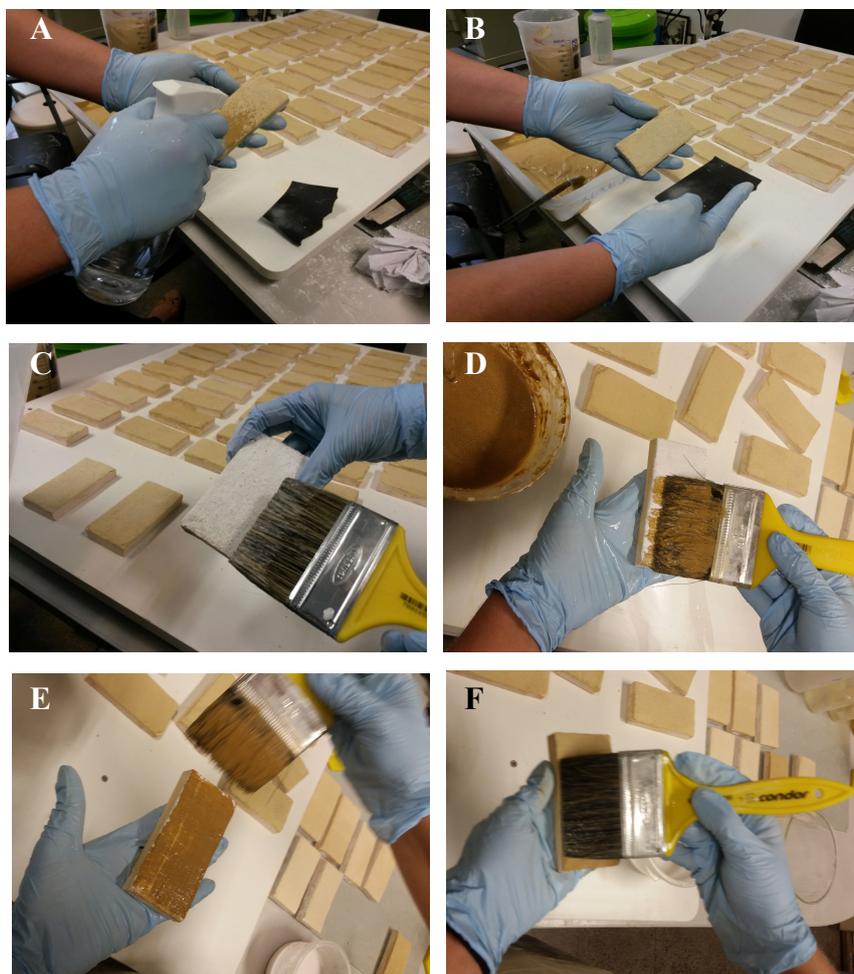
- a. Diluir a cal hidratada com água até atingir uma consistência cremosa fina;
- b. Em outro recipiente, dissolver a cola branca com água misturando com o auxílio de um bastão;
- c. Misturar as duas soluções, quando for o caso da adição de cola;
- d. Adicionar óleo de linhaça (na proporção de 1 colher de sopa para um balde);
- e. Filtrar o creme de cal com coador de pano ou peneira fina;
- f. Quando for o caso, adicionar o leite da sorveira à argila como pigmento, amassando-os com água;
- g. Adicionar e misturar vagarosamente a mistura do pigmento com o látex da sorveira, ou somente o pigmento previamente disperso, se for o caso, com batedor manual;
- h. Diluir até atingir consistência cremosa bem fina. Quando uma água clara aparecer na superfície da mesma, a tinta está pronta para a aplicação.

Figura 30 – Produção da tinta (formulação com cola) em laboratório: diluição da cal hidratada em água (A); mistura com a cola diluída (B); mistura com adição de óleo de linhaça (C); adição do pigmento (D); mistura com o pigmento (E).



Após a aplicação da argamassa de revestimento nas bases cerâmicas, foi realizado o preparo da superfície argamassada, lixando-a com lixa d'água nº 180 e molhando-a previamente. A pintura foi aplicada em três uniformes demãos, perpendiculares entre si, com brocha macia (100mm). A primeira demão, no sentido horizontal, constituiu uma camada fina e sem pigmento, destinada a impregnar a superfície. A segunda demão, no sentido vertical, foi aplicada após suficiente secagem da primeira e cobriu perfeitamente a primeira. Após suficiente secagem, a terceira demão foi aplicada, perpendicularmente, para acabamento (Figura 31).

Figura 31 – Aplicação da tinta nos corpos de prova: preparação da superfície argamassada com umedecimento (A) e lixamento (B); impregnação com caiação - tinta mais diluída (aguada de cal) (C); aplicação da primeira demão de tinta com pigmento (D); aplicação da segunda demão, perpendicular à primeira (E); e aplicação da terceira demão de tinta, no sentido oposto à segunda (F).



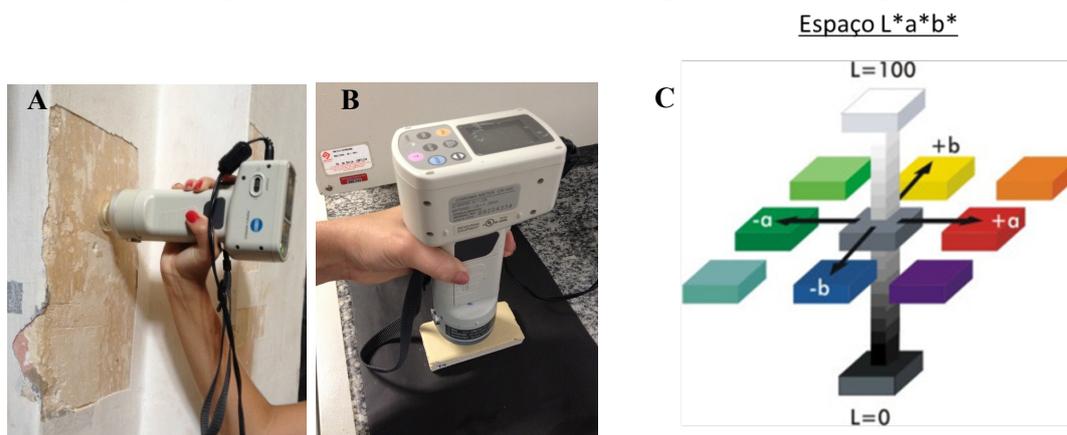
### 3.2.7. Colorimetria

A caracterização cromática das pinturas foi realizada utilizando um colorímetro (Figura 12) de marca Konica Minolta, modelo Cr 400, do Laboratório de Materiais Dentários da Faculdade de Odontologia da UFPA. Por meio da colorimetria, transformou-se em valores as principais características das cores usando a escala CieLAB, que indicou a medida da variedade de tons utilizados.

O sistema CieLAB foi concebido pela Comissão Internacional de Iluminação (CIE) para fornecer uma escala padrão de cor uniforme, cujos valores podem servir de comparação. Este, tem como base três eixos diferentes: o eixo “L”, que registram as informações de luminosidade, variando do mais escuro, preto, cujo valor mínimo é zero, ao o mais claro, branco, com valor máximo de 100, e que representa um difusor de reflexão perfeito; e os eixos “a” e “b”, que guardam as informações de cor, sendo o eixo

“a” o que fornece a variação de cores do verde (-a) para o vermelho ou magenta (+a), e o “b”, o eixo da variação do azul (-b) para o amarelo (+b). E, o centro do eixo deste diagrama é acromático. Por meio destas três coordenadas, situa-se a cor na Espaço (Figura 32).

Figura 32 - Procedimento realizado com o colorímetro obtenção das referências de cor *in loco* (A); obtenção das referências de cor dos corpos de prova em laboratório (B); e diagrama esquemático do sistema CieLAB. Fonte: <http://corisectelmo.blogspot.com.br> (C)



Com fins comparativos, as medidas de cor aconteceram para as tintas aplicadas nos corpos de prova e para as edificações elencadas. Nos edifícios históricos, obviamente, as leituras de colorimetria foram mais limitadas em função das reduzidas áreas de acesso às pinturas antigas para a não interferência no patrimônio.

Para cada um dos corpos de prova e para cada uma das camadas de pintura analisadas foram medidas as coordenadas CieLAB em 5 (cinco) áreas distintas e, para cada uma, foram realizadas 3 (três) leituras de referência de cor para, então, obter-se as médias destas medidas.

As camadas de pintura onde fez-se a colorimetria são de cores que vão do bege ao ocre, para as quais se atribuiu a possível ocorrência de tintas à base de cal com argilas.

As medições realizadas na Capela Pombo ocorreram em torno de 11:30 horas, portanto, em condições de alta luminosidade natural em dia ensolarado, uma vez que localizadas na fachada (Figura 33). Foram medidas coordenadas de áreas da camada de cor ocre (1ª camada de tinta) (Figura 34) onde aparentemente as cores ainda se encontravam menos alteradas.

Figura 33 - Localização em planta (A) e em elevação (B) das áreas onde foram realizadas as medições de colorimetria da Capela Pombo.

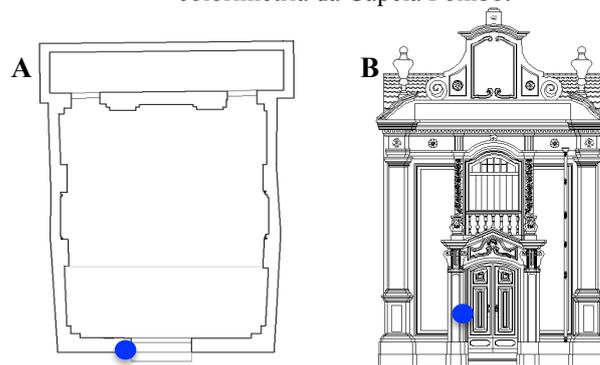
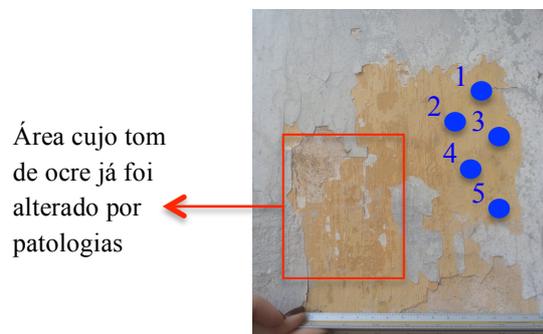


Figura 34 - Localização das áreas da camada ocre (1ª camada de pintura), onde foi realizada a colorimetria na fachada da Capela Pombo.



No interior da Capela da Ordem Terceira do Carmo (Figura 35), foi realizada a colorimetria em duas camadas de pintura, uma bege claro (3ª camada de pintura na estratigrafia), e outra amarela com áreas em vermelho (fingido) (Figura 36), situadas em regiões que haviam sido recentemente prospectadas durante a obra de restauro que estava ocorrendo na ocasião das medições.

Figura 35 - Localização em planta (A) e em vista (B) das áreas aonde foi realizada a colorimetria na Capela da Ordem Terceira do Carmo.

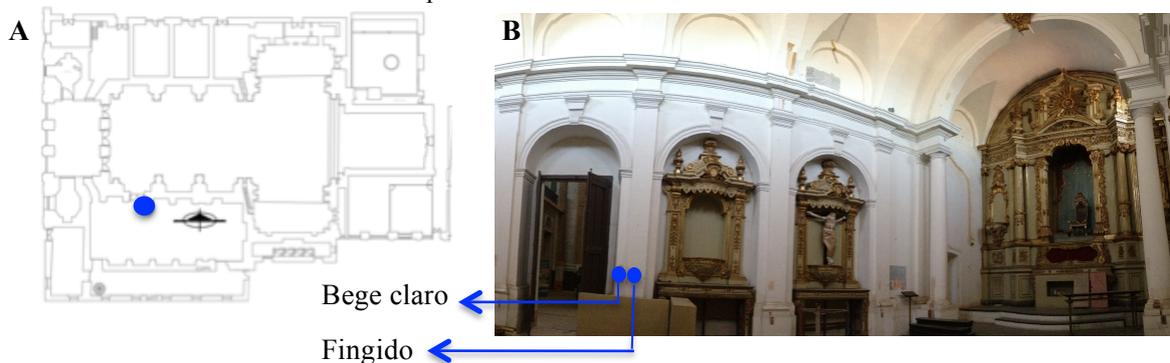
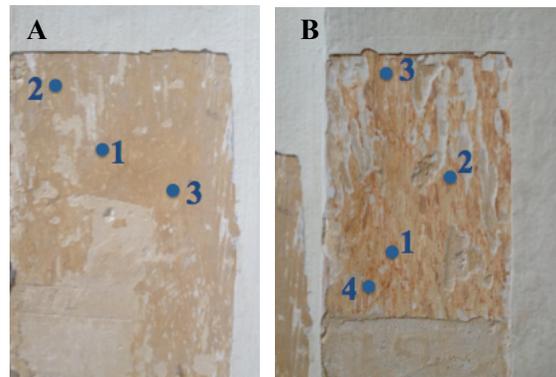


Figura 36 - Localização das áreas onde foram realizadas as medições de cor nas camadas bege claro (3ª camada de pintura) (A) e camada amarela com vermelho (fingido) (B) no interior da Capela da Ordem Terceira do Carmo.

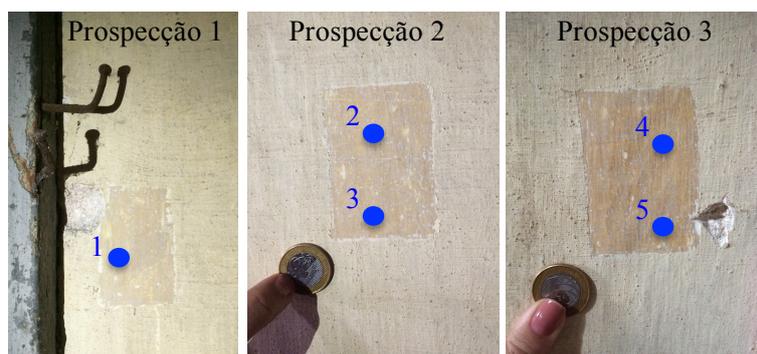


Na Igreja de Nossa Senhora das Mercês as medições ocorreram em pontos da mesma parede do coro da edificação donde foram coletadas as amostras de camadas de pintura, e em condições de baixa luminosidade (Figura 37). As áreas da parede selecionadas para fazer as leituras com o colorímetro são três. Estas, foram minimamente prospectadas junto à regiões onde já haviam perdas de material para não ocasionar mais danos no edifício (Figura 38).

Figura 37 - Localização em planta (A) e em vista (B) das áreas aonde foram realizadas as medições de colorimetria na Igreja de Nossa Senhora das Mercês.



Figura 38 - Localização das áreas onde foram realizadas as medições de cor na camada amarela (3ª camada de pintura na estratigrafia) prospectadas no interior da Igreja de Nossa Senhora das Mercês.



### 3.2.8. Medições de brilho

As medições de brilho foram realizadas com o medidor de brilho da marca Homis Controle e Instrumentação modelo HP300 do Laboratório de Corrosão da Eletronorte (Centrais Elétricas do Norte do Brasil S.A.), conforme a ASTM D523-08 de método de teste padrão para brilho e a ABNT NBR 15299 que estabelece o método para determinação de brilho em películas de tinta ou verniz, classificado de acordo com a ABNT NBR 11702, com base na medida fotoelétrica da reflexão da luz incidente nos ângulos de 20°, 60° e 85° diretamente nas superfícies das películas.

Nos corpos de prova, o brilho foi medido em 5 áreas centralizadas por pontos definidos (Figuras 38 e 39) de cada corpo de prova e, em cada ponto, foram feitas 3 leituras para, então, obter-se uma média do valor de brilho nestes pontos.

Figura 39 – Desenho esquemático dos corpos de prova com localização dos pontos de medida de brilho.

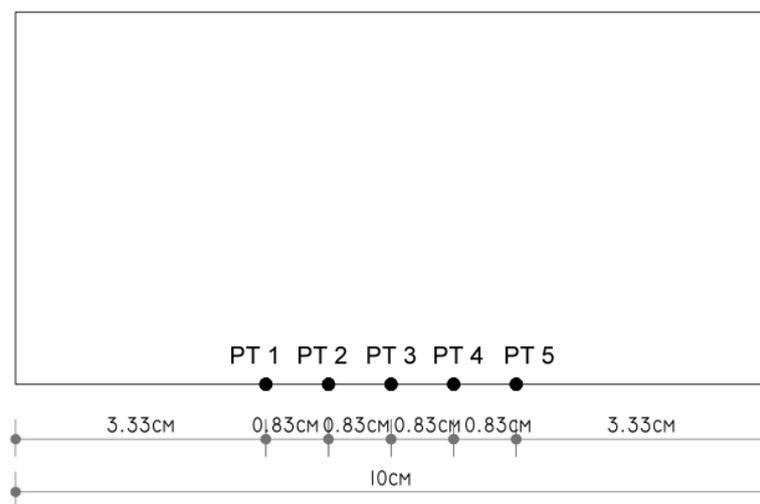


Figura 40 – Medição do brilho em pontos definidos do corpo de prova.



Também foram realizadas medições *in loco*, em duas das edificações estudadas: na Capela Pombo (Figuras 41 e 42) e na Igreja de Nossa Senhora das Mercês (Figuras 43 e 44). Em cada uma destas, também foram feitas medições em 5 áreas das paredes e, em cada uma, foram feitas 3 leituras para, então, obter-se uma média do valor de brilho nestes pontos.

Figura 41 – Localização em planta (A) e elevação (B) das áreas de medição de brilho na fachada da Capela Pombo.

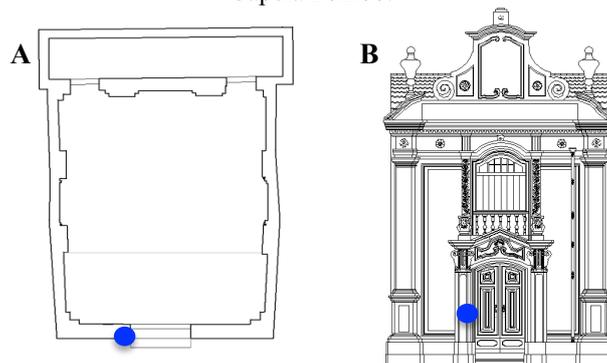


Figura 42 - Localização das áreas da camada de cor ocre (1ª camada de pintura na estratigrafia) onde foram realizadas as medições de brilho na fachada da Capela Pombo (A) e procedimento de obtenção dos valores de brilho com o medidor (B).

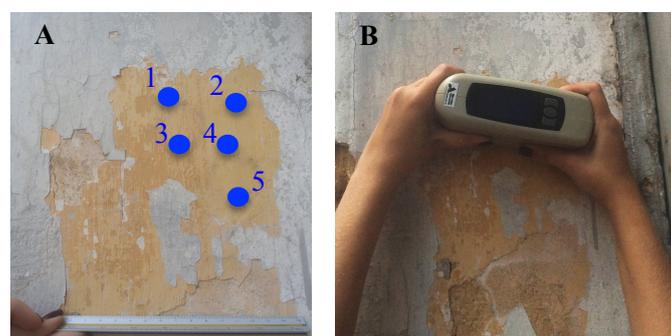
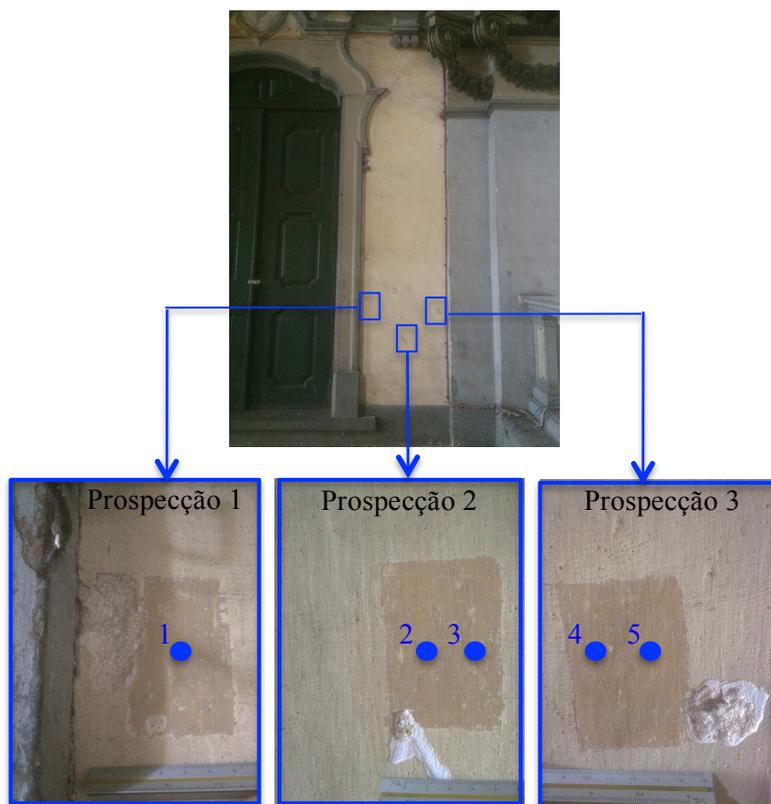


Figura 43 – Localização em planta (A) e em elevação (B) das áreas de medição de brilho no interior da Igreja de Nossa Senhora das Mercês.



Figura 44 - Localização das áreas onde foram realizadas as medições de brilho na camada amarela (3ª camada de pintura na estratigrafia) prospectadas no interior da Igreja de Nossa Senhora das Mercês.



As camadas pictóricas onde o brilho foi medido nas edificações correspondem às mesmas onde ocorreram as medições de colorimetria. As áreas foram selecionadas em função do tamanho que comportasse a superfície do medidor de brilho.

Em virtude da finalização da obra de restauro que ocorreu na Capela da Ordem Terceira do Carmo antes do término da pesquisa, não foi possível medir o brilho de suas camadas de pintura antigas visto que estas já haviam sido encobertas por repinturas.

### 3.2.9. Ensaios para avaliação das tintas

Após as medições de cor e brilho para análise de aspectos estéticos, foram realizados ensaios para a avaliação de outras variáveis relacionadas às propriedades das tintas produzidas em laboratório. Dos 20 (vinte) corpos de prova confeccionados, 18 (dezoito) foram submetidos à ensaios, sendo 3 (três) com a aplicação de cada uma das duas tintas (uma com cola, outra com látex da sorveira) para cada ensaio. Os outros 2 (dois) corpos de prova que não foram ensaiados são à título de controle, para fins de comparação (Tabela 7).

Tabela 7 – Corpos de prova submetidos aos ensaios para avaliação de suas propriedades.

Composição básica dos corpos de prova	Corpos de prova	Submetidos à/ ao:				
		Ataque salino	Teste do cachimbo	Análise de colonização microbológica	Análise de pulverulência	Não foram submetidos à ensaios (controle)
Placa cerâmica + argamassa + tinta à cal + pigmento + óleo de linhaça + cola branca	TC-AS1	X				
	TC-AS2	X				
	TC-AS3	X				
	TC-TC1		X			
	TC-TC2		X			
	TC-TC3		X			
	TC-CM1			X	X	
	TC-CM2			X	X	
	TC-CM3			X	X	
	TC-C					X
Placa cerâmica + argamassa + tinta à cal + pigmento + óleo de linhaça + látex da sorveira	TL-AS1	X				
	TL-AS2	X				
	TL-AS3	X				
	TL-TC1		X			
	TL-TC2		X			
	TL-TC3		X			
	TL-CM1			X	X	
	TL-CM2			X	X	
	TL-CM3			X	X	
	TL-C					X
Total de corpos de prova			20			

Os ensaios correspondem ao intemperismo acelerado com sais – ataque salino para analisar a resistência à cristalização de sais solúveis; ao ensaio de permeabilidade e absorção de água à baixa pressão pelo método do cachimbo; à análise de colonização microbológica; e à análise de pulverulência das tintas para avaliar o desempenho superficial.

### 3.2.9.1. Intemperismo acelerado com sais – ataque salino

Para avaliar a resistência dos materiais à sais e identificar a deterioração e as alterações decorrentes de ataque salino (cristalização de sais solúveis), os corpos de prova foram submetidos ao ensaio de intemperismo acelerado simulado por meio de imersões em uma solução saturada de sal e secagem em estufa.

O reagente (sal) utilizado na análise corresponde ao cloreto de sódio, sal comum em edificações do século XVIII e presente no aerossol especialmente de áreas litorâneas.

O método é baseado na norma portuguesa 88.26 do LNEC (Laboratório Nacional de Engenharia Civil), de janeiro de 1971, direcionada para agregados seguindo adaptações do NTPR (Núcleo de Tecnologia da Preservação e da Restauração), sendo o procedimento adotado da seguinte forma:

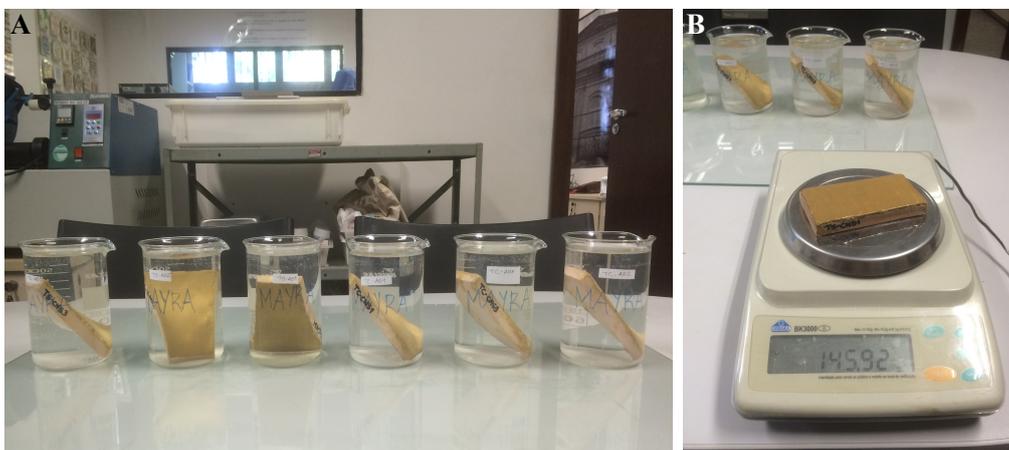
a. Os corpos de prova foram colocados em estufa por 24 horas a 75°C, esfriaram em dessecador para depois anotar seu peso seco;

b. Acrescentou-se em seis béquer, cada um com 500ml de água deionizada, o cloreto de sódio (1kg de sal para 3 litros de água), agitando as soluções rapidamente até sua saturação;

c. Três corpos de prova com aplicação da tinta com cola e três com o látex da sorveira foram inseridos, um em cada béquer contendo solução saturada, permanecendo por 24 horas e depois sendo retirados e pesados para anotação de seus pesos quando úmidos (Figura 45);

d. Colocou-se os mesmos imediatamente em estufa por 24 horas e retirou-se para pesagem e anotação da massa. E assim sucessivamente até o rompimento dos materiais de revestimento.

Figura 45 – Imersão dos corpos de prova em soluções saturadas de cloreto de sódio (A) e pesagem dos corpos de prova (B).



### 3.2.9.2. Permeabilidade e absorção de água pelo método do cachimbo

O ensaio pelo Método do Cachimbo, determina a absorção de água e a permeabilidade do revestimento. O procedimento de ensaio é proposto pelo *Centre Scientifique et Technique de la Construction* (CSTC, 1982) e pela *Réunion Internationale des Laboratoires d'Essais et de Recherches sur les Matériaux et les Constructions* 62 (RILEM, 1982).

O teste foi realizado nos revestimentos dos corpos de prova (três com tinta com cola e três contendo látex da sorveira) (Figura 46) com idade de 6 meses e na parede da Capela Pombo (Figuras 47), edificação do século XVIII. Utilizou-se três cachimbos do Laboratório Experimental de Materiais de Construção da Faculdade de Engenharia Civil da UFPA, que foram fixados (com os corpos de prova posicionados verticalmente) nos revestimentos com massa de calafetar, procurando-se fixar os mesmos em locais que não apresentam fissuras visíveis.

Figura 46 – Ensaio realizado com o corpo de prova na posição vertical com o cachimbo fixado com massa de calafetar: vista frontal (A) e vista lateral (B).

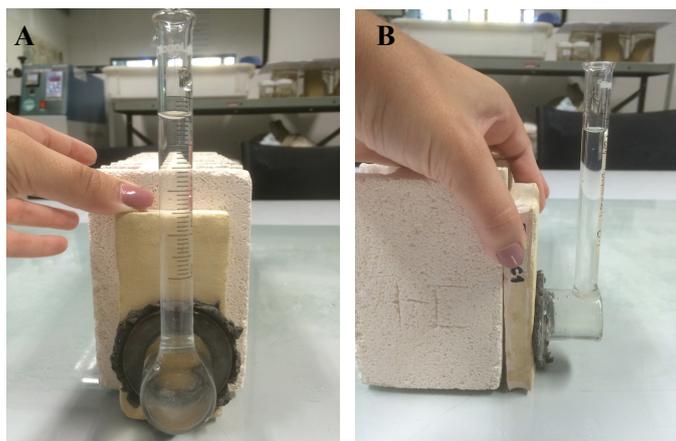
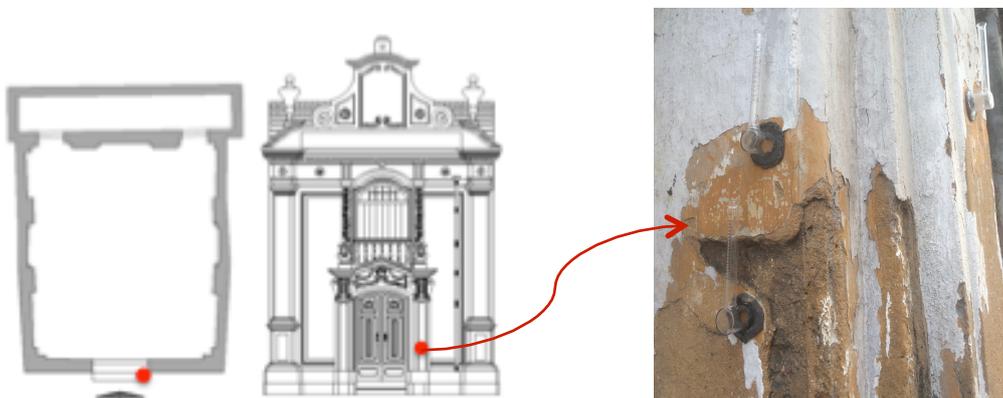


Figura 47 - Localização das áreas onde foram fixados os cachimbos na Capela Pombo.



Após sua fixação, os cachimbos, tubos de vidro em forma de “L” que seguem as recomendações do CSTC (1982) graduados em décimos de milímetro, foram preenchidos com água, pissetada até o volume de 4,00cm<sup>3</sup>. Utilizando-se um cronômetro, foi realizada a leitura da diminuição do nível da água em ml (mililitro) a cada minuto<sup>11</sup> até completar 15 minutos de ensaio para as três determinações. Assim, foram obtidos os valores individuais da absorção de água (ml) e a taxa de absorção de água (ml/min), notados em forma de gráfico.

### 3.2.9.3. Avaliação da pulverulência

O desempenho superficial com relação à pulverulência<sup>12</sup> das tintas aplicadas sobre os corpos de prova foi analisado com um ensaio simples e prático: um tecido na cor preta foi levemente pressionado em movimentos circulares (três movimentos) sobre cada um dos 3 (três) corpos de prova (Figura 48) com aplicação de cada formulação de tinta.

Figura 48 – Ensaio para análise da pulverulência da tinta aplicada sobre corpo de prova.



### 3.2.9.4. Avaliação da colonização microbiológica

#### 3.2.9.4.1 Microscopia ótica

Para a avaliação da colonização microbiológica nas tintas, 16 (dezesesseis) placas RODAC pintadas com as tintas produzidas em laboratório e 6 (seis) dos corpos de prova (três com cada tipo de tinta) foram inseridos no interior da Capela Pombo, em

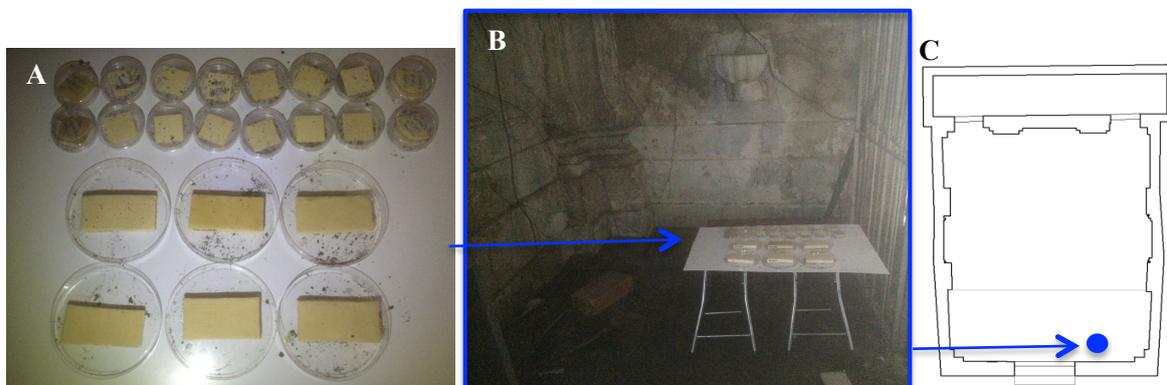
---

<sup>11</sup> O CSTC prevê leituras do nível da água aos 5, 10 e 15 minutos. No entanto, nesta pesquisa foram realizadas leituras a cada minuto, conforme proposto por SELMO (1989), aumentando assim a precisão da curva do gráfico obtido.

<sup>12</sup> É a facilidade que a tinta apresenta ao sair do substrato com uma simples pressão dos dedos. Deve ser baixa para garantir a coesão com a superfície (D'ALMEIDA, 2008, p.58). Pode ainda ser definida como o material particulado depositado sobre a superfície, sem apresentar adesão ou coesão sobre esta.

local extremamente propício à proliferação de microorganismos, em ambiente fechado, úmido, com pouca iluminação natural e nenhuma iluminação artificial (Figura 49).

Figura 49 - Placas com aplicação das tintas e corpos de prova (A) depositados no interior da Capela Pombo (B) e sua localização em planta (C).



As amostras permaneceram no local por 30 (trinta) dias. Antes do experimento e ao seu término, tanto as tintas contidas nas placas RODAC quanto nos corpos de prova foram analisadas e fotografadas em microscópio ótico Nikon Japan Y-IDT em uma magnificação de 400X (com este valor convertido a um fator 2,5) com câmera digital Nikon acoplada utilizando o software Nis-Elements F, do Instituto de Ciências Biológicas da UFPA para a observação dos microorganismos desenvolvidos.

Oito das placas de Petri tiveram aplicação da tinta contendo látex da sorveira e, nas outras oito, aplicou-se a tinta com cola PVA. Em metade destas quantidades, as camadas de tinta foram de menor espessura e na outra metade mais espessas.

Do total de placas, quatro (duas com aplicação da tinta com látex e duas com cola) foram inseridas no interior da edificação mas permaneceram vedadas para não ter contato com agentes atmosféricos do ambiente. Estas amostras corresponderam a placas controle, para fins comparativos.

#### 3.2.9.4.2 Experimento acelerado

Para avaliar a biorreceptividade das tintas produzidas em laboratório, foi realizado um experimento acelerado por meio da inoculação de esporos fúngicos sobre as tintas produzidas com sorveira e com látex.

O experimento foi conduzido no Laboratório de Micologia do Instituto de Ciências Biológicas/UFPA.

Para seleção do microorganismo foi realizada coleta de fungos do ar pela técnica de sedimentação, que consistiu na exposição de placas de Petri contendo ágar Sabouraud com cloranfenicol durante 15 minutos no ambiente interno da capela Pombo

(Figura 50). Após crescimento foi selecionada uma colônia de fungo filamentoso de rápido desenvolvimento e com esporulação. A colônia foi isolada em ágar Sabouraud e a identificação foi realizada com base nas características macroscópicas e preparo de lâminas para exame das características microestruturais em microscópio ótico Olympus BX41 e estudo comparativo com os parâmetros utilizados na taxonomia clássica conforme literatura especializada (LACAZ et al., 1998).

Figura 50 - Placa aberta com meio de cultura (A) no interior da Capela Pombo (B) e sua localização em planta (C).



Em função de sua velocidade de crescimento, a espécie selecionada foi identificada como *Penicillium* sp., caracterizado pela produção de conídios (esporos) em conidióforos ramificados. Considerado um fungo alergênico comumente encontrado no ar e relatado na literatura por Shirakawa et. al (2002), Guglielminetti et al. (1994), Berner et al. (1997), Saad (2002) e Silva (2009) como um dos contaminantes de pinturas murais.

Para o ensaio, foi preparada uma suspensão de esporos em 10 ml solução salina com Tween 80 a 0,1%. Os conídios de *Penicillium* foram obtidos de uma colônia com 7 dias de crescimento, raspando-se a superfície da colônia com uma alça de inoculação, transferindo-se os esporos para 10 ml de solução salina com Tween 80. Após homogeneização em agitador de soluções Phoenix AP56 (Figura 51), foi retirada uma alíquota da suspensão para contagem dos esporos.

Figura 51 - Colônias do fungo *Penicillium sp.* isolado (A); retirada de esporos para suspensão (B); e mistura das suspensões em agitador de tubo de ensaio (C).



Com auxílio de uma câmara de Neubauer (Figura 52) foi estimado o número de conídios/ml desta suspensão. A contagem dos conídios foi realizada em microscópio óptico com aumento de 250 x.

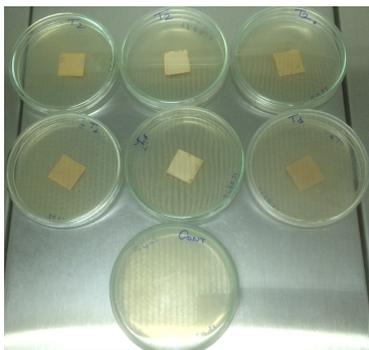
Figura 52 - Câmara de Neubauer com lamínula de vidro.



Pra garantir as condições de esterilidade, o procedimento foi realizado em capela de fluxo laminar vertical, onde 1 ml da suspensão contendo  $3,5 \times 10^6$  conídios/ml foi semeado em placa de Petri de 90 mm sobre o qual foram vertidos 20 ml de ágar Sabouraud com cloranfenicol (técnica *Pour Plate*). As tintas foram aplicadas em duas demãos sobre lamínulas de vidro de 24 x 24 mm e espessura 0,13-0,16mm, previamente esterilizadas em autoclave. Após solidificação do meio de cultura, depositou-se sobre o meio uma lamínula com a aplicação da tinta, pressionando-a suavemente.

Os testes foram conduzidos em triplicata, totalizando um conjunto de 7 (sete) placas, sendo 3 (três) com aplicação da tinta com látex da sorveira, 3 (três) contendo a tinta com cola PVA e uma placa sem aplicação de tinta sobre a lamínula foi utilizada como controle (Figura 53).

Figura 53 - Placas de Petri contendo lamínulas de vidro pintadas sobrepostas ao meio Agar Sabouraud com suspensões de esporos de *Penicillium* sp.



As placas foram incubadas à temperatura ambiente ( $\pm 30^\circ$ ) realizando-se observações diárias e registro fotográfico com câmera digital Canon Ultrasonic EOS20D com objetiva de 100 mm do Laboratório de Materiais Dentários da UFPA e os resultados foram avaliados pela observação visual do crescimento fúngico.

#### 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

O item Resultados e Discussões da dissertação de mestrado está organizado em dois artigos, submetidos a periódicos internacionais.

O primeiro artigo é intitulado “*Characterization of painting layers from Belém's eighteenth century's religious buildings*”, submetido ao periódico *Materials Characterization* (Elsevier – *Qualis A2* – Interdisciplinar), e o segundo, intitula-se “*Paints for intervention in historic buildings with lime and clay based coatings*” submetido ao periódico *Construction and Building Materials* (Elsevier – *Qualis A2* – Interdisciplinar).

Os artigos foram organizados de forma a contemplar pontos importantes no sentido do estudo das tintas à base de cal e argilas em edificações históricas.

O primeiro, trata das caracterizações física, química e mineralógica de revestimentos pictóricos antigos e seus substratos, especificamente os de pinturas murais do século XVIII de edifícios religiosos da cidade de Belém, como subsídios fundamentais para a compreensão dos materiais e de futuras intervenções restaurativas em sistemas construtivos que possam ocorrer com tintas de mesma base. Estas edificações foram elencadas em função de serem as que provavelmente ainda mantêm vestígios de camadas pictóricas antigas. A escolha do recorte temporal se fez uma vez que as tintas à base de cal e argilas em Belém predominaram neste século.

O segundo, diz respeito à produção de tintas em laboratório e à caracterização e avaliação das mesmas. A confecção destas tintas se baseou em formulações de referências históricas e usuais da técnica da caição e nas caracterizações realizadas no primeiro artigo. Com relação às propriedades das tintas produzidas, avaliou-se as variáveis: cor, brilho, composição, permeabilidade, pulverulência e resistência à colonização microbiológica e ao ataque salino. Estes estudos iniciais com relação às características destas tintas contribui como passo significativo no sentido do desenvolvimento e/ou aprimoramento de tintas que preencham quesitos de compatibilidade teóricos e tecnológicos de restauro para revestimentos à base de cal e argilas.

4.1 ARTIGO 01: *CHARACTERIZATION OF PAINTING LAYERS FROM BELÉM'S EIGHTEENTH CENTURY'S RELIGIOUS BUILDINGS*

Artigo submetido ao periódico *Materials Characterization* em 10/09/2015.

**A manuscript number has been assigned: MTL-15896**

---

De: **ees.materialschar.0.33de94.9843178a@eesmail.elsevier.com** em nome de **Materials Characterization** (mtl@elsevier.com)

Enviada: sexta-feira, 11 de setembro de 2015 07:01:15

Para: mayramartins@hotmail.com

Ms. Ref. No.: MTL-15896

Title: Characterization of painting layers from Belém's eighteenth century's religious buildings

Materials Characterization

Dear Ms. Mayra Martins Silva,

Your submission entitled "Characterization of painting layers from Belém's eighteenth century's religious buildings" has been assigned the following manuscript number: MTL-15896.

You may check on the progress of your paper by logging on to the Elsevier Editorial System as an author. The URL is <http://ees.elsevier.com/materialschar/>.

Your username is: mayramartins@hotmail.com

If you need to retrieve password details, please go to: [http://ees.elsevier.com/materialschar/automail\\_query.asp](http://ees.elsevier.com/materialschar/automail_query.asp)

Thank you for submitting your work to this journal.

Kind regards,

Materials Characterization

-----  
For further assistance, please visit our customer support site at <http://help.elsevier.com/app/answers/list/p/7923>. Here you can search for solutions on a range of topics, find answers to frequently asked questions and learn more about EES via interactive tutorials. You will also find our 24/7 support contact details should you need any further assistance from one of our customer support representatives.

## Characterization of painting layers from Belém's eighteenth century's religious buildings

Mayra Martins Silva<sup>\*(1)</sup>; Thais Alessandra Bastos Caminha Sanjad<sup>(1)</sup>; Rômulo Simões Angélica<sup>(2)</sup>

(1) Universidade Federal do Pará (UFPA) – LACORE (Laboratório de Conservação, Restauração e Reabilitação) – Programa de Pós-Graduação em Arquitetura e Urbanismo (PPGAU).

(2) Universidade Federal do Pará – LCM (Laboratório de Caracterização Mineral) – Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica (PPGG).

(\*) Corresponding Author (mayramartins@hotmail.com)

### Abstract

In this research, material characteristics of historic mural paintings from in Pombo Chapel, Carmo's Third Order Chapel and Nossa Senhora das Mercês's Church, 18th century religious buildings located in Belém, a northern Brazilian city, were investigated in order to subsidize conservation and restoration interventions. For this purpose, pictorial and mortar samples from selected prospected areas were collected, and their physical, chemical and mineralogical compositions were determined by Colorimetry, measurement of specular gloss, acid-digestion for determining the probable proportion of mortar/ substrate components, Optical Microscopy, Scanning Electron Microscopy, X-ray Diffraction and Fourier Transform Infrared Spectroscopy. Analysis results showed that all samples had a significant number of layers (at least five), with successive recent paintings overlapping the ancient ones. The eighteenth-century original layers are mainly composed by lime binding on which clay and iron oxides pigments were applied. The identification of calcite ( $\text{CaCO}_3$ ), kaolinite ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ) and goethite ( $\text{FeO}(\text{OH})$ ) and the measured ochre hues infers that. A certain variety of painting techniques was also verified in the stratigraphy. They range from limewash until marmorized paintings called *escaiola*. The materials characterization is a very important contribution to the study of eighteenth-century architecture's coatings and helps to embase compatible restoration treatments in this kind of constructive system.

**Keywords:** eighteenth-century architecture; ancient painting layer; lime painting; clay and iron oxide pigments; conservation and restoration.

## 1. INTRODUCTION

Wall paintings have coating and finishing properties and mainly protection and decoration functions. Beyond, they are also one of the most common practices of color testimony in architecture. Depending on the technique, wall paintings generally possess a layered structure consisting of support, ground and the paint layer [1]. The paint or pictorial layer is the basic element of a paint, consisting of a mixture of materials, basically pigments and binding media, whose composition gives color quality [2] and reveals the usage of certain materials in time. These are aspects that must be considered in the process of restoring historical paintings.

Paints, along with other painting materials, constitute the human expression form used since antiquity, with natural pigments and binders [3] and can be found in architecture at different times in human history.

The limewash, a lime-based paint, which can be white or colored by the addition of pigments and colorants in the preparation of lime [4] is an example of a very recurrent wall painting technique presented in the descriptions of eighteenth and nineteenth century's European travelers [5][6][7][8][9][10][11] about Brazilian buildings' coatings at these colonization and imperial times.

However, the number of historical buildings where wall paintings still remain with vestiges of ancient paints or even that paintings are still made with traditional techniques has decreased. In the contemporaneity, surfaces are being renewing and much of the wealth and of the unique qualities of traditional lime paintings execution methods is being lost [12].

In Belém – PA, northern Brazil, eastern Amazon, the ancient buildings that preserve more material traces of the original paint layers are representatives of eighteenth century's religious architecture. These paintings, besides suffering deterioration caused by weathering, have also been seen as a sacrificial material [12], so that the technological evolution brought the replacement of ancient paints by polymer coatings that also generate incompatibilities with traditional construction systems.

Thus, a larger and technological study about the characteristics of ancient paintings

specifically from Pombo Chapel, Carmo's Third Order Chapel and Nossa Senhora das Mercês's Church is critical, as they are getting lost, even representing the understanding of the chromatic changes that the buildings have suffered over the years and being a historical record of a building existence way at a time.

Besides, physical, chemical and mineralogical characterizations of this material allow consistent conservative and restorative interventions, since the knowledge of the material is an essential step to restore, once its only the matter that is restored [13].

The aim of this research is, therefore, to identify and characterize ancient paintings on historical monuments of Belém's eighteenth century in order to have subsidies for its conservation and restoration.

### 3. MATERIALS AND METHODS

The materials of the research are the painting layers from Belém's eighteenth century's religious buildings: Pombo Chapel, Carmo's Third Order Chapel and Nossa Senhora das Mercês's Church (Figure 1).



Figure 1: Pombo Chapel (A), Nossa Senhora das Mercês Church (B) e Carmo's Third Order Chapel (C).

There is a lack of technological studies concerning to these construction's painting materials and, especially in the case of Pombo Chapel, in what concerns to past interventions, its paintings have never been subjected to any past restoration itself, only repaints, thus guaranteeing the materials and color palette authenticity. Hence, it presents itself as a good opportunity to study the paint layers materiality for further conservation.

### 3.1 SAMPLING

For further material and technical characterization, at least three areas of each building were prospected to an insightful selection of the samples collect. The selected areas for sampling are the ones with the maximum number of layers and wich visually probably contained remnants of eighteenth century's paintings and ancient substract (lime, clay and sand based mortar) in function of their texture and color.

In order not to cause extensive damages once the buildings are historical and need to be preserved, the samples of painting layers were very carefully collected with a scalpel from small areas (fragments of maximum 1cm), taken in adjacent regions of loss (e.g., fractures and lack of adhesion) (Figure 2). For the paintings substratum/ supports characterization, twenty grams of mortar from each building were also collected next to these areas of loss.

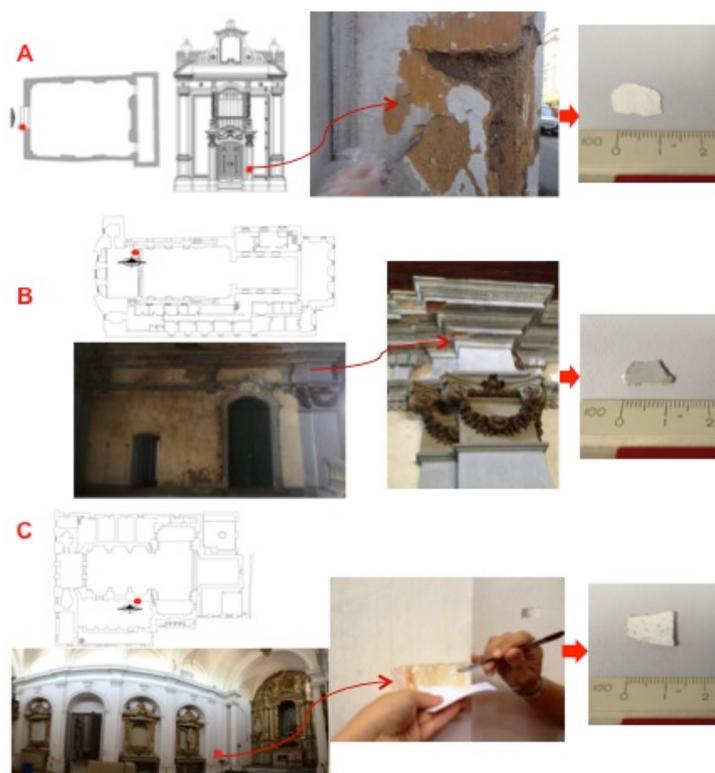


Figure 2: Painting samples and their respective locations of the allowed areas for sampling in Pombo Chapel

(A), Nossa Senhora das Mercês Church (B) and Carmo's Third Order Chapel (C).

### 3.2 *In Situ* Analysis

The undertaken research has combined *in situ* color material analysis by visible spectrophotometry and measurements of specular gloss, with laboratory analytical techniques.

#### 3.2.1 Colorimetry

Forty-five color measurements were performed *in situ* with a conventional spectrophotometer (Tristimulus Colorimeter CR-400, Konica Minolta, NJ), measured from five areas from each building's oldest colored layer. To obtain an average value, in each area, three measurements were taken after a soft cleaning with a brush. The goal was the objective color evaluation of the painting palette with trichromatic coordinates  $L^*a^*b^*$  and to perform a first spectral pigment discrimination. Although this technique is non-invasive, it wasn't possible to obtain data in many paint layer areas because of the restriction of conservation ethics imposed to sampling, since the ancient layers were underneath other more recent layers.

#### 3.2.2 Measurement of the specular gloss

In addition, to physical characterization the specular gloss was also measured. The measures were taken with a Glossmeter (Homis Controle e Instrumentação, HP300) from the Corrosion Laboratory in Eletronorte (*Centrais Elétricas do Norte do Brasil S.A.*). The measures were taken according to the Standard Test Method for Specular Gloss (ASTM D523-08) of nonmetallic specimens based on photoelectric measure of the incident light reflection geometries of 60, 20, and 85° directly on the paint surfaces.

In each one of the eighteenth century buildings, were made measurements on five areas, with three readings each, and then obtained the average value (stated in gloss units) of specular gloss.

### 3.3 Laboratorial Analysis

The collected painting samples were analyzed in the form of fragments in cross-sections and small amounts of the samples were powdered depending on the scope and instrumental techniques. The powder allowed the analysis of the paint composition, while with the cross-sections it was

possible to gather data about the number and paint layers stratigraphic succession, pictorial technique, morphology and optical properties.

### 3.3.1 Optical Microscopy (OM)

Optical Microscopy observations were made on cross-sections with a trinocular optical microscope Zeiss, AxioLab A1, with reflected light in dark field illumination with 50 and 100 magnification. The corresponding photographic documentation was obtained with a digital camera AxioCamICc1, PI 10x/22.

For cross-sections, the paint layers samples fractions of each building were embedded into an resin, polished with sandpapers of different grain sizes (200, 400, 600 and 1200 mesh), and lubricated in velvet paper with alumina. The samples were prepared and observed in microscope using equipment from the Laboratory of Restoration, Conservation and Rehabilitation (LACORE) in the Institute of Technology at UFPA.

### 3.3.2 X-Ray Diffraction (XRD)

The mineral components of the paintings' samples were identified by X-ray diffraction (XRD), using a XPERT PRO MPD diffractometer with a PW 3040/60 (theta-theta) PANalytical goniometer, copper anode ( $\lambda_{CuK\alpha 1} = 1.54060$ ),  $K\beta$  filter, 40kV tension generator and 30mA current generator. The scanning interval was 5–100°, which encompasses the principal peak characteristic of the target minerals. The analyses had a step of 0.0170 (2 $\theta$ ) and a step time of 10.3377s, and a fixed divergent gap of 0.2393 mm. These analyses were conducted in the UFPA Mineral Characterization Laboratory (LCM).

For the XRD analysis, micro-preparation was used, in which small amounts of the samples were powdered and placed on a Silicon (zero-background) sample holder. This type of preparation was used due to the low amount of each sample.

### 3.3.3 Scanning Electron Microscopy (SEM-EDS)

The cross-sections observed in the OM were coated with thin layer of gold on EMILECH K550X auto fine coater and analyzed by Scanning Electron Microscopy coupled with Energy

Dispersive System (SEM-EDS). The Scanning Electron Microscopy (SEM) images and EDS analysis were obtained at an accelerating voltage of 20 kV using a LEO equipment, model 1430 VP. EDS data were obtained with punctual elemental microanalysis. All equipments belong to Scanning Electron Microscopy Laboratory (LabMEV) of Geociences Institute at Federal University of Pará (UFPA).

#### 3.3.4 Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)

For the purpose of eighteenth century's layers chemical characterization and additional information concerning possible organic substances, Fourier Transform Infrared Spectroscopy was performed. For this analysis, a compressed pellet of each building's ancient layer was prepared, from 0,0015g of sample powdered with 0,2g of Potassium bromide (KBr), under a pressure of 1.8 Kbar.

FTIR spectra were obtained with a Fourier transform infrared spectrometer, Vertex 70, Bruker, on a spectral range of  $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ , with measurements taken at every  $4\text{ cm}^{-1}$ , in the Laboratory of Aplicated Mineralogy and Geochemistry (LaMIGA), from the Institute of Geosciences at UFPA.

#### 3.3.5 Probable proportion determination of the mortar components by acid-digestion

Painting substratum/ supports characterization was done by acid-digestion for the determination of the probable proportion of mortars components (lime, clay and sand) following the recommendations of Teutônico's Manual (1988) [14]. The procedures occurred in LACORE, to whom equipments belong to.

Mortar samples of each building were pulverized in an agate mortar enough to don't break the sand grains and then they were let dry into a stove at  $60^{\circ}\text{C}$  for 24 hours. Approximately 10g of each sample was weighed in analytical balance Gehaka BK3000, placed in a becker of 100ml previously weighed and then moistened with deionized water. About 50 ml of HCl 1:4 were added to dissolve the binders (carbonate-based acid-soluble aggregates). Deionized water was carefully added over the material and it was stirred with a glass rod until fine particles stay in suspension.

Then, the liquid with the suspended material was put on a filter paper, previously weighed. The procedure was repeated until the wash water came out clean and afterward the filter paper with thin particles and the becker with the acid-insoluble material were put in the stove with the temperature of 60°C for more 24 hours. After that, both filter paper and becker were let cool into desiccator and had their mass weighed in analytical balance, so that the percentages of mortar components were calculated.

## 4. RESULTS AND DISCUSSION

### 4.1 Physical characterization

In the cross-section views, painting layers appear in sequences corresponding to the technological principles of their different times and to the presence of latter re-paints as shown in Figure 3. The stratigraphy of Pombo Chapel shows five painting layers, all white, except the first one, that is yellow ochre. The most different layer morphology from these is the third one, seemed to be a ground preparation layer, more heterogeneous. Nossa Senhora das Mercês's Church's stratigraphic image shows seven painting layers wherein the oldest ones are white and yellow. The overlapping are repaints in grey in its various shades and its preparations. Carmo's Third Order Chapel has even more wall paintings, showing eight strata. It clearly has a differentiated paint technique, located in the fifth layer, wich color is yellow with red pigments imitating a marbled surface, named *Stucco-marmo* or *Escaiola* [15] [16], applied in many Belém's religious buildings in the twentieth century. The others layers colors are yellow ochre, light beige, salmon and white, located on the paintings prospection on the wall. SEM images shows the general smooth texture with small grains of the paints. The only grainy layers are the ground preparation ones.

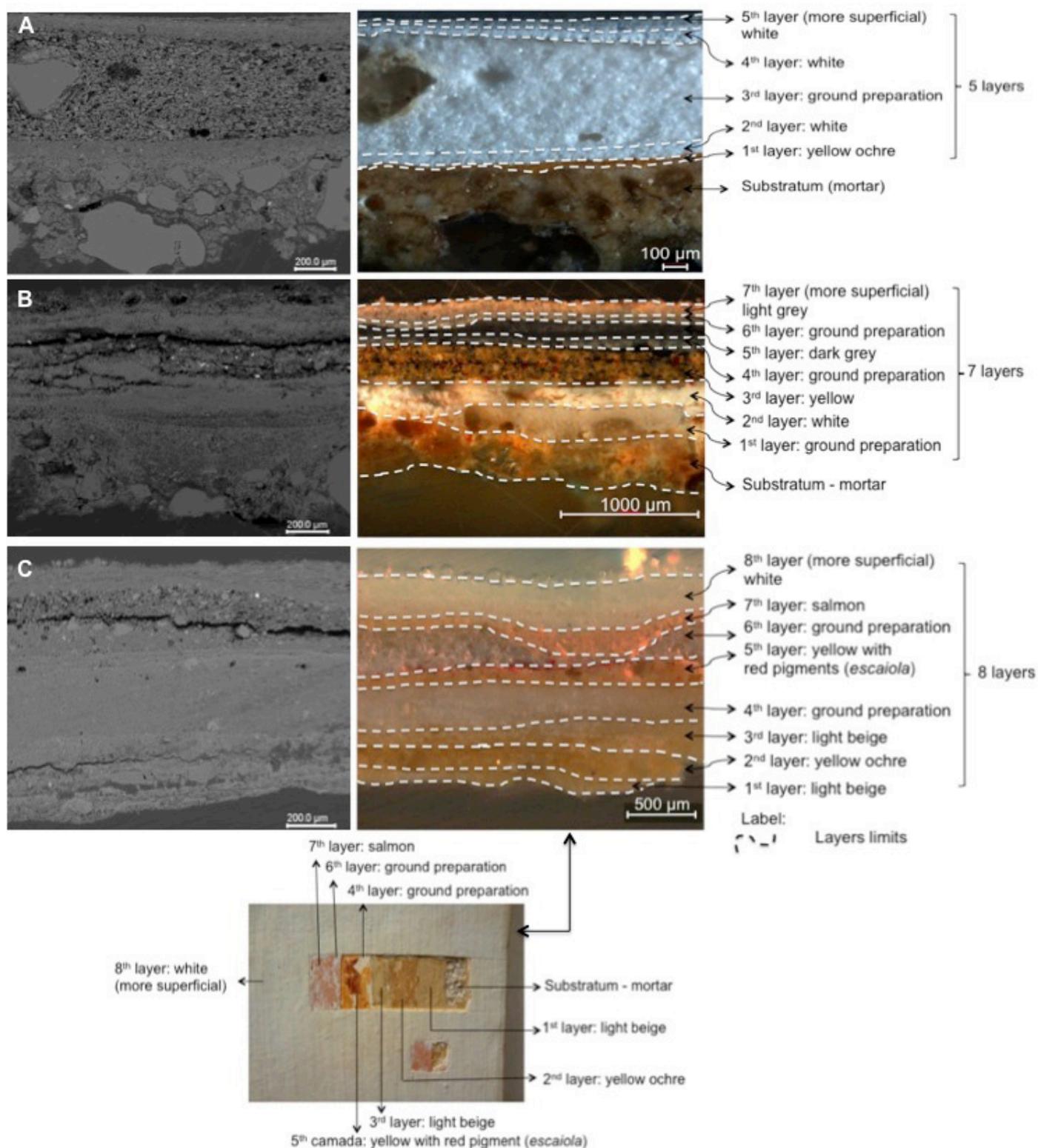


Figure 3: SEM images and cross section stratigraphies on optical microscope images from Pombo Chapel (at 100x magnification) (A), Nossa Senhora das Mercês Church (at 50x magnification) (B) and Carmo's Third Order Chapel (at 100x magnification)(C), and pictorial prospection of Carmo's Third Order Chapel (D).

The results of colorimetry (Table 1) show positive values of  $a^*$  and  $b^*$ , so obviously a higher chromophore content in the red and yellow (mostly yellow) domains and in its intermediate

hues. The high and positive  $L^*$  measured coordinates indicates the predominance of white rather than black and its influences in lighter hues. The tendency to red hues is greater in Carmo's Third Order Chapel's ochre layer and of yellow hues in Pombo Chapel's ochre layer. Although the results vary in the coordinates, they are in general alike, showing the paints could have even similar formulations, but the amounts of pigment and/ or the rudimentary characteristic of limewash technique provide hue variations even in the same area.

Table 1: Average values of colorimetry and specular gloss measurements on ochre layers of Pombo Chapel and Carmo's Third Order Chapel and on yellow layer of Nossa Senhora das Mercês Church.

	CieLa*b* coordinates			Specular Gloss (GU)
	L	a*	b*	
Pombo Chapel's ochre layer	79,60	+2,50	+29,93	1,70
Carmo's Third Order Chapel's ochre layer	74,18	+9,40	+24,75	2,00
Nossa Senhora das Mercês Church's yellow layer	74,95	+3,69	+24,88	2,60

The average measures of gloss vary between 1,7gu (gloss unit) and 2,6gu in the three buildings (Table 1), classifying the coatings as matte, according to the classification of Nunes [17], since they are under 3gu. The low values probably occur because of the roughness of the irregular coating applied surface, once specular gloss is related to surface factors such as roughness and color formulation, meaning pigment volume content [18] [19].

The probable proportions determination of the mortar components (medium value of three determinations) are 1:0,62:2,44, 1:0,17:2,55 and 1:0,37:2,50, respectively of Pombo Chapel, Carmo's Third Order Chapel and Nossa Senhora das Mercês Church. In that way, the substratum/supports characterization results of the three buildings are similar, around 1:2,5 binder:aggregate, in weight. This characterizes mortars with a strong components proportion, due to great quantities of binder. The small amounts of clay (or silt), suggest waste in the mixture, once it's considered a negligible proportion, what is common in ancient lime-based mortars due to there was no worry about material cleaning before its usage in constructions [20].

## 4.2 Mineralogical characterization

In Pombo Chapel's ochre paint layer sample, the mineral calcite ( $\text{CaCO}_3$ ) is the predominant, followed by gypsum ( $\text{Ca}(\text{SO}_4) \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ), halite ( $\text{NaCl}$ ) and, in smaller amounts, kaolinite ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ), goethite ( $\text{FeO}(\text{OH})$ ), muscovite ( $\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$ ) and quartz ( $\text{SiO}_2$ ) (Figure 4). The high amount of gypsum doesn't mean exactly its high quantity, it could occur due to its preferential orientation.

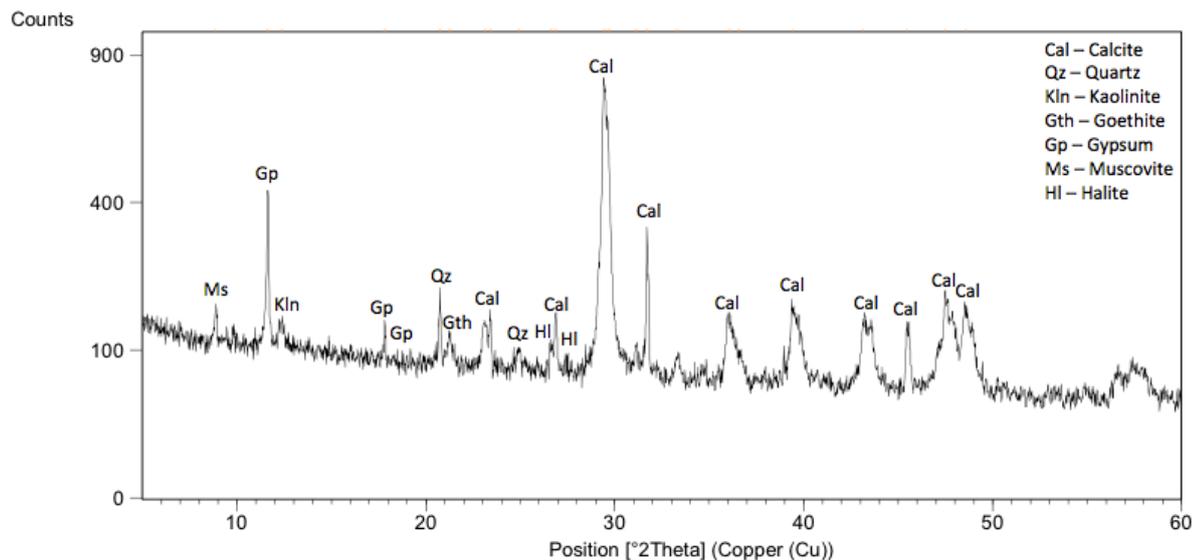


Figure 4: XRD pattern of Pombo Chapel's ochre paint layer sample.

The dominant calcite appears with double peaks in the diffractogram, showing a calcitic and a magnesian calcite that indicates different calcareous proveniences to their use as binding media to limewash. The identification of kaolinite and muscovite leads to clay minerals together with the iron oxide goethite as pigment, known as yellow earth. The joint occurrence of Fe oxides and kaolinite in continental sediments is understandable not only due to their simultaneous formation, but also due to similarity in their particle size and aggregation [21]. The iron oxide goethite might be the chromophore, in a matrix of white minerals like kaolin, gypsum, and quartz [22].

The gypsum with high crystallinity identified in the diffractogram indicates a neoformation product of association of  $\text{SO}_4$  from the car poluted atmosphere with the calcium present in the paint materials of the layer, once this sample was located on Pombo Chapel's façade painting.

The identification of halite in Pombo Chapel's ancient layer also indicates a product of neoformation, probably in its porosity. This is an evidence of a soluble salt presence which source may be the transport by rising damp and ground water, moisture downward, infiltration, or by climatic variations acting on the building over time. This chloride salt is a sign of a deterioration agent that could cause surface alterations, efflorescences and detachments of painting fragments by transformation of constituent materials and salt induced decay processes [23].

XRD pattern of Carmo's Third Order Chapel's ochre paint layer (Figure 5) revealed the minerals calcite and quartz as predominant and the clay mineral kaolinite in smaller amounts, also indicating lime and clay based painting in that layer.

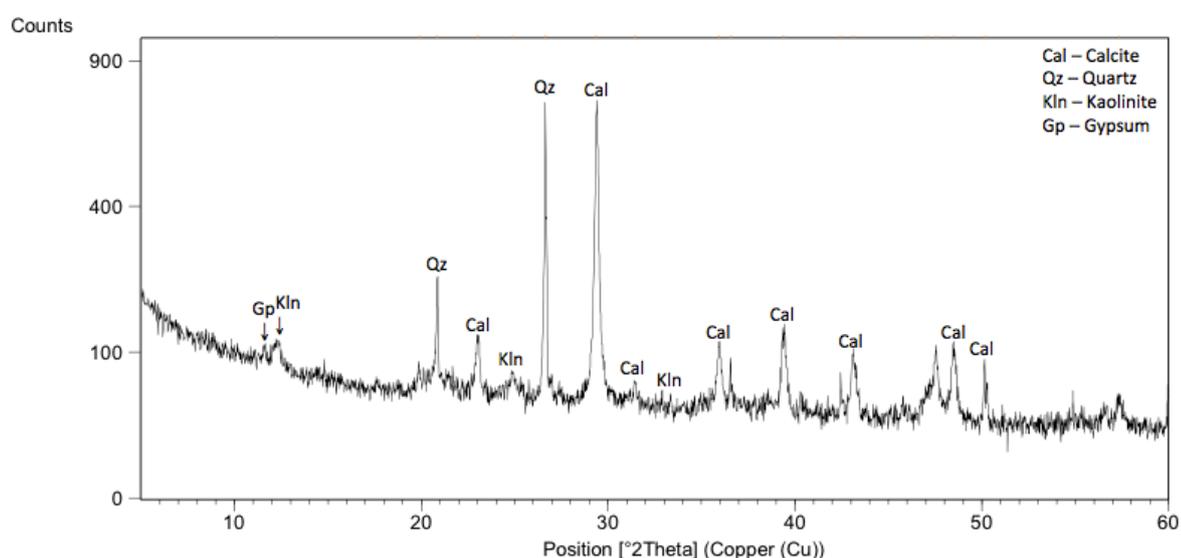


Figure 5: XRD pattern of Carmo's Third Order Chapel's ochre paint layer sample.

The presence of gypsum, as a neoformation product, in Carmo's Third Order Chapel's ochre layer with lower crystallinity and in smaller amounts than in Pombo Chapel's ochre layer could be due to the location of this sample, in an indoor environment, avoiding the exposure to atmospheric pollution.

Nossa Senhora das Mercês's Church's yellow paint layer showed in its diffraction pattern (Figure 6) calcite and gypsum as predominant, followed by quartz. Rutile ( $\text{TiO}_2$ ), pyrophyllite ( $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ) and small amounts of muscovite were also identified. As in Pombo Chapel's ochre layer, a mixture of calcitic and magnesian lime is present.

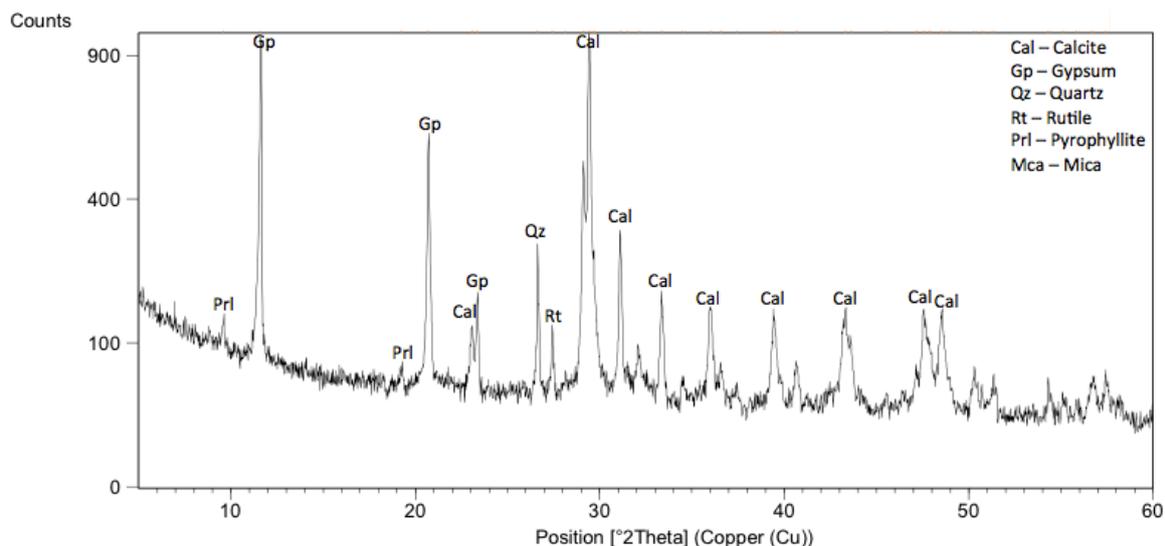


Figure 6: XRD pattern of Nossa Senhora das Mercês Church's yellow paint layer sample.

Rutile is a common detrital mineral of high pressure and temperature in igneous rocks that is nowadays one of the most often used in paint industry formulations, especially as a titanium dioxide white pigment [24][25]. This, may lead to the assumption that a recent commercial paint layer was used, but the fact that it is applied just above an ancient substrate and that it has the aspect (color and texture) of ancient paints, suggests that an imported nineteenth century paint could have been used.

### 4.3 Chemical characterization

The SEM/ EDS results from Pombo Chapel's sample show calcium (Ca), and silicon (Si) in all pictorial layers (Figure 7). These elements, together with the aluminum (Al) not only identified in the third layer (a ground one), reflect the composition of the possible mineral kaolinite in the four paint layers, also identified in the mineralogical analysis of the first layer (ochre). Silicon (Si) may occur also due to the presence of quartz ( $\text{SiO}_2$ ), also identified in the diffractogram of the analyzed sample. The titanium (Ti) presence in all paint layers, except the oldest one shows that the eighteenth century layer received repaints with coatings different in composition.

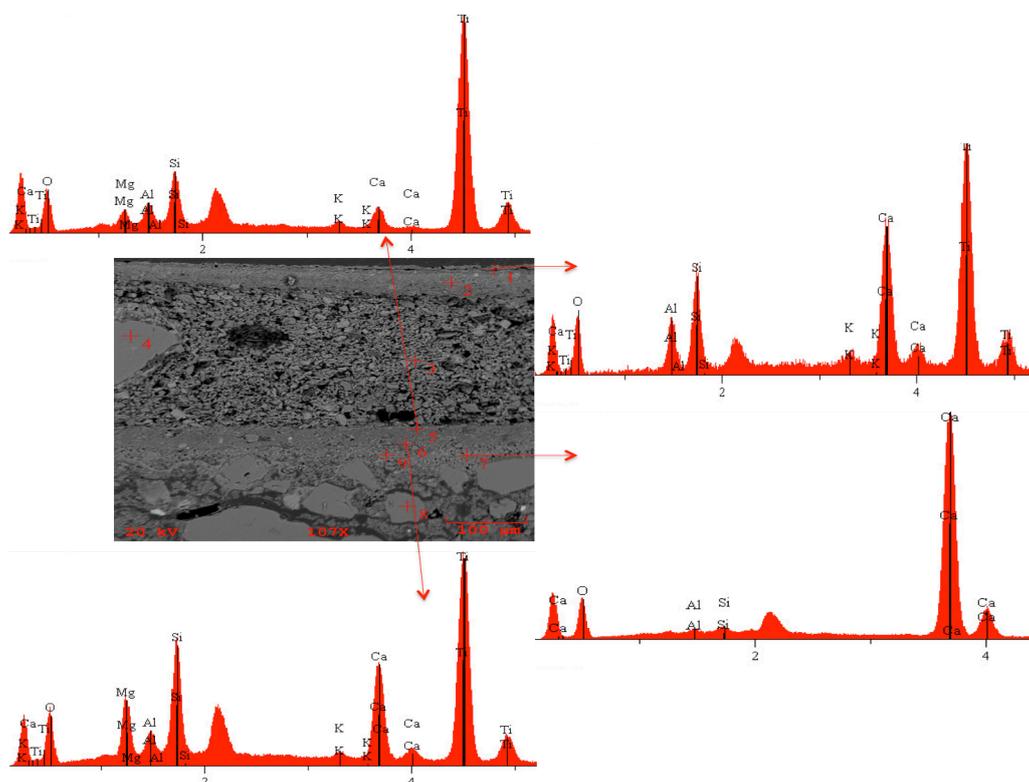


Figure 7: SEM image of Pombo Chapel's sample, which presents the respective punctual chemical analysis of painting layers.

Though DRX pattern shows the presence of goethite, iron (Fe) wasn't identified in the punctual chemical analysis of the Pombo Chapel's ochre layer. It can be explained by the low amount of this chromophore element in this painting. On the other hand, the magnesium (Mg) present in the SEM/ EDS analysis reinforces the magnesian calcite identified by DRX.

The semi quantitative chemical results (Figure 8) of Carmo's Third Order Chapel's reveal mainly calcium and carbon (C) in points of all layers paintings, indicating the presence of carbonate minerals such as calcite, identified in the mineralogical characterization of the ochre layer. Points located in the fifth, second and third layers, respectively, yellow with red pigment layer, light beige and ochre layers identify the element Fe, which can indicate the presence of iron oxides hematite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) or goethite [26] [27]. The iron oxides as chromophore can explicate the value of  $a^*$  coordinate in colorimetry results and the low amounts of Fe could be due to the presence of other minerals such as calcite and quartz in higher concentrations.

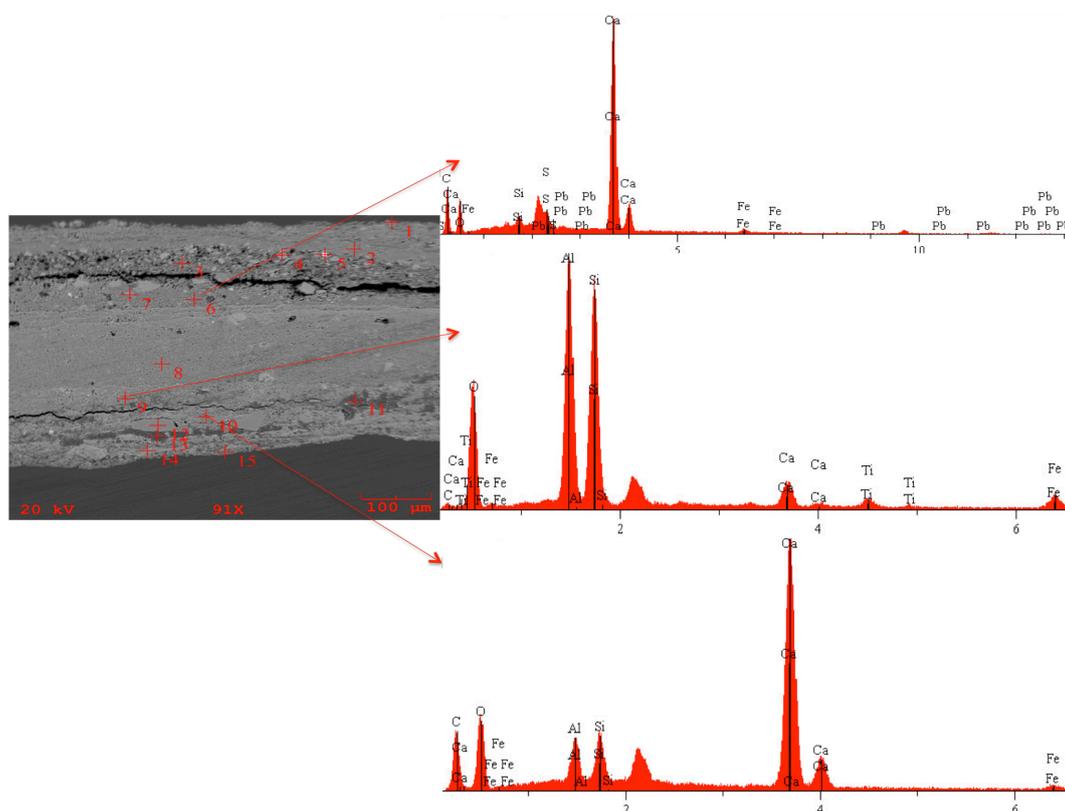


Figure 8: SEM image of Carmo's Third Order Chapel's sample, which presents the respective punctual chemical analysis of painting layers.

Specifically hematite, should be used in *Escaiola* as a main chromophore of red iron oxide pigment [20] also called red ochre, where goethite is usually also present but in small amounts [23]. In red ochres the main chromophore is iron sesquioxide and the range of hues depends on the proportions of both iron oxide and/or hydroxides. Also, other iron oxides such as magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), maghemite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) and lepidocrocite ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ), in varying amounts may occur as natural or synthetic red ochre chromophore [22] [27].

In addition, there are points identified specially in the upper painting layers, which is noted in the presence of titanium, a typically occurrence of industrial coatings with rutile. In this way, the cause of its identification should be related to recent interventions and the percolation of this element through the porosity of the older layers closest to the assumed likely eighteenth century's paint layers, the first and the second ones, light beige and ochre, respectively.

Titanium was also identified in Nossa Senhora das Mercês's Church's painting layers and not only in the more recent paints as in the yellow layer. This, hypothesizes a contamination by

overlapped repaints, but the amounts of rutile identified in XRD results and its distribution in this layer that can be seen in SEM image suggest the usage this in the paint formulation itself, that not necessarily is a polymer one.

The traced elements are carbon, calcium, and sulfur (S) in the yellow layer (third layer) confirming the occurrence of calcite and gypsum in the mineralogical characterization. Furthermore, magnesium (Mg), which is also present in all layers of paintings, together with carbon and calcium may be associated to dolomite, a lime and magnesium carbonate often used in recent limewashed paintings (Figure 9). The occurrence of lead (Pb) reflects the chemical composition of eighteenth and nineteenth mural paintings with ceruse, a lead carbonate, obtained by metal oxidation and often used since the classic antiquity as a color fixative [28].

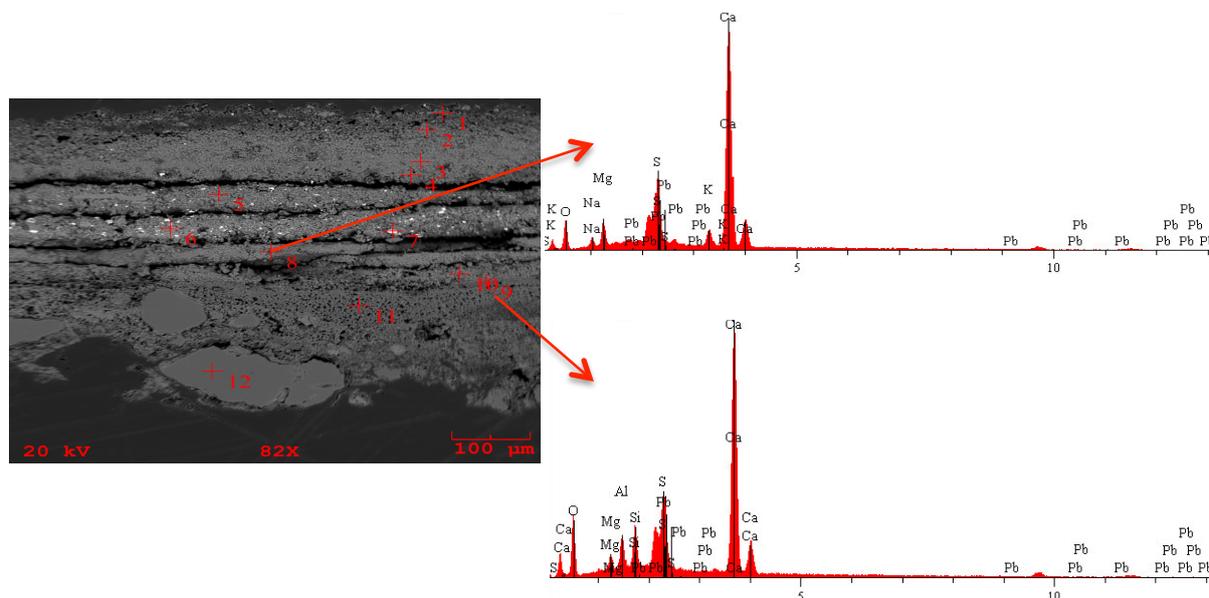


Figure 9: SEM image of Nossa Senhora das Mercês Church's sample, which presents the respective punctual chemical analysis of painting layers.

The infrared spectroscopy analysis (Figure 10) of the three ancient paintings revealed bands on the OH-stretching of inner-surface hydroxyl groups region, from  $3790$  to  $33621\text{cm}^{-1}$ , and OH stretching of  $\text{H}_2\text{O}$  at  $3407\text{ cm}^{-1}$  in Pombo Chapel and Nossa Senhora das Mercês Church. Also  $913$ - $915\text{ cm}^{-1}$  are related to probably OH deformation of inner hydroxyl groups [29]. The bands at  $1034\text{ cm}^{-1}$ ,  $1036\text{ cm}^{-1}$  represents Si-O stretching in all samples, as  $1115\text{ cm}^{-1}$  in Nossa Senhora das Mercês Church's. According to Madejová and Komadel [28],  $797\text{ cm}^{-1}$ , noted at the spectrum of

Pombo Chapel's sample, shows a Si–O stretching of quartz and silica, and the bands present in all samples around  $542\text{cm}^{-1}$  are attributed to Al–O–Si deformation and  $470\text{--}472\text{ cm}^{-1}$  to Si–O–Si deformation in kaolinites.

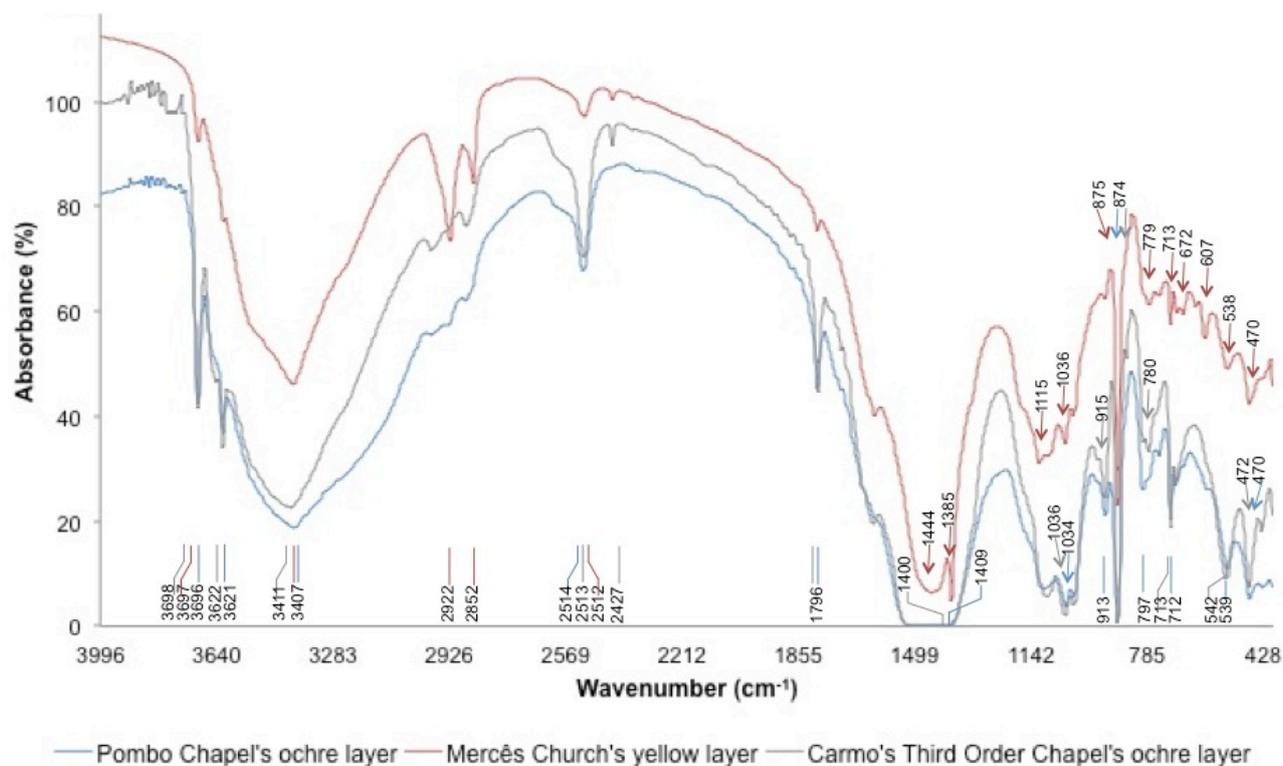


Figure 10: FTIR spectra of Pombo Chapel's ochre paint layer, Carmo's Third Order Chapel's ochre paint layer and Nossa Senhora das Mercês Church's yellow paint layer.

In the other hand, Edwards et al. [30] identify the  $538\text{ cm}^{-1}$  and  $470\text{ cm}^{-1}$  bands, both present in Nossa Senhora das Mercês Church, respectively as C–O–C and C=C=C assignments of resins, specifically Sandarac and Rosin. The spectrum of this Church's sample also presents organic components in CH bond stretching area such as fatty acids ( $\text{CH}_2$ ) at  $2852\text{cm}^{-1}$  and  $2922\text{cm}^{-1}$  [32][32]. These organic components may be added to the paint in order to act as binding elements.

The absorption bands at  $712\text{--}713\text{ cm}^{-1}$  ensure the presence of  $\text{CaCO}_3$  [33] and at  $874\text{--}875\text{ cm}^{-1}$  assigns  $\text{CO}_3^{2-}$  [34] in all analyzed samples. Calcite and  $\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$  are confirmed in Nossa Senhora das Mercês Church's sample at  $1444\text{ cm}^{-1}$  [33].

FTIR analysis confirmed results obtained by XRD and SEM/ EDS showing infrared bands of calcite and quartz in the three analyzed painting layers and kaolinite in Pombo Chapel's. When

comparing the spectra, they seem to be, in general, similar, except for the organic bands present in Nossa Senhora das Mercês Church's sample.

For the specific identification of the organic compounds, other studies with different techniques comparing bands of isolated materials are suggested to confirm what are the ancient ingredients, if linseed oil, beeswax, egg yolk, glue or even other locally available material related by many authors as additives used in paints [32].

## 6. CONCLUSION

By the results obtained it can be noticed that all samples have a significant number of painting layers (at least 5 layers), which colors are beige, salmon, yellow (mostly ochre), gray and white, and also a certain variety of painting techniques used through out history of these three studied monuments. They vary from ancient techniques, such as limewash, until the use of elaborated techniques such as *Escaiola* and the usage of commercial industrial paints from recent periods.

In spite of the number of interventions with latter repaints and deterioration factors such as salt presence and gypsum formation, the buildings still keep the testimony of historic layers. Specially Carmo Third Order Chapel and Pombo Chapel clearly have remainings of their eighteenth century painting. In these two, the ancient paintings are characterized as lime and clay based paints, with the usage of clay and iron oxide pigments that confer the hues of ochre, confirmed by the identification of calcite, kaolinite and goethite in XRD patterns and by the chemical analysis. The ochre limewashes are also assigned by the  $+b^*$  values in the chromatic coordenates showing variations of hues and by the low values of gloss that indicates a rough and porous coating surface, characteristics from this artisanal technique.

The most different ancient layer characterized was from Nossa Senhora das Mercês Church, supposed to be a nineteenth century imported paint containing titanium and lead, besides organic components showed in FTIR analysis.

In this sense, physical, mineralogical and chemical characterizations generated essential knowledge of ancient pictorial layers and provided references about the colors, texture, gloss, compositions and even state of deterioration about these coatings, constituting an important documentation of a material testimony of history since paints are being considered a sacrificial material nowadays. It's also an essential subside for appropriate and compatible restorative actions in this eighteenth century monuments and the preservation of architectural heritage.

The study also emphasizes the importance of further research of this theme, especially regarding to the identification of organic additives that could eventually be constituents of limewashes and other paints as the presented in FTIR analysis.

### **Acknowledgments**

To CAPES (Brazilian Higher Education and training Concil) and to CNPq (Brazilian Nacional Concil for Research and Technology) for financial support for this research and for the scholarship to the first author; to Laboratory of Dentistry Materials of Institute of Odontology at UFPA for the Colorimetry analysis; to LabMEV and LaMIGA from Geociences Institute at UFPA for the SEM/EDS analysis and for the FTIR analyses; to the Corrosion Laboratory of Eletronorte/Eletronorte for specular gloss measurements.

### **REFERENCES**

- [1] Mora P, Mora L, Philippot P. Conservation of wall paintings. London: Butterworths; 1984.
- [2] Hradil D, Grygar, T, Hradilová J, Bezdicka P. Clay and iron oxide pigments in the history of painting. Applied Clay Science, 2003; 22: 223-236.
- [3] Braga M. Conservação e Restauro: Pedra, Pintura Mural e Pintura sobre Tela. Rio de Janeiro: Editora Rio; 2003.
- [4] Pinho FFS. Paredes de edificios antigos em Portugal. 2nd ed. Lisboa: LNEC; 2008.

- [5] Martius CFP von; Spix, JB von. Viagem pelo Brasil. In: Fichário Ernani Silva Bruno. Equipamentos, usos e costumes da casa brasileira, São Paulo: Museu da Casa Brasileira; 2001, p.188.
- [6] Kidder DP. Reminiscências de viagens e permanência no Brasil. In: Fichário Ernani Silva Bruno. Equipamentos, usos e costumes da casa brasileira, São Paulo: Museu da Casa Brasileira; 2001, p. 177.
- [7] Bettendorff JF. Chronica dos Padres da Companhia de Jesus no Maranhão (1698). Belém: SECULT; 1990.
- [8] Agassiz EC. Viagem ao Brasil: 1865-1866. Brasília: Senado Federal Conselho Editorial; 2000.
- [09] Cardim F. Tratados da terra e gente do Brasil 1583/1590. In: Fichário Ernani Silva Bruno. Equipamentos, usos e costumes da casa brasileira. São Paulo: Museu da Casa Brasileira; 2001, p.167.
- [10] Daniel J. Tesouro descoberto no máximo rio Amazonas 1722-1776. Rio de Janeiro: Contraponto; 2004.
- [11] Baena ALM. Ensaio Corográfico sobre a Província do Pará. Brasília: Senado Federal Conselho Editorial; 2004.
- [12] Kühl BM. O tratamento das superfícies arquitetônicas como problema teórico da restauração. Anais do Museu Paulista 2004; 12: 309-30.
- [13] Brandi C. Theory of Restoration. Roma: Istituto centrale per il restauro; 2005.
- [14] Teutônico, JM. A laboratory manual for architectural conservators. Roma: International Center for the Study of the Preservation and Restoration of Cultural Property; 1988.
- [15] Aguiar J, Tavares M, Mendonça I. Fingidos de madeira e de pedra, Breve histórico, técnicas de execução, de restauro e de conservação. Lisboa: CENFIC; 1998.
- [16] Salavessa E, Jalali S, Sousa LMO, Fernandes L, Duarte AM. Historical plasterwork techniques inspire new formulations. Construction and Building Materials 2013; 48: 858–67.
- [17] Nunes L de P, Lobo AC. Pintura industrial na proteção anticorrosiva. Rio de Janeiro:

Interciência; 1998.

[18] Järnström J, Ihalainen P, Backfolk K, Peltonen J. Roughness of pigment coatings and its influence on gloss. *Applied Surface Science* 2008; 254: 5741–9.

[19] Fletcher TE. A simple model to describe relationships between gloss behaviour, matting agent concentration and the rheology of matted paints and coatings. *Progress in Organic Coatings* 2002; 44: 25–36.

[20] Loureiro AMS, Angélica RS, Sanjad TABC, Oliveira MM de, Costa ML. Eflorescência salina na Igreja de Santo Alexandre, Belém - PA. *Ambiente Construído* 2015; 15: 71-83.

[21] Debnath NC, Vaidya SA. Application of X-ray diffraction technique for characterisation of pigments and control of paints quality. *Progress in Organic Coatings* 2006; 56: 159–68.

[22] Montagner C, Sanches D, Pedroso J, Melo MJ, Vilarigues M. Ochres and earths: Matrix and chromophores characterization of 19th and 20th century artist materials. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 2013; 103: 409–16.

[23] Bianchin S, Casellato U, Favaro M, Vigato PA. Painting technique and state of conservation of wall paintings at Qusayr Amra, Amman e Jordan. *Journal of Cultural Heritage* 2007; 8: 289-93.

[24] Jin P, Huang W, Jianhua-Wang, Zhao G, Wang X. The identification of the pigments used to paint statues of Feixiange Cliff in China in late 19th century by micro-Raman spectroscopy and scanning electron microscopy/energy dispersive X-ray analysis. *Journal of Molecular Structure* 2010; 983: 22-6.

[25] Wojciechowski K, Zukowska GZ, Korczagin I. Effect of TiO<sub>2</sub> on UV stability of polymeric binder films used in waterborne facade paints. *Progress in Organic Coatings* 2015; 85: 123-30.

[26] Gil M, Serrão V, Carvalho ML, Longelin S, Dias L, Cardoso A, Caldeira AT, Rosado T, Mirão J, Candeias AE. Material and diagnostic characterization of 17<sup>th</sup> century mural paintings by Spectra-Colorimetry and SEM-EDS: An insight look at José de Escovar Workshop at the Convent of Na Sra da Saudação (Southern Portugal). *Color research and application* 2014; 39: 288-306.

[27] Eliasa M, Chartiera C, Prévotb G, Garayc H, Vignaudd C. The colour of ochres explained by

their composition. *Materials Science and Engineering: B*. 2006; 127: 0–80.

[28] Fleury P. *Novo Tratado usual da pintura de edifícios e decoração*. Rio de Janeiro: H. Garnier; 1903.

[29] Madejová J, Komadel P. Baseline studies of the clay minerals society source clays: infrared methods. *Clay and clay minerals* 2001; 49: 410-32.

[30] Edwards HGM, Farwell DW, Daffner, L. Fourier- transform Raman spectroscopic study of natural waxes and resins. I. *Spectrochimica Acta Part A* 1996; 52: 1639-48.

[31] Rolere S, Liengprayoon S, Vaysse L, Sainte-Beuve J, Bonfils F. Investigating natural rubber composition with Fourier Transform Infrared (FT-IR) spectroscopy: a rapid and non-destructive method to determin both protein and lipid contents simultaneously. *Polymer Testing* 2015; 43: 83-93.

[32] Marras S, Pojana G, Ganzerla R, Marcomini A. Study and characterization of mural paintings from XIX Century in a noble Venetian (Italy) palace. *Microchemical Journal* 2010; 96: 397-405.

[33] Griffith WP. Raman Spectroscopy of Minerals. In: FARMER V.C. *The Infrared Spectra Of Minerals*. London: Mineralogical Society, 1974.

[34] Şerifaki K, Böke H, Yalçın S, İpekoğlu B. Characterization of materials used in the execution of historic oil paintings by XRD, SEM-EDS, TGA and LIBS analysis. *Materials Characterization* 2009; 60: 303–11.

4.2 ARTIGO 02: *PAINTS FOR INTERVENTION IN HISTORIC BUILDINGS WITH LIME AND CLAY BASED COATINGS: CHARACTERIZATION AND EVALUATION OF TWO FORMULATIONS USING A NATIVE SPECIE FROM THE AMAZON'S FLORA AND PVA GLUE AS ADDITIVES*

Artigo submetido ao periódico *Construction and Building Materials* em 31/08/2015.

---

**A manuscript number has been assigned: CONBUILDMAT-D-15-02926**

---

De: ees.conbuildmat.0.33a721.6073c111@eesmail.elsevier.com em nome de Construction & Building Materials (esubmissionsupport@elsevier.com)  
Enviada: terça-feira, 1 de setembro de 2015 10:26:05  
Para: mayramartins@hotmail.com  
Cc: thais@ufpa.br; mlc@ufpa.br; sol@ufpa.br

Ms. Ref. No.: CONBUILDMAT-D-15-02926  
Title: Paints for intervention in historic buildings with lime and clay based coatings: characterization and evaluation of two formulations using a native specie from the Amazon's flora and PVA glue as additives  
Construction & Building Materials

Dear Ms. Silva,

Your submission, referenced above, has been assigned the manuscript number CONBUILDMAT-D-15-02926 and has been assigned to an Editor who will handle peer review.

Please note that in most cases at least two reviews may be required before a decision on a manuscript is made. You will be notified by e-mail each time a reviewer agrees to review your manuscript.

To track the progress of your manuscript, please log in to <http://ees.elsevier.com/conbuildmat/> and click on the "Submissions Being Processed" folder.

Your username is: mayramartins@hotmail.com  
If you need to retrieve password details, please go to: [http://ees.elsevier.com/CONBUILDMAT/automail\\_query.asp](http://ees.elsevier.com/CONBUILDMAT/automail_query.asp)

Thank you for submitting your manuscript to Construction & Building Materials.

Kind regards,

Construction & Building Materials

=====  
For further assistance, please visit our customer support site at <http://help.elsevier.com/app/answers/list/p/7923>. Here you can search for solutions on a range of topics, find answers to frequently asked questions and learn more about EES via interactive tutorials. You will also find our 24/7 support contact details should you need any further assistance from one of our customer support representatives.

**Paints for intervention in historic buildings with lime and clay based coatings:  
characterization and evaluation of two formulations using a native specie from the Amazon's  
flora and PVA glue as additives**

Mayra Martins Silva<sup>\*(1)</sup>; Thais Alessandra Bastos Caminha Sanjad<sup>(1)</sup>; Marcondes Lima da Costa<sup>(2)</sup>; Solange do Perpétuo Socorro Evangelista Costa<sup>(3)</sup>

(1) Universidade Federal do Pará (UFPA) – LACORE (Laboratório de Conservação, Restauração e Reabilitação) – Programa de Pós-Graduação em Arquitetura e Urbanismo (PPGAU).

(2) Universidade Federal do Pará (UFPA) – LAMIGA (Laboratório de Mineralogia e Geoquímica Aplicada) – Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica (PPGG).

(3) Universidade Federal do Pará (UFPA) – LAMIC (Laboratório de Micologia)

(\*) Corresponding Author (mayramartins@hotmail.com)

**Abstract**

Supported on historic documents, two lime and clay based paint formulations were produced in laboratory in order to evaluate their basic characteristics as restoration materials to historic buildings with lime based components. The paints were made basically with lime, clay, water and linseed oil, and one formulation with PVA glue and the other with *Couma guianensis*' latex as fixative additives. Each component of the paints was characterized by XRD and FTIR and color and specular gloss measurements were performed on the paintings. The adequability of these paints was initially performed by the Pipe Method, salt crystallization test, dustiness visual analysis, and the analysis of microbiological growth on the paints. The results showed that the laboratory-produced paints' highlight theoretically and technologically compatible materials, but whose superficial performance should be subject of improvements to increase the durability of these produced coatings. The research also uncovers local materials from the Amazon region, whose usage could be further studied and recognized as potential raw materials for paints.

**Keywords:** limewash; lime and clay based paints; *Couma guianensis*' latex; PVA glue; Conservation and Restoration.

## 1. INTRODUCTION

The development of various areas of knowledge brought the evolution of production and application techniques, and the modification of the components and characteristics of paints. The lime, as a basic component of various historical materials, being widely used in the past, had its gradual disappearance, as well as practical experience of working with this, which brought difficulties for restoration works [1].

Beyond these difficulties, are the inadequacy problems of most commercially available materials, so that one of the problems of historic structures deterioration is mainly associated with the maintenance and restoration of mortars, plasters and lime-based paints. If these are not conserved with compatible materials and are exposed to weathering, deterioration will occur more quickly.

Besides, considering the influences of historical perspective of ancient paints transformation so that lime coatings have been replaced by current commercial paints that have completely different composition resulted from industrial processes, the technological evolution has led to completely changed physical structure that results in incompatible materials, not fulfilling some theoretical and technological requirements of restoration.

It is now inadmissible in conservation and restoration to disconsider the history and the time passage. Thus, the appreciation of authenticity as an intervention principle points materials and aesthetics compatibility issues, which in most cases can only be resolved, in architecture, by resorting to the original materials and building techniques, which are the most compatible. It is this unique materiality, in its transmission to the future's implications, induced not only by aesthetic reasons, but mainly for scientific reasons, that leads to study ancient painting practices [2].

The use of materials similar to the ones used in the past offer several advantages, such as maintaining the historical and architectural character, aging harmoniously, do less damage, being reversible, have physical and chemical similar properties [1]. Therefore, studies towards to the development of a restoring paint that resembles in constitution and organoleptic properties (visual

aspect) of ancient lime based paintings are an important tool in order to generate durability and compatibility of materials.

Furthermore, the information based in primary sources about seventeenth, eighteenth and middle nineteenth centuries Brazilian mural paints refer to a basically mineral material, constituted by lime and clays as pigments [3][4][5]. This documental legacy includes lime paints formulations with the use of Amazon raw materials to the limewashes whose reproduction and evaluation as restoration paint is a valuable investigative subject to the conservation of ancient lime based constructive systems.

European naturalist travelers reports such as Martius and Spix (1819)[6]'s reference a special material as fixative for the lime based paintings named “*Sorveira* milk” or “*sorva*”, popular names for the latex from a tree popularly called *Sorveira*, *couma*, or “milk tree”, whose specie is *Couma guianensis* Aubl., from the Apocynaceas family. These trees inhabit rainforest in solid ground and coastal or estuary regions, occurring mainly close to Belém, Cunani, Almerim and Prainha counties, and the latex is a white thick and viscous fluid that is insulating, being quite resistant to weather and humidity. And in addition to its function in limewash the walls, it can be used industrially in the production of gums and varnishes [7].

Despite its properties and abundance, there is a lack of studies about it as a potencial additive for paints. Moreover, besides being understudied, it also fell out of use. The most commonly used fixative in lime paintings nowadays is the PVA glue, cited in the Brazilian literature especially by Kanan (1996) [1] and Uemoto (1991) [8].

However, it's known that the natural wealth of the Amazon and its great potential in terms of locally available raw materials for processing and generating efficient products can be applied to architecture and even for other uses such as ceramic productions [9], therefore, the pursuit of using regional alternative materials can avoid the need to import products from other states or countries, which makes them more expensive and hampers the restoration of historic buildings.

In this sense, the aim of this research is, mainly based on historical references about

eighteenth century mural paintings, to reproduce a known lime and clay based paint formulation with PVA glue, and another variation of this using *Couma guianensis*' latex as fixative in the place of PVA glue, characterizing their components and having a preliminary evaluation of the properties and performance of the materials produced in laboratory for using as a compatible paint with historical buildings's lime based coatings.

### **3. MATERIALS AND METHODS**

The materials used for the production of paints were: commercial hydrated lime in powder form, linseed oil, polyvinyl acetate (PVA) glue, red clay collected from natural deposits located near Belém city in Paracuri - Icoaraci district – PA, Belém County and *Couma guianensis*' latex collected from trees located on Ceasa Highway, 1368-1506 - Curió Utinga, Belém city - PA (coordinates: 01° 26'12.69" South, 48° 26' 17.58" West) in property of Brazilian Company of Agricultural Research - Embrapa in its unit Eastern Amazon.

The materials were previously characterized with the usage of laboratory analysis: X-Ray Diffraction (XRD) and Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) for identification of crystalline and amorphous materials. Then, the paints were produced, characterized, applied on the specimens' ceramic basis with mortar, and had a preliminar evaluation concerning their permeability, dustiness, and resistance to salt deterioration and microbiological growth.

For the preparation of the specimens on which the paints were applied, it was used white clay for the ceramic base and commercial powder hydrated lime, Paracuri's red clay and sifted sand for the mortar, according to the eighteenth century traditional technique of lime mortar and painting coatings.

#### **3.1 SAMPLING**

Approximately 400 mL of latex were collected from *Couma guianensis*' trees. The extraction of the material was made on the stalks, approximately 1m30cm from ground. For extraction, cuts were carefully carried out with a rubber-tapping knife in order to minimize injuries on the trees while making the grooves. A plastic container was located a few centimeters below the

cut to collect the latex runoff. The knife was cleaned before its use in new trees to prevent the transmission of fungi and bacteria.

Since it is a material constituent of the genetic heritage of Amazon flora, to collect the *Couma guianensis*' latex, a Material's Transfer Agreement was made, regarding the transfer of genetic heritage components sample for scientific research without economic potential, according to the relevant requirements of Embrapa in its decentralized Eastern Amazon unit.

### 3.2 Specimens

Eighteen ceramic specimens (Table 1) on wich mortar and paints coatings were applied were produced in Laboratory of Restoration, Conservation and Rehabilitation (LACORE) in the Institute of Technology at UFPA. The paint formulation was made in two variants; one with PVA glue, the other with *Couma guianensis*' latex, and each one of this was applied on half of the specimens' amount.

Table 1: Specifications of the laboratory-produced specimens.

Basic composition of the specimens	Specimens' name	Specimens submitted to:			
		Permeability by the Pipe Method	Acelerated weathering test of deterioration by salt	Dustiness visual analysis	Observations of fungal colonization
Ceramic basis + mortar + lime paint with clay pigment, linseed oil and PVA glue	PS-PM1	X			
	PS-PM2	X			
	PS-PM3	X			
	PS-SA1		X		
	PS-SA2		X		
	PS-SA3		X		
	PS-D1			X	X
	PS-D2			X	X
	PS-D3			X	X
Ceramic basis + mortar + lime paint with clay pigment, linseed oil and <i>Couma guianensis</i> ' latex	PG-PM1	X			
	PG-PM2	X			
	PG-PM3	X			
	PG-SA1		X		
	PG-SA2		X		
	PG-SA3		X		
	PG-D1			X	X
	PG-D2			X	X
	PG-D3			X	X
Total of specimens		18			

To the specimens' ceramic base, the white clay was moistened, manually hit and pressed into 5cmx10cmx1cm wooden molds. After molding, the clays were undergone to 24 hours drying into a microprocessor drying stove Q317M-32 model and were then submitted for 2 hours up to 1000°C and more 2 hours to burn at this temperature in a Jung oven model 10013. The ceramic bases remained for other 24 hours into the turned off oven until significantly temperature decrease and so were removed.

### 3.2.1 Surface preparation

The ceramic specimens received layers of a laboratory-produced mortar as substrate of the paintings. The production and application of the paint's substrates followed Kanan[1]'s recommendations for lime-based mortars. The amounts of lime, clay and sand were measured according to previous results of average probable proportions (in mass) of the mortar components from an eighteenth century building from Belém, Pompo Chapel, which is 1: 0.62: 2.44. The mixture of these three components was manually slamed with water. The amount of added water was the needed to allow its workability.

The mortar was applied to the ceramic bases of the specimens. The applying surfaces were previously wetted and the first mortar application was made so that it provided the maximum impact to the ceramic base. When this mortar was still a little wet, a second application was applied and then manually compressed and leveled with a trowel.

After applying the mortar coatings on the ceramic bases, they were let dry for 24 hours at room temperature ( $\pm 30^{\circ}\text{C}$ ). Then, the mortared surfaces' preparations for painting were carried out with the usage of sandpaper (grain size 180 mesh) and pre-wetting them.

### 3.2.2 Paints production

The production of the paints was performed by the reproduction and testing of an adapted formulation for lime-based paints, incorporating the pigment obtained from the collected clay, and linseed oil, PVA glue or *Couma guianensis*' latex additions to confer, respectively, film-forming and fixatives properties.

The amounts of the components were: 20ml of PVA glue in one variation of the formulation and 20ml of *Couma guianensis*' latex in the other; and 500 ml of water; 100g of hydrated lime; 10g of pigment; and 10ml of linseed oil in each variation. The adopted formulation is an adaptation of what is set out in Martius and Spix [6], Uemoto [8], Kanan [1] and Daniel [3].

Powder hydrated lime was diluted in water until achieve a fine creamy consistency and then it was mixed with PVA glue (in the case of this addition) previously dissolved in water. Linseed oil was added and the mixture was filtered with a cloth sieve. When it was the case of its usage, the *Couma guianensis*' latex was added to the pre-dispersed clay pigment kneading them with water. The pigment (or its mixture with the latex, according to the formulation variation) was slowly added to the lime mixture and mixed with a beater, diluting it with water until a fine creamy consistency was achieved.

The pigments were obtained by manual cleaning and sieving to remove the excess of organic matter in Paracuri's red clay, with subsequent decanting, drying and grinding in ball mill Marconi model MA 500 / CF. Prior to their use in the paints, the pigments were soaked in hot water to ensure complete dispersion and mixed with a beater.

### 3.2.3 Paint's application

The paintings were applied in three uniform coats, perpendicular one to another, with soft brush (100mm). The first coating, horizontally, was a thin layer without pigment, intended to impregnate the surface. The other two layers were applied with the pigment, perpendicularly, and only after sufficient drying.

## 3.3 Paints characterization

### 3.3.1 Colorimetry

In order to evaluate the color and to perform a first spectral pigment discrimination, colorimetric readouts were obtained with a Chroma Meter CR-400 Colorimetry (Tristimulus Colorimeter CR-400, Konica Minolta, NJ) from the Laboratory of Dental Materials at UFPA, and CIE  $L^*a^*b^*$  system. Color measures were performed on five areas from each specimen. The values

obtained in the CIE  $L^*a^*b^*$  chromatic space are the average of three measurements taken on the paints layer surface after a soft cleaning with a brush. The chromatic coordinates measured were  $L^*$ , that represents lightness (0–100);  $a^*$  that stands for the red/green axes, and  $b^*$  that stands for the yellow/blue hue axes (0–100).

### 3.3.2 Measurement of the specular gloss

Besides color, the specular gloss was also measured for physical characterization of the produced paintings. The measures were taken with a Glossmeter (Homis Controle e Instrumentação, HP300) from the Laboratory of Corrosion at Eletronorte (*Centrais Elétricas do Norte do Brasil S.A.*). The measures were taken according to the Standard Specular Gloss Test Method (ASTM D523-08) of nonmetallic specimens based on photoelectric measure of the incident light reflection geometries of 60, 20, and 85° directly on the paint surfaces.

In each one of the specimens were made measurements on five areas, with three readings each, and then obtained the average value (stated in gloss units) of specular gloss.

### 3.3.3 X-Ray Diffraction (XRD)

Powder X-ray Diffraction (XRD) analysis, using the powder method, was used to identify the mineralogical phases of the paints components. For this, samples of clay pigment and lime used in the paints were grated and ground in an agate mortar and compacted in a sample holder for processing in a PANalytical X'Pert PRO MPD (PW3040/60,  $\theta/\theta$ ) diffractometer with a ceramic X-ray tube (Cu anode,  $K_{\alpha 1}=1.540598 \text{ \AA}$ ), K $\beta$  Ni filter, and an X'celerator PSD (Position-Sensitive Detector). Instrumental conditions used are as follow: scan range from 5 to 75°,  $\gamma$ , tube power of 40 kV and 30 mA, step size of 0.02°, time/step of 60 s, divergence slit of 1/8°, anti scattering slit of 1/4°, mask of 10 mm, and sample spinning with a rotation time of 1.0 s. The equipment belongs to the Laboratory of Mineral Characterization (LCM), from the Institute of Geosciences at UFPA.

### 3.3.4 Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)

For chemical bond characterization and further study about the organic components, Fourier Transform Infrared Spectroscopy was performed. To this analysis, 0,0015g of each paint

formulation (one with PVA glue and the other with latex) and also each of the organic components themselves (linseed oil, PVA glue and *Couma guianensis*' latex) were powdered with 0,2g of Potassium bromide (KBr) and compressed as a pellet under a pressure of 1.8 Kbar.

FTIR spectra were obtained using a FT-IV absorption spectroscope (FT-IR), Vertex 70, Bruker spectrometer with a spectral range of 400–4000  $\text{cm}^{-1}$ , with measurements taken at every 4  $\text{cm}^{-1}$ , in the Laboratory of Applied Mineralogy and Geochemistry (LaMIGA), from the Institute of Geosciences at UFPA.

### 3.4 Paints evaluation

Once the laboratory-produced paints have the proposal of restoration and they don't follow the parameters of recent commercial and polymer paints, the conducted evaluations of their performance are adaptations of other standard materials tests or even have no bases in normalizations. They consist in a preliminary study about these paint behavior.

#### 3.4.1 Permeability by the Pipe Method

Coatings' permeability and water absorption were evaluated by the Pipe Method. The test procedure is proposed by the Centre Scientifique et Technique de la Construction (CSTC, 1982)[10] and by the *Réunion Internationale des Laboratoires d'Essais et de Recherches sur les Matériaux et les Constructions* 62 (RILEM, 1982)[11] as Measurement of Water Absorption Under Low Pressure – Test Method 11.4.

The test was conducted in the paintings of the specimens (three with the paint with PVA glue and three containing *Couma guianensis*' latex) aged 6 months. Three pipes from the Experimental Building Materials Laboratory of Civil Engineering College at UFPA were used. The pipes are glass tubes in form of "L" graduated in tenths of millimeters. These, were fixed (with the specimens placed vertically) in the paintings with caulk mass. After fixation, the pipes were filled with water until the volume of  $4,00\text{cm}^3$ . Using a timer, the reading of decreased water level was performed for the three pipe determinations in milliliters (ml) until complete 15 minutes of test. The permeability is indicated through the pressure exerted by the water column and absorption when the

water contact with the surface.

CSTC recommends water level readings at 5, 10 and 15 minutes. However, this study readings were taken every minute, thereby increasing the accuracy of the graph curve obtained. Thus, the individual values of water absorption (ml) and the water absorption rate (ml / min) were obtained, noted in graph form.

The test was also realized on an eighteenth century mural lime based painting, at Pombo Chapel, in order to compare the results of permeability. Knowing the influence of climate changes, once in rainiest periods permeability is reduced as the walls are already soaked [12], the test was carried out on the mural paintings in July a period with less rain precipitations [13].

#### 3.4.2 Salt crystallization test

To evaluate the paints resistance to salts and to identify the level of deterioration and changes resulted from salt attack (crystallization of soluble salts), the specimens were submitted to accelerated weathering test simulated through immersion in a saturated salt solution and drying into a stove.

The reagent (salt) used in the analysis is sodium chloride (NaCl), a salt that is very common in buildings of the eighteenth century and present in aerosol especially coastal areas.

The method was based on Portuguese standard 88.26 of National Civil Engineering Laboratory (LNEC) from January 1971 directed to aggregate, following adaptations of Technology of Preservation and Restoration's Center (NTPR) from Federal University of Bahia (UFBA).

For the test, the specimens were placed in a stove for 24 hours at 75°C, cooled in a desiccator and then had their dry weight assessed. Three specimens with painting with glue and three with painting with *Couma guianensis*' latex were evaluated. Each specimen was put into a 500ml beaker full of deionized water saturated with sodium chloride (166 grams), staying for 24 hours and then removing to measure the weight when wet. After weighing, the specimens were immediately inserted into the stove for more 24 hours at 75°C and removed for weighing and mass annotation, and so on, until the total deterioration of the coating materials.

### 3.4.3 Dustiness preliminary evaluation

The superficial performance regarding dustiness of the applied paints was analyzed with a simple and practical test: a black cloth was lightly pressed in circular motions (three movements) on each of the three specimens with application of each paint formulation.

### 3.4.4 Analysis of microbiological growth

Given that literature has pointed to fungi as the major microorganism responsible for microbiological spoilage of painted surfaces [14], the susceptibility to microbiological deterioration was evaluated by observations of fungal contaminants' growth on the specimens after one month of exposure and with an accelerated test of bioreceptivity to fungus specie.

#### 3.4.4.1 Fungal analysis

For the evaluation of microbiological colonization in paints, the paints produced in laboratory were applicated on sixteen RODAC dishes (4cmx4cm) and were inserted into an eighteenth century building (Pombo Chapel) in extremely propitious ambiental conditions to the microorganisms proliferation: indoors, moist, with little natural light and no artificial lighting.

On eight of the RODAC dishes were applied the paint containing *Couma guianensis*' latex and on the other eight dishes the paint with PVA glue was applied. Six of the painted specimens (three with each type of paint) were also put next to the dishes into this Chapel.

From the amount of dishes, four (two with application of paint with latex and two with glue) were inserted inside the building but remained sealed in order to avoid contact with atmospheric environmental agents. These samples corresponded to control, for comparative purposes.

The samples remained in this place for thirty days. Before the experiment and at its end, the paints contained in RODAC dishes and the specimens' paintings were analyzed with an optical microscope Nikon Japan Y-IDT with 400x magnification (with this value converted by a 2,5 factor). The corresponding photographic documentation was obtained with a digital camera Nikon acoplated to the microscope using the software Nis-Elements F in the Biological Sciences Institute at UFPA.

#### 3.4.4.2 Accelerated test

To evaluate the bioreceptivity of the paints produced in laboratory an accelerated experiment was carried out by inoculating spores of fungi on the paints. The experiment was conducted in the Mycology Laboratory (LAMIC) of the Biological Sciences Institute at UFPA.

For selection of the microorganism, it was collected fungi from the air by sedimentation technique, which consisted in the exposure of Petri dishes containing agar Sabouraud with chloramphenicol for 15 minutes in the internal environment of the Pombo Chapel. After growth, a filamentous fungus colony with rapid development and sporulation was selected. The colony was isolated in agar Sabouraud and the identification was based on macroscopic features and preparation of glass slides for examination of microstructural characteristics in optical microscope Olympus BX41 and comparative study with the parameters used in classical taxonomy as in literature [15].

Due to its growth rate, the selected specie was identified as *Penicillium sp.*, characterized by the production of conidia (asexual spores) produced on branched conidiophores. This fungus is commonly found in the air and is reported in the literature [16] [17] [18] [19] [20] [21] [22] [23] [24] as one of mural paintings contaminants.

For the assay, a spore suspension was prepared in 10 ml of saline solution with 0.1% Tween 80. The conidia of *Penicillium* were obtained from a colony by scraping the surface of 7-day-old culture with a sterile needle, then suspended in 10 mL of sterile saline solution. After homogenizing in Phoenix AP56 solutions mixer, a suspension aliquot was withdrawn for counting the spores.

With a Neubauer chamber, the number of spores(conidia)/ ml of the suspension was estimated. The counting of conidia was conducted under an optical microscope Olympus BX41 with 250x magnification.

To ensure sterility conditions, the procedure was performed in a vertical laminar flow hood, where 1 ml of the suspension containing  $3,5 \times 10^6$  conidia/ ml were seeded in a 90 mm diameter Petri dish by pour plate microbiological technique with Sabouraud agar with chloramphenicol. The paints

were applied in two coats on 24 x 24 mm glass coverslips with 0,13-0,16mm of thickness, previously sterilized. After the solidification of the culture medium, it was deposited on it the painted coverslip by gently pressing it.

The tests were conducted in triplicate, with a total number of seven dishes, three with application of paint with *Couma guianensis*' latex, three containing paint with PVA glue and one dish without applying paint on the coverslip, used as controlling.

The dishes were incubated at climate temperature ( $\pm 30^{\circ}\text{C}$ ) carrying out daily observations and photographic record with digital camera Canon Ultrasonic EOS20D from the Laboratory of Dentistry Materials at UFPA with a 100 mm lens and the results were evaluated by visual observation of fungal growth.

## 4. RESULTS AND DISCUSSION

### 4.1 Paints characteristics

The paints had positive average measures of  $a^*$  and  $b^*$  colorimetry coordenates (Table 2), ensuring red and yellow (mostly yellow) domains of color spectrum. Both paints showed similar values, what is perfectly understandable due to the same amounts of pigment that were used in the formulations. The high  $L^*$  values shows the predominance of white rather than black, characterizing the light hues of yellow that occurs because of lime.

Table 2: Average values of color and gloss measurements of the specimens' paintings.

Paint applicated to the specimens' surface	CieLa*b* coordenates			Specular Gloss (GU)
	L	a*	b*	
Paint with <i>Couma guianensis</i> ' látex	75,83	+1,88	+26,70	1,03
Paint with PVA glue	76,15	+1,95	+26,35	0,95

Specular gloss average measures are also close in the paints with *Couma guianensis*' latex and with PVA glue (Table 2). The values are around 1gu (gloss unit), classifying the coatings as matte. Low mensurations happen in function of surface's great roughness, once they are artesanal

laboratory-produced paintings. Besides roughness, there are other factors like the pore structure, the coating color formulation and the role played by particles in the matting of paints that undergo shrinkage during drying and curing. It has been shown that increasing roughness (amplitude) increases the spreading of reflected light, thus increasing diffuse scattering and reducing gloss [25][26].

XRD pattern of the sample of commercial hidrated lime used in the two paint formulations highlights the abundance of portlandite ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) and, in smaller amounts, calcite ( $\text{CaCO}_3$ ) (Figure 1). The formation of calcite is probably due to the carbonation of portlandite in contact with atmosphere  $\text{CO}_2$  while sample preparation.

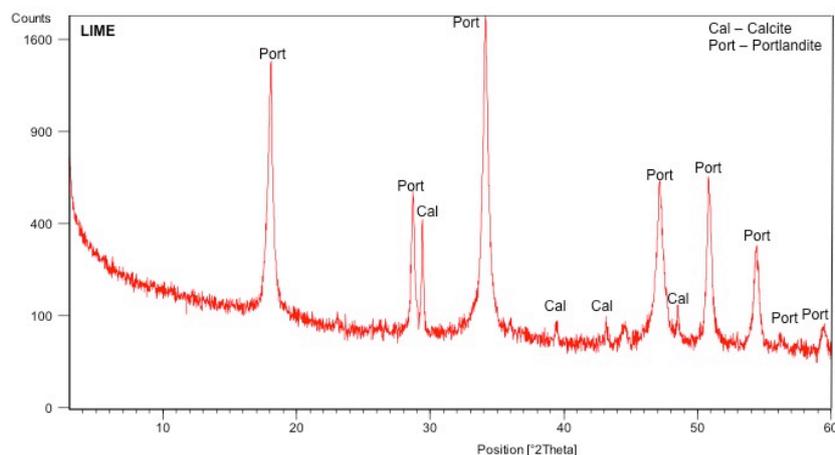


Figure 1: DRX pattern of hidratated lime.

Mineralogical analysis of the clay pigment showed quartz ( $\text{SiO}_2$ ) and kaolinite ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ) as dominant minerals, followed by muscovite and montmorillonite (Figure 3). The great intensity of quartz peaks rather than the clay minerals' in the diffratogram is attributed to the artesanal process of collecting and producing the pigment, in which grains of sand could be together.

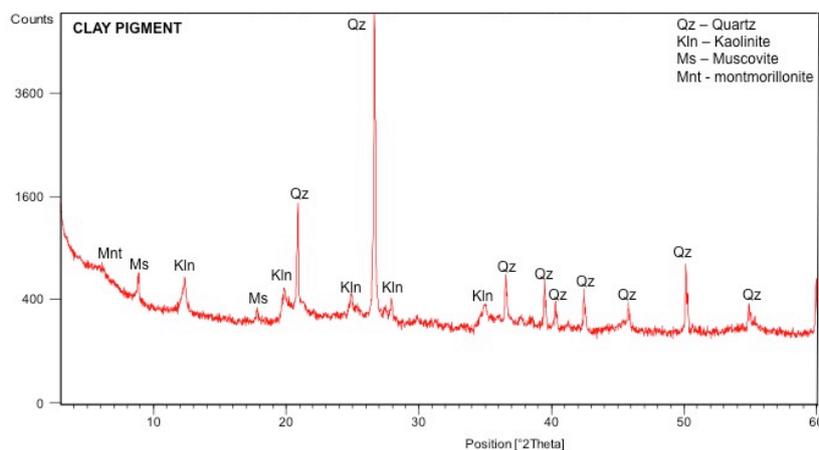


Figure 3: DRX pattern of the clay pigment showing quartz, kaolinite, muscovite and montmorillonite.

Although these clay minerals confer similar hues of color to the typical lime based ancient paintings with yellow ochre earth pigments, it allows the property of expansivity to the paints. Because of this property, great amounts of pigment can decrease paints resistance and lead to pathologies such as cracking and excessive dustiness.

Pigment volume also is an important paint parameter, determining gloss and permeability, and which relationship with susceptibility of paints film to biofilm growth influences in biodeterioration. Lower pigment volume increases waterproofing, leading to decreased biodeterioration, but decreases permeability to water vapour, increasing time of wetness after rain [27].

The chemical composition of PVA glue, *Couma guianensis*' látex, linseed oil and the both paint formulation was determined by FTIR analysis. Table 3 shows the approximately assignments of identified spectra bands. The main bands of hydroxyl (OH) are the large ones and between  $3697\text{cm}^{-1}$  and  $3426\text{cm}^{-1}$ , fatty acids ( $\text{CH}_2$ ) around  $2928\text{cm}^{-1}$ ,  $2854\text{cm}^{-1}$ ,  $1465\text{cm}^{-1}$  to  $1427\text{cm}^{-1}$  and  $1097\text{cm}^{-1}$ , carbonyl, such as esters (lipids) ( $\text{C}=\text{O}$ ) around  $1735\text{cm}^{-1}$ , carbonate ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) at  $875\text{cm}^{-1}$  and Si-O at  $694\text{cm}^{-1}$  and  $796\text{cm}^{-1}$  (Figure 4). Some infrared measured bands are similar to common painting binders' such as oil, proteins, carbonates and carbohydrates identified in the literature [28].

Table 3: Approximate assignments of the FTIR measured bands of PVA glue, *Couma guianensis*' látex, linseed oil and the produced paints.

PVA glue	Bands (cm-1)				Approximate assignment	References
	<i>Couma guianensis</i> ' látex	Linseed oil	Paint with <i>Couma guianensis</i> ' látex	Paint with PVA glue		
		3694	3697	3696	-OH stretching	[29]
			3643	3644	$\nu$ mode of H <sub>2</sub> O	[29] [30]
			3621	3622	$\nu$ mode of H <sub>2</sub> O	[29] [30]
		3451			-OH stretching	[29]
3386	3393		3398	3426	-OH stretching	[29]
2924		2928	2926	2928	$\nu$ asym. -CH <sub>2</sub> - fatty acids	[31] [32] [33]
	2919				$\nu$ sym. -CH <sub>3</sub> -	[31]
	2851	2856	2854		$\nu$ sym. -CH <sub>2</sub> - fatty acids	[31] [32]
1739	1735	1744		1739	$\nu$ R <sub>1</sub> - (C=O) -O-R <sub>2</sub> combination band; esters (lipids)	[31] [32] [33]
	1645				$\nu$ C-C	[33]
		1465			$\nu$ -CH <sub>2</sub> -; $\nu$ C-OH	[33]
	1456				$\nu$ -CH <sub>2</sub> -	[33]
1435				1427	$\delta$ -CH <sub>2</sub> -	[33]
	1378				$\nu$ asym. -CH <sub>3</sub> -	[31] [30]
1240	1245				$\delta$ O-H	[34]
		1168			$\nu$ C-C carotenoid	[33]
	1146				$\nu$ C-C	[33]
		1097			$\tau$ -CH <sub>2</sub> -	[31]
	1076				$\nu$ C-C-C	[33]
			1033	1033	$\rho$ -CH <sub>3</sub> - $\nu$ C-O-H	[31] [33]
	1026				$\nu$ C-O-H	[33]
1022					$\nu$ C=O	[33]
	985				$\tau$ C=C	[31]
946	969				$\rho$ -CH <sub>3</sub> -	[33]
	902		913		$\rho$ -CH <sub>2</sub> -; $\delta$ C-O-C	[33]
	882				$\omega$ -CH <sub>3</sub> - =C-H out of plane bending	[31]
		875	875	875	$\nu$ asym. C-O-C carbonate CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup>	[29] [31] [32]
	828				$\delta$ C=C-H	[33]
	806				$\delta$ C=C-H	[33]
				779	CH <sub>2</sub> rocking $\nu$ C-C	[33]
796			796		Si-O stretching of quartz and silica	[29]
	719	725			$\nu$ C-C	[33]
			694	694	Si-O	[29]
	663				$\nu$ C-C	[33]
		536	536		$\nu$ C-O-C	[33]
		468	469	469	$\delta$ C=C=C	[33]

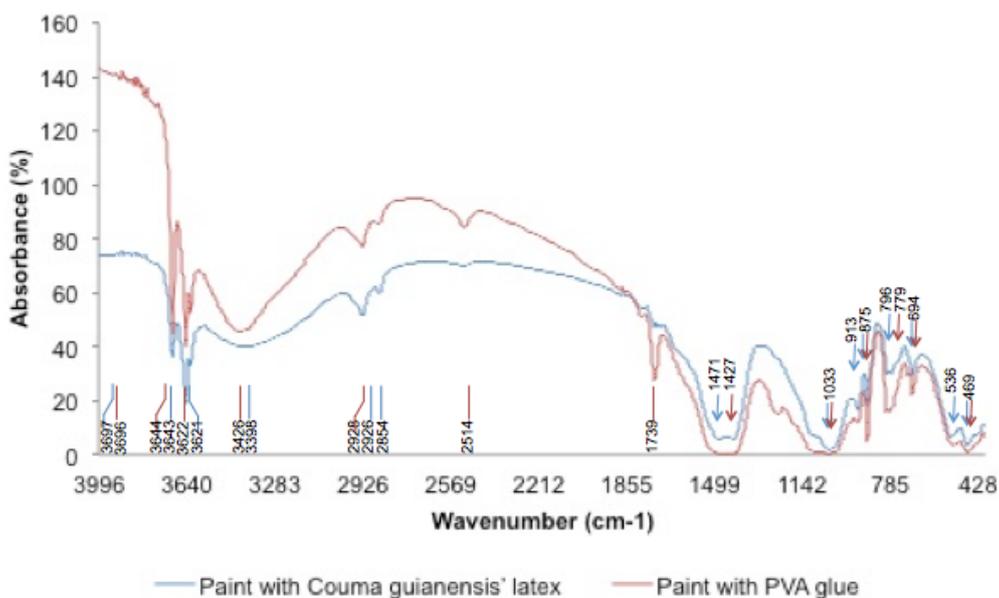


Figure 4: FTIR spectra of the paints with *Couma guianensis*' latex and with PVA glue.

## 4.2 Paints evaluation

Paints evaluation regarding to permeability by the Pipe Method (Figure 5), revealed that both paints are porous. They had considerable water absorption, but not too much to absorb the 4ml in 15 minutes. Although laboratory-produced paints showed similar curves in the graphic of absorption per minute, the paint with PVA glue is more permeable, absorbing 3,3ml in the end of the test. When compared to the eighteenth century's lime based painting from Pombo Chapel, the paint with *Couma guianensis*' latex had more similar final absorption, with a value around 2,9ml. The paints are so according to the porous and absorbent materials of the old building [35], specially the paint with latex.

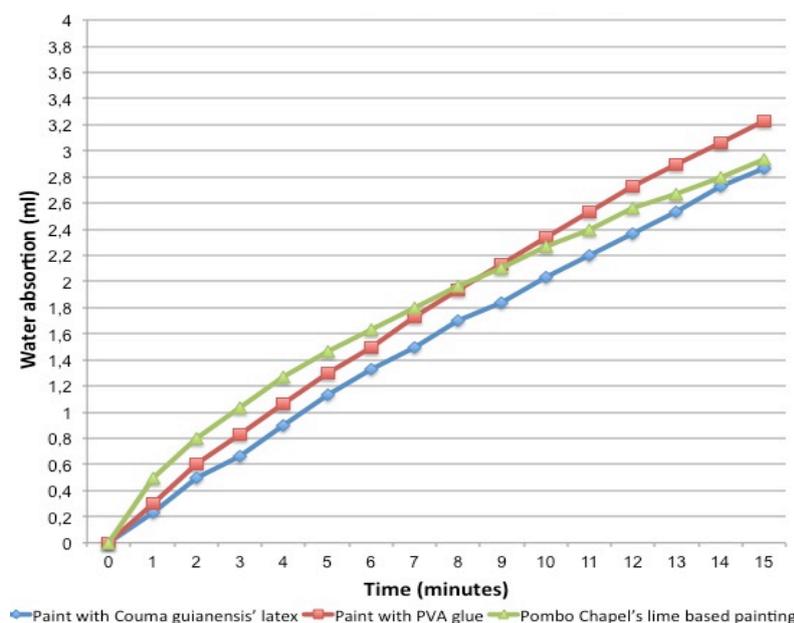


Figure 5: Variation of the water absorption per minute by the Pipe Method on the paintings.

Regardless of similar results of permeability, water absorption may vary in function of the painting age and the carbonation of lime. Besides, the system mortar plus painting should be considered. Due to the microstructure of lime based coatings alteration with the hidration and carbonation of calcium hydroxide, there is a decrease of porosity and consequently reduce of permeability and water absorption [11].

The time of the acelerated weathering test of deterioration by salt was 10 days until complete deterioration of the paintings. During the ten cycles of 24 hours, the samples increased in volume due to the absorption of the salt dissolved in water and, after starting the salt crystallization, they began to lose weight, but subsequently increased in volume again (Table 4).

Table 4: Weight measurements of 10 cyles (days) of salt crystallization test.

SPECIMEN	DRY WEIGHT	1st cycle (wet)	2nd cycle (dry)	3rd cycle (wet)	4th cycle (dry)	5th cycle (wet)	6th cycle (dry)	7th cycle (wet)	8th cycle (dry)	9th cycle (wet)	10th cycle (dry)
PS-SA1	121,38	145,77	135,98	146,81	138,82	142,49	136,48	139,55	134,18	138,28	133,97
PS-SA2	129,31	155,00	143,30	157,15	148,00	155,33	146,65	152,48	145,20	151,45	144,15
PS-SA3	141,37	167,53	156,93	168,81	160,13	166,95	159,04	165,37	158,00	159,37	153,44
PG-SA1	114,19	135,31	125,33	137,39	129,91	135,14	129,41	134,54	129,94	133,98	130,43
PG-SA2	119,92	143,65	130,78	145,35	135,03	144,21	134,28	143,80	134,95	142,88	135,98
PG-SA3	120,70	143,25	132,48	145,44	136,06	143,30	135,82	142,93	136,43	142,80	137,44

The process of gain and loss weight occurs initially by salt absorbing in the the porosity of the specimens materials, which when completed fulfilled by the salt crystallized form starts the phase of material disruption. This break causes beyond the matter expulsion of the specimen, a further increase of the same pores, allowing more space to absorb a new amount of salt. While the total occupation of the sample porosity, there is a new disruption phase and consequent loss of mass with further increase of porosity and so on until the breaking of the material.

This process and the salt crusts and subefflorescences formation is explained by Lopez-Acevedo (1997)[36]. The saline solution moves towards the surface of the specimens, thus becoming supersaturated, but without reaching the surface itself at first. Then, these crystals of salt produce cementation of the superficial particles of the samples, thus appearing a thin, indurated crust. Later, the crust loses its support and starts peeling off, since salts start to crystallize underneath. The outer crusts wrinkle and warp. When the crystals formed at this stage are highly anisotropic in their morphology, the crusts are detached by their growth and they eventually pull off. After this peeling, the surface of the sample is ready for the formation of another crust as the process is repeated.

The two paints had different result patterns. The detachment of the paintings began in the third cycle (Figure 6). The paintings whose composition includes *Couma guianensis*' latex, were the first to show signs of detachment of the paint layers. In paints with PVA glue, the rupture of the material occurred with the first detachment of small pieces of painting from the mortar in the fourth cycle, but instead, in the 10th cycle they showed complete peeling of the pictorial layer similarly to a film. On the other hand, at the end of the 10th cycle, part of the paintings with latex was still adhered to the mortar.

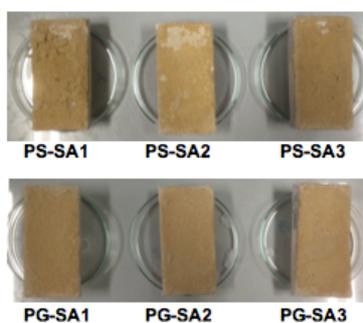


Figure 6: Specimens after third cycle of accelerated weathering test of deterioration by salt, showing their first detachments.

So, it was noted, that the incorporation of the *Couma guianensis*' latex in the paint formulation, helped in a better fixation of the paint on the substrate, while the glue provided a more cohesive material itself that is closer to a film and generates a time spacing to the beginning of its rupture, which does not imply that it is more resistant, since when this rupture takes place, it leads to the complete surface detachment.

The presence of inorganic salts is one of the main causes of deterioration in objects of art with a porous nature, particularly wall paintings [37]. In this case, the high porosity of the paints as also evidenced by the Pipe test results, provides more passive absorption of salt. This can be noted by the swelling of pictorial layer, and materials mass gain. Soluble-salt crystallization inside porous materials generates crystallization and/or hydration pressures likely to exceed the elastic limit of the material, causing its failure.

Due to its high porosity, these paints, when compared with other materials such as façade tiles reported by Sanjad (2002)[38], for example, whose material rupture time was in three months and one week, are quickly deteriorated by salt. However, despite the negative aspects concerning to the porosity of these coatings in view of saline deterioration, the high permeability of these lime and clay based paints is a good aspect in relation to new polymer and less permeable paints. The nowadays paints usually applied to ancient wall surfaces, further reduce the evaporation rate and, hence, the damaged surface area is progressively extended [35].

Visual comparison of superficial performance regarding dustiness of the paintings (Figure 7) clearly showed that specimens painted with *Couma guianensis*' latex in its formulation let more

particulate matter deposited on the black cloth surface, demonstrating its great facility to detach from the substrate by simply pressing. The paint with PVA glue, in turn, presented more adhesion and cohesion facing the test, which is better a quality, since painting dustiness should be low to ensure good superficial performance [39].

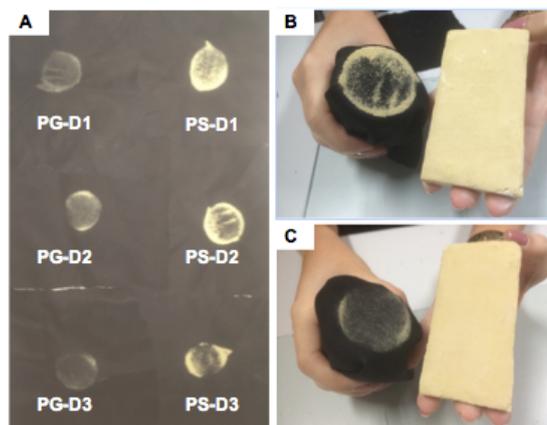


Figure 7: Visual comparison of dustiness of paintings (A) and dustiness test of the specimens PS-D1 (B) and PG-D1 (C).

Concerning the preliminary evaluation of microbiological growth on the paintings' surface, in optical microscopy images (Figure 8) it can be noticed the presence of fungal structures in both paints after thirty days of exposure in indoor environment.

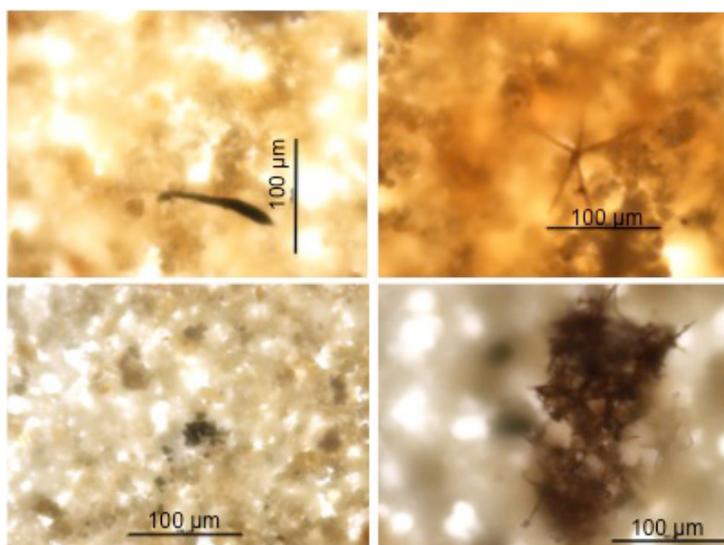


Figure 8: Optical microscopy (magnification of 100X) images showing fungal presence in the paints with PVA glue: conidia and conidiophore (A); spore (B); and in the paints with *Couma guianensis*' latex: spore conglomerates (C); dark septate hyphae (D).

Although the microscopy images suggest fungal growth, the macroscopic appearance of the specimens doesn't show any sign of these colonisers and much less of aesthetic alterations like

coloring and discoloration, and other problems such as blistering, peeling and cracking that could occur due to fungal growth [27] [40] in this short time of exposure (30 days). It's important to evaluate the long time effects of biodeterioration, and not only concerning to visual alterations but even chemical modifications with a SEM analysis for example, and to procedure with the identification of the species on the analyzed surfaces. Also the environmental conditions of humidity and temperature must be monitored to complete the picture of the biodeterioration.

In contrast to the specimens' evaluation, visual macroscopic analysis in ten days of accelerated test indicates a certain resistance of the two paint formulations to *Penicillium* sp. (Figure 9).

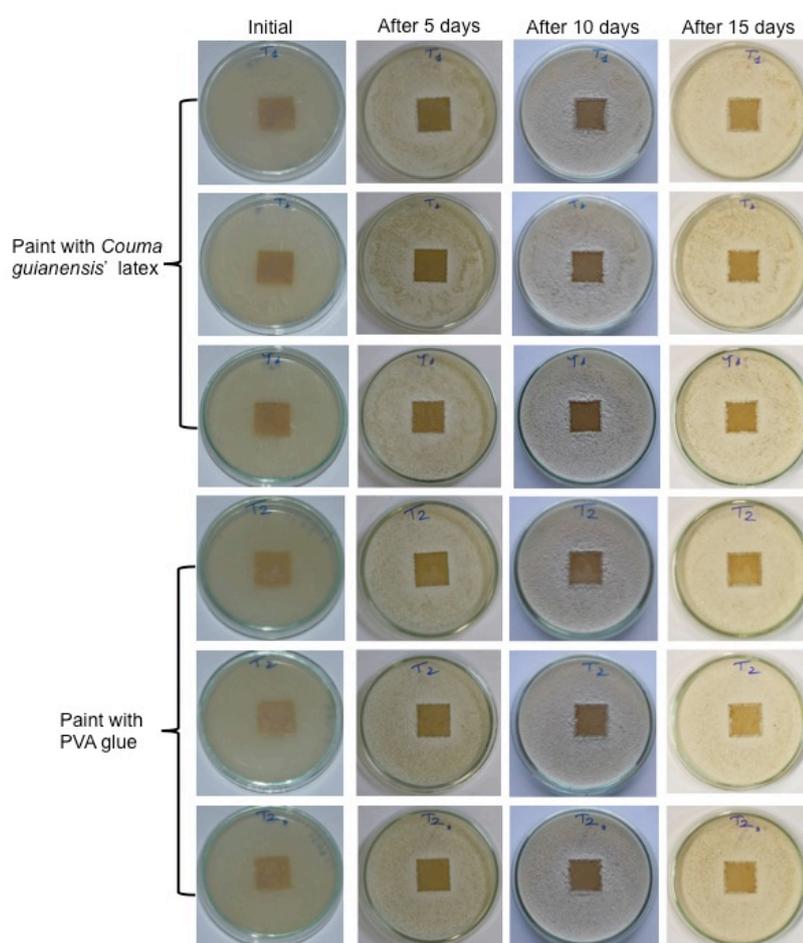


Figure 9: Painted surfaces after 5, 10 and 15 days of accelerated test with *Penicillium* sp..

The bioresistance to *Penicillium* sp. obviously doesn't cover the whole spectrum of microorganisms that could grow on the paintings, as shown in microscopy. Even hadn't shown

bioreceptivity to *Penicillium* sp., other different fungal species may occur on the paints. Quantity and quality analysis of microorganism propagules should be carried out in order to document and isolate a wide variety of microorganisms thriving on the paintings and to procedure with other accelerated tests.

## 5. CONCLUSIONS

The both laboratory-produced lime and clay based paints are visually similar, characterized as matte yellow ochre, whose mineralogy includes calcite, quartz, kaolinite, muscovite and montmorillonite, and whose organic components are fatty acids and esters.

Concerning to paints' evaluation it can be concluded:

- The two paint formulations resulted in permeable and porous coatings, wherein the one with PVA glue showed higher water absorption and the paint with *Couma guianensis*' latex had more similar results to the eighteenth century lime-based painting. More studies about the paints permability by the Pipe Method should be performed especially comparing results of various ages of lime curing and carbonation.
- Several stages could be distinguished in the weathering of these materials: rise of the saline solution through the material, intumescence, evaporation of water and consequent salt crystallization. All of them with gain and loss of wheight and the deterioration of the materials. These aspects have an important relationship with great porosity, which is a specific characteristic of lime based construction materials such as mortar and painting. In this way, both paints had a short time resistance to weathering saline in face of acelerated test with NaCl. The painting with *Couma guianensis*' látex showed more capacity of fixation on substrate while salt attacked than painting with PVA glue. And the paints containing PVA glue formed a film that retarded the biginning of material detachment but when it happened, the whole paint layer was pulled out.
- PVA glue provided a more cohes material and better results regarding to dustiness, although the both paints showed bad properties of superficial performance.
- At a preliminary assessment, the paints don't show macroscopic significant surface

alterations, but a first fungal colonization front already occurs in 30 days of painting exposure. Also, the paints are resistant to *Penicillium* sp. in a 10 days time period of accelerated test. Studies about the identification of the paintings' microbiological contaminants and the bioreceptivity of these materials to other species of fungus should be carried out.

This research plays a fundamental role on the pursuit for adequate and compatible materials for conservation and restoration of architectural heritage, generating information about local materials and their performance as paint components.

### **Acknowledgments**

We are grateful to CAPES (Brazilian Higher Education and training Concil) and to CNPq (Brazilian Nacional Concil for Research and Technology) for financial support and for the scholarship to the first author; To National Program of Academic Cooperation (Procad); To Embrapa, for allowing the sampling for this research; To Laboratory of Dentistry Materials of Institute of Odontology at UFPA for the Colorimetry analysis; To the Corrosion Laboratory of Eletronorte/ Eletrobras for specular gloss measurements; To LCM of Geociences Institute at UFPA; to Experimental Building Materials Laboratory of Civil Engineering College at UFPA for the glass pipes.

### **REFERENCES**

- [1] Kanan MIC. Materiais à base de cal: caiação TERRACAL. Florianópolis: IPHAN; 1996.
- [2] Aguiar J. Os mestres da cor, os fingidos e os esgrafitos – o que sabemos hoje da sua arte. . In: Ribeiro NP. Subsídios para uma história da construção luso-brasileira, Rio de Janeiro: Pod Editora; 2013, p. 91-106.
- [3] Daniel J. Tesouro descoberto no máximo rio Amazonas 1722-1776. Rio de Janeiro: Contraponto; 2004.
- [4] Papavero N, Teixeira DM, Cavalcante, PB, Higuchi H. Landi Fauna e Flora da Amazônia Brasileira. Belém: Museu Paraense Emilio Güeldi, 2002.

- [5] Baena ALM. Ensaio Corográfico sobre a Província do Pará. Brasília: Senado Federal Conselho Editorial; 2004.
- [6] Martius CFP von; Spix, JB von. Viagem pelo Brasil. In: Fichário Ernani Silva Bruno. Equipamentos, usos e costumes da casa brasileira, São Paulo: Museu da Casa Brasileira; 2001, p.188.
- [7] Le Cointe P. A Amazônia brasileira III: árvores e plantas úteis (indígenas e aclimadas): Nomes vernáculos e nomes vulgares, classificação botânica, habitat e principais aplicações e propriedades. Belém: Livraria Classica; 1934.
- [8] Uemoto KL. Pintura à base de cal. São Paulo: IPT; 1991.
- [09] Rodrigues SFS, Costa ML da, Pöllmann H, Kern DC, Silveira MI da, Kipnis R. Pre-historic production of ceramics in the Amazon: Provenience, raw materials, and firing temperatures. Appl. Clay Sci. 2015; 107: 145-55.
- [10] Centre Scientifique Et Technique De La Construction. Hydrofuges de surface: choix et mise en oeuvre. Note D'Information Technique - NIT n. 140. Bruxelles: 1982. 24p.
- [11] Gale F. RILEM tube: measurement of water absorption of masonry walls. Test nII.4. Paris: International Union of Testing and Research Laboratories for Materials and Structures; 1987.
- [12] Almeida Dias L, Carasek H. Avaliação da permeabilidade e da absorção de água de revestimentos de argamassa pelo método do cachimbo. V SBTA Simpósio brasileiro de Tecnologia de Argamassas. São Paulo: 2003.
- [13] Sanjad TABC. Intemperismo tropical em fachadas azulejadas de edificações históricas de Belém do Pará. PhD Thesis. Universidade Federal do Pará; 2007.
- [14] Shirakawa MA, Selmo SM, Cincotto MA, Gaylarde CC, Brazolin S, Gambale W. Susceptibility of Phosphogypsum to Fungal Growth and the Effect of various Biocides. Int. Biodeterior. & Biodegrad. 2002b; 49: 293.
- [15] Lacaz C da S, Porto E, Heins-Vaccari EM, Melo NT de. Guia para identificação: fungos, actinomicetos, algas. São Paulo: SARVIER; 1998.

- [16] Emoto Y. Prevention from fungi reproducing polychromed wall painting panels in the main hall of Horyuji Temple. *Sci. Conserv.* 1971; 7: 99-106.
- [17] Sorlini C, Allievi L, Sacchi M, Ferrari A. Microorganisms present in deteriorated materials of the Palazzo della Ragione in Milan. *Int. Biodeter. Bull.* 1982; 18: 105-10.
- [18] Karpovich-Tate N, Rebricova NL. Microbial communities on damaged frescoes and building materials in the Cathedral of the Nativity of the Virgin in the Pafnutii- Borovskii Monastery, Russia. *Int. Biodeter.* 1991; 27: 281-96.
- [19] Guglielminetti M, Morghen CDG, Radaelli A, Bistoni F, Carruba G, Spera G, Caretta G. Mycological and Ultrastructural Studies to Evaluate Biodeterioration of Mural Paintings. Detection of Fungi and Mites in Frescos of the Monastery of St Damian in Assisi. *Int. Biodeter. and Biodegrad.* 1994; 11: 268-84.
- [20] Garg KL, Jain KK, Mishra AK. Role of fungi in the deterioration of wall paintings. *Sci. of The Total Environ.* 1995; 167: 255-71.
- [21] Berner M, Wanner G, Lubitz W. A comparative study of the fungal flora present in medieval wall paintings in the chapel of the castle Herberstein and in the parish church of St Georgen in Styria, Austria. *Int. Biodeter. & Biodegrad.* 1997; 40: 53-61.
- [22] Saad D. Métodos bioquímicos e moleculares para a avaliação da biodeterioração em tintas residenciais. Porto Alegre: UFRGS; 2002.
- [23] Shirakawa MA, Gaylarde CC, Gaylarde P, John VM, Gambale W. Fungi Colonization and sucession on newly painted buiding. *FEMS Microbiol. Ecol.* 2002; 39: 165-73.
- [24] Silva FH. Biodeterioração de tintas látex com e sem biocida, expostas ao meio ambiente externo e experimento acelerado. Md Thesis. Universidade Federal de Santa Maria; 2009.
- [25] Fletcher TE. A simple model to describe relationships between gloss behaviour, matting agent concentration and the rheology of matted paints and coatings. *Prog. in Org. Coat.* 2002; 44: 25–36.
- [26] Jārnstrōm J, Ihalainen P, Backfolk K, Peltonen J. Roughness of pigment coatings and its influence on gloss. *Appl. Surf. Sci.* 2008; 254: 5741–9.

- [27] Gaylarde CC, Morton LHG, Loh K, Shirakawa MA. Biodeterioration of external architectural paint films e A review. *Int. Biodeter. & Biodegrad.* 2011; 65: 1189-98.
- [28] Kuckova S, Nemeč I, Hynč R, Hradilova J, Grygar T. Analysis of organic colouring and binding components in colour layer of art Works. *Anal. Bioanal. Chem.* 2005; 382: 275-82.
- [29] Madejová J, Komadel P. Baseline studies of the clay minerals society source clays: infrared methods. *Clay and clay minerals* 2001; 49: 410-32.
- [30] Gopi R, Ramanathan N, Sundararajan K. Acetonitrile–water hydrogen-bonded interaction: Matrix-isolation infrared and ab initio computation. *J. of Mol. Struct.* 2015; 1094: 118-129.
- [31] Rolere S, Liengprayoon S, Vaysse L, Sainte-Beuve J, Bonfils F. Investigating natural rubber composition with Fourier Transform Infrared (FT-IR) spectroscopy: a rapid and non-destructive method to determin both protein and lipid contents simultaneously. *Polym. Test.* 2015; 43: 83-93.
- [32] Şerifaki K, Böke H, Yalçın S, İpekoğlu B. Characterization of materials used in the execution of historic oil paintings by XRD, SEM-EDS, TGA and LIBS analysis. *Mater. Charact.* 2009; 60: 303-11.
- [33] Edwards HGM, Farwell DW, Daffner L. Fourier-transform Raman spectroscopic study of natural waxes and resins. *Spectrochim. Acta Part A* 1996; 52: 1639-48.
- [34] Piro OE, Echeverría GA, Lizarraga E, Romano E, Catalán CAN, Bradán SA. Molecular structure of 4-hidroxy-3-(3-methyl-2-butenyl) acetophenone, a plant antifungal, by X-ray diffraction, DFT calculation, and NMR and FTIR spectroscopy. 2013; 101: 196-203.
- [35] Gonçalves TD, Pel L, Rodrigues JD. Influence of paints on drying and salt distribution process in porous building materials. *Construct. and Build. Mater.* 2009; 23: 1751-59.
- [36] Lopez-Acevedo V, Viedmaa C, Gonzalez V, La Iglesia A. Salt crystallization in porous construction materials II. Mass transport and crystallization processes. *J. of Cryst. Growth* 1997; 182: 103-10.
- [37] Kotulanová E, Bezdic̣ka P, Hradil D, Hradilová J, SilvieŠvarcová, TomášGrygar. Degradation of lead-based pigments by salt solutions. *J. of Cult. Herit.* 2009; 10: 367–78.

- [38] Sanjad TABC. Patologias e conservação de azulejos: um estudo tecnológico de conservação e restauração de azulejos, dos séculos XVI, XVII e XIX, encontrados nas cidades de Belém e Salvador. Md Thesis. Universidade Federal da Bahia; 2002.
- [39] D’Almeida SM. Estudo de tintas imobiliárias atuais visando a preservação e restauração em edificações de interesse cultural. Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais; 2008.
- [40] Shirakawa MA, Loh K, John VM, Silva MES, Gaylarde CC. Biodeterioration of painted mortar surfaces in tropical urban and coastal situations: Comparison of four paint formulations 2011; 65: 669-74.

## 5. CONCLUSÕES

Os resultados alcançados atingiram os objetivos da pesquisa com a análise de formulações de tintas à base de cal e argilas para utilização como material compatível com o revestimento de edificações do século XVIII, ou mesmo XIX, que utilizem a cal como revestimento pictórico.

Para tanto, foram atendidos os também objetivos específicos da pesquisa com a identificação e caracterização de pinturas antigas em monumentos históricos de Belém do século XVIII; e a produção de tintas à base de cal e argila em laboratório e a avaliação de suas propriedades. Tem-se portanto as conclusões:

### 5.1. QUANTO À CARACTERIZAÇÃO DAS PINTURAS DAS EDIFICAÇÕES DO SÉCULO XVIII

Pode-se constatar que todas as amostras analisadas ainda guardam estratos históricos e apresentam uma quantidade significativa de camadas de materiais de pintura (pelo menos 5 camadas), tendo recebido novas camadas de revestimentos. Também foi possível constatar que as cores presentes nas pinturas existentes são tons de bege (até o salmão), amarelo (principalmente o ocre), cinza e branco.

Foi notória uma certa variedade de técnicas de pintura utilizadas ao longo da história nos monumentos estudados. Estas, variam desde técnicas mais antigas, como a caiação, do uso de técnicas rebuscadas, como o fingido, ao emprego de técnicas de pintura de períodos mais recentes.

Nas amostras da Capela Pombo e da Capela da Ordem Terceira do Carmo, é possível verificar a presença de todos, ou quase todos, os estratos de pintura que estas edificações receberam ao longo de sua história, situação rara atualmente uma vez que estes materiais vêm sendo vistos como materiais de sacrifício.

Em suas estratigrafias, foram identificadas as pinturas originais do século XVIII próximas ao substrato, atribuídas à caiações com utilização de minerais argilosos e óxidos de ferro como pigmentos que as conferem a cor ocre em suas tonalidades registradas com valores positivos de  $b^*$  nas coordenadas de colorimetria.

Há, ainda, tintas mais atuais aplicadas a estas superfícies, o que, devido à incompatibilidade entre estas e a estrutura antiga das camadas iniciais e do substrato, pode ser um dos fatores contribuintes para a ocorrência de certas patologias existentes nas edificações. Além disso, especificamente na camada ocre da Capela Pombo, é

notada a presença de sais cloretos como possíveis agentes de deterioração, em função da identificação do mineral halita no difratograma desta amostra.

Dentre os estratos de pintura analisados, apenas nas primeiras camadas de tinta presentes nas amostras oriundas da Capela Pombo e Capela da Ordem Terceira do Carmo não foram identificados Ti na análise química ou mesmo rutilo na DRX, característicos da composição de pinturas provavelmente ocorridas em intervenções de períodos mais recentes.

No caso da amostra proveniente da Igreja de Nossa Senhora das Mercês, este componente foi identificado mesmo em camadas próximas ao substrato, revelando que, estas, ainda que não sejam originais do século XVIII, possivelmente são antigas, podendo datar do XIX, quando da importação de tintas para utilização na arquitetura. Tal suposição pode ser feita visto que, a seleção das áreas de coleta de amostras contemplou prospecções pictóricas realizadas nas três edificações estudadas para a escolha criteriosa amostragem de substratos tradicionais à base de cal e cujas camadas de pintura imediatamente sobrepostas à estes não apresentasse características de tintas poliméricas atuais.

As análises dos difratogramas das amostras retiradas das camadas ocre (1<sup>a</sup> camada) da Capela Pombo, ocre (2<sup>a</sup> camada) e amarelo com vermelho (fingido) (5<sup>a</sup> camada) da Capela da Ordem Terceira do Carmo, puderam corroborar o que foi atribuído nas análises de microscopia ótica com relação às cores estes estratos pictóricos. Para as tonalidades amarelas ou ocre, os responsáveis por suas tonalidades são argilominerais e/ ou goethita, que configuram pigmentos ocre terrosos. No caso da pintura em fingido, com coloração avermelhada, há uma associação com o óxido de ferro hematita no pigmento vermelho, também denominado vermelho ocre.

A análise de IVFT das camadas de tintas antigas complementou as informações obtidas nas caracterizações físicas e de DRX e MEV-SED, refletindo principalmente a composição inorgânica das tintas analisadas e, ainda, fornecendo valiosos dados sobre a presença de componentes orgânicos nestas pinturas.

Os substratos das pinturas analisadas são argamassas antigas, tradicionais do século XVIII, portanto constituídas basicamente de cal, areia e argila. A importância da definição do traço mais provável das argamassas antigas está em gerar embasamento à produção de um material novo para restauro que se assemelhe em composição e proporção e seja compatível nos casos de necessidade de injeção de uma nova

argamassa para a reconstituição de lacunas e para recompor a unidade artística destes edifícios.

Além de sua relevância para os edifícios estudados, a identificação dos traços prováveis destas argamassas norteou a confecção da argamassa assentada sobre os corpos de prova sobre os quais foram aplicadas as tintas à base de cal e argilas produzidas em laboratório.

Neste sentido, a caracterização física gerada a partir das prospecções pictóricas, das imagens de microscopia ótica com os cortes estratigráficos e das análises de colorimetria, e as caracterizações mineralógica e química geraram subsídios essenciais ao conhecimento das camadas pictóricas antigas e constituem referência quanto às tonalidades apresentadas nestes revestimentos para a produção de tintas restaurativas que se assemelhem em cor e textura das presentes nos monumentos do século XVIII.

Uma vez que os revestimentos pictóricos antigos apresentam naturezas física, química e mineralógica diferenciadas dos mais novos, o entendimento da caracterização destes materiais vem a auxiliar na busca pela compatibilidade destes sistemas antigos com a tinta a ser aplicada, de modo a, a partir da identificação dos vários estratos, efetuar-se os procedimentos de retirada das tintas recentes para aplicação dos materiais restaurativos de pintura adequados.

Com base nas características apresentadas pelos materiais antigos, as tintas à base de cal e argilas tiveram sua produção em laboratório norteadas por referências históricas acerca deste material utilizado em Belém no século XVIII, constantes na revisão de literatura que contemplou a historiografia referente às informações deixadas por viajantes e naturalistas setecentistas como legado documental, a partir do qual se extraiu conhecimentos extremamente relevantes quanto aos materiais utilizados para pintura e à forma de emprego destes na época mencionada.

## 5.2. QUANTO À CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO PRELIMINAR DAS TINTAS PRODUZIDAS

As tintas produzidas em laboratório foram caracterizadas como de cor ocre, de baixo brilho e cuja composição inclui calcita, quartzo, caulinita e muscovita.

Quanto à composição, trata-se de materiais semelhantes, o que pode ser evidenciado pelas análises de DRX e IVFT. As tintas produzidas em laboratório e a camada de tinta ocre da Capela Pombo possuem espectros de infravermelho parecidos. E, inclusive, quando comparada com o látex da sorveira, há bandas na pintura

setecentista que também se assemelham. Todavia, a possibilidade de utilização deste material como aditivo incorporado a tintas à base de cal no século XVIII deve ser mais investigada por meio de outros métodos analíticos mais conclusivos neste sentido.

As características estéticas apresentadas por ambas formulações e pelas pinturas antigas se assemelham. Isto é evidenciado por valores próximos de cor e brilho aferidos, ainda que haja variações principalmente nos valores da coordenada  $a^*$ . No caso dos resultados baixos de brilho, estes caracterizam pinturas cuja superfície tem grande rugosidade.

As variações de tons em nuances e irregularidades da superfície identificadas nas pinturas produzidas são características da pintura à cal. Estes fatores não podem ou devem ser evitados já que garantem o aspecto semelhante ao das pinturas setecentistas em cor, textura e brilho. Logo, há semelhança também quanto a este aspecto, garantindo, para o caso de seu uso como material de restauro, a imagem da obra de arte como postulado por Brandi (2004) em sua Teoria da Restauração.

Segundo estudos de Gonçalves et al. (2009), outra propriedade destas pinturas e de seus substratos é a porosidade e a grande capacidade de absorver água. Neste sentido, as tintas produzidas também são semelhantes às antigas, uma vez que as curvas dos gráficos de absorção de água pelo método do cachimbo evidenciam sua permeabilidade e conseqüentemente sua porosidade.

Há fatores, entretanto, que devem ser levados em consideração com relação a este ensaio como o tempo de cura e a carbonatação da cal presente nestes revestimentos. Sugere-se portanto realizar este teste ao longo de várias idades dos corpos de prova.

A alta porosidade das pinturas evidenciada pelos resultados do teste do cachimbo, apesar da propriedade positiva de permissividade ao vapor de água e transpiração das paredes, proporciona também maior passividade à absorção de sal. Isto pode ser observado pelo intumescimento da camadas pictóricas e ganho de massa dos materiais no teste de intemperismo salino acelerado. O processo de ganho e perda de massa ocorreu por meio da absorção do sal na porosidade dos materiais dos corpos de prova e, quando do preenchimento total dos poros pela forma cristalizada do sal, rompeu-se o material.

Quanto a este processo ocorrido no ataque salino, as duas tintas tiveram comportamentos distintos. Notou-se, que a incorporação do látex da sorveira na formulação da tinta, auxiliou em uma maior fixação da pintura no substrato, enquanto que a cola proporcionou um material mais coeso entre si, que mais se aproxima de uma

película e gera um espaçamento de tempo para o início de seu rompimento, o que não implica dizer que esta é mais resistente, já que, quando esta ruptura se processou, levou ao descolamento total da película da superfície.

Com relação à pulverulência das pinturas, a tinta com cola PVA em sua composição revelou-se um material mais coeso e cujo desempenho superficial foi superior ao da tinta com látex da sorveira.

No que tange à colonização microbiológica nas tintas, alterações macroscópicas não foram observadas nas pinturas dos corpos de prova após um período de 30 dias de exposição e nem no teste para avaliação da biorreceptividade com o fungo *Penicillium* sp. Contudo, notou-se típicas estruturas de fungos como esporos e hifas a nível microscópico, indicando sua colonização. Assim, deve-se verificar posteriormente o crescimento destes microorganismos após mais tempo, identificando-se as espécies colonizadoras e/ou realizar o experimento acelerado com a inoculação de outros gêneros fúngicos.

É importante salientar que a avaliação realizada nesta pesquisa constitui um estudo inicial e que suscita pesquisas futuras. Estudos pormenorizados destas tintas no que tange ao seu desempenho devem ser efetivados no sentido de proceder com melhoramentos das propriedades assimiladas como negativas para procedimentos restaurativos e com relação a durabilidade.

Como estudos futuros para averiguação da eficácia deste produto, são recomendados ensaios para avaliação do poder de cobertura, aderência, aplicabilidade e de resistência ao intemperismo artificial e até natural com exposições mais prolongadas a situações típicas a que pinturas antigas estão submetidas.

Apesar dos pontos negativos observados na utilização do látex da Sorveira nas tintas, ressalta-se que este, diferentemente da cola PVA, é um material natural e que foi beneficiado de forma artesanal em uma primeira experiência e avaliação em laboratório, portanto, passível ainda de aprimoramentos. Entretanto, este representa grande potencialidade de estudos futuros do material tipicamente da Amazônia e pouco explorado, e de refinamento de seus processos de utilização como matéria-prima a ser incorporada a pinturas e até para outros usos já citados na bibliografia por Martius e Spix (1819) e Daniel (2004).

Além disso, este resgate do “saber fazer” de técnicas antigas amazônicas relatadas em tempos de colonização brasileira toma corpo a partir do momento em que aproximações empíricas se aproximam de um trabalho científico para a busca de

soluções que compatibilizem os sistemas tradicionais à base de cal com materiais de restauro que não sacrifiquem a memória dos edifícios a se preservar.

O trabalho é uma contribuição inicial ao estudo das pinturas à base de cal e argilas com o aditivo orgânico látex da sorveira que já apresenta subsídios para intervenções restaurativas e salvaguarda do testemunho deste material em edificações com revestimentos tradicionais em edificações dos séculos XVIII e até XIX com pintura à base de cal e argilas (Figura 54).



## REFERÊNCIAS

- AGASSIZ, Elizabeth Cary. **Viagem ao Brasil: 1865-1866**. Brasília: Senado Federal Conselho Editorial, 2000.
- AGUIAR, José. **Os mestres da cor, os fingidos e os esgrafitos – o que sabemos hoje da sua arte**. 2011. In: RIBEIRO, N. P. Subsídios para uma história da construção luso-brasileira. Rio de Janeiro: Pod Editora, 2013. p. 91 – 106.
- AGUIAR, J.; TAVARES, M.; MENDONÇA, I. **Fingidos de madeira e de pedra, Breve historial, técnicas de execução, de restauro e de conservação**. Lisboa: CENFIC, 1998.
- ALMEIDA, Túlio Vasconcelos Cordeiro de. **Pintura policroma sobre pedra na arquitetura religiosa dos Séculos XVII e XVIII**. Salvador: UFBA, 2009. (Dissertação de Mestrado)
- ALMEIDA DIAS, L.; CARASEK, H. **Avaliação da permeabilidade e da absorção de água de revestimentos de argamassa pelo método do cachimbo**. V SBTA Simpósio Brasileiro de Tecnologia Argamassas. São Paulo: 2003. p. 543-555.
- BAENA, Antonio Ladislau Monteiro. **Ensaio Corográfico sobre a Província do Pará**. Brasília: Senado Federal Conselho Editorial, 2004.
- BAPTISTA, G. M. de M.; MENESES, P. R. **Identificação de sesquióxidos de ferro da fração argila de solos tropicais por meio de decomposição espectral linear dos dados do sensor AVNIR-2 do sistema ALOS**. Anais do Simpósio Brasileiro de Sensoriamento Remoto. Natal: 2009. p. 7655-7662.
- BATES, Henry Walter. **O naturalista no rio Amazonas**, 1848, p. 26; 104. In: Fichário Ernani Silva Bruno. Equipamentos, usos e costumes da casa brasileira. São Paulo: Museu da Casa Brasileira, 2001, p.142.
- BATISTA FILHO, J. **A utilização de substâncias minerais pelos povos indígenas**. Anuário do Instituto de Geociências - UFRJ, vol. 22, 1999, p. 99-104.
- BERNER, M.; WANNER, G.; LUHITZ, W. **Comparative Study of the Fungal Flora Present in Medieval Wall Paintings in the Chapel of the Castle Herberstein and in the Parish Church of St Georgen in Styria, Austria**. International Biodeterioration & Biodegradation, vol. 40, 1997, p. 53-61.
- BETTENDORFF, João Felipe. **Chronica dos Padres da Companhia de Jesus no Maranhão**. Belém: SECULT, 1990. p. 74.
- BRAGA, Márcia. **Conservação e Restauro: Pedra, Pintura Mural e Pintura sobre Tela**. Rio de Janeiro: Editora Rio, 2003.
- BRANCO, Pércio de Moraes. **Dicionário de Mineralogia e Gemologia**. São Paulo: Oficina de Textos, 2008.
- BRANDI, Cesare. **Teoria da Restauração**. Cotia, SP: Ateliê Editorial, 2004.

BIANCHIN, S.; CASELLATO, U.; FAVARO, M.; VIGATO, P.A. **Painting technique and state of conservation of wall paintings at Qusayr Amra, Amman e Jordan.** Journal of Cultural Heritage, vol. 8, 2007; p. 289-293.

CARDIM, Fernão. **Tratados da terra e gente do Brasil.** 1583/1590, p. 81. In: Fichário Ernani Silva Bruno. Equipamentos, usos e costumes da casa brasileira. São Paulo: Museu da Casa Brasileira. 2001; p.167.

CASSARES, Norma Ciaflone; PETRELLA, Yara Lígia Mello Moreira. **Influência da radiação de luz sobre acervos museológicos.** Anais do Museu Paulista. N. Sér. v. 8/9, 2000-2001, p. 177-192. Editado em 2003.

CASTRO, Carmen Dias. **Estudo da influência das propriedades de diferentes cargas minerais no poder de cobertura de um filme de tinta.** Porto Alegre: UFRS, 2009. (Tese de Doutorado)

CENTRE SCIENTIFIQUE ET TECHNIQUE DE LA CONSTRUCTION. **Hydrofuges de surface: choix et mise en oeuvre.** Bruxelles, 1982. 24p. (Note D'Information Technique - NIT n. 140)

CORONA, Eduardo; LEMOS, Carlos A. C. **Dicionário da arquitetura brasileira.** São Paulo: Edart, 1972.

COSTA, Marcondes Lima da. **Minerais, rochas e minérios – riquezas minerais do Pará.** Belém: Falangola, 1996.

CRUZ, António João. **Os pigmentos naturais utilizados em pintura.** In: DIAS, Alexandra Soveral; CANDEIAS, António Estevão. Pigmentos e corantes naturais. Entre as artes e as ciências. Évora: Universidade de Évora, 2007. p. 5-23.

D'ALMEIDA, Sandra Moraes. **Estudo de tintas imobiliárias atuais visando a preservação e restauração em edificações de interesse cultural.** Belo Horizonte: UFMG, 2008. (Dissertação de Mestrado)

DANIEL, João. **Tesouro descoberto no máximo rio Amazonas 1722-1776.** Vol. 1: Padre João Daniel. Rio de Janeiro: Contraponto, 2004.

DEBNATH, N.C., VAIDYA, S.A. **Application of X-ray diffraction technique for characterisation of pigments and control of paints quality.** Progress in Organic Coatings, vol. 56, 2006; p. 159–68.

DINIZ, Virgínia Guerreiro. **Arte e alquimia na pintura de quadratura de Landi: subsídios para conservação das Igrejas Setecentistas de Belém.** Belém: UFPA, 2013. (Dissertação de Mestrado)

DONÁDIO, Fábio das Neves. **Cadernos ofícios: pintura.** Ouro Preto: FAOP, 2008.

DONÁDIO, Fábio das Neves. **Avaliação de desempenho superficial de tintas arquitetônicas de mercado: estudo de caso.** Belo Horizonte: UFMG, 2011. (Dissertação de Mestrado)

ELIASA, M.; CHARTIERA, C.; PRÉVOTB, G.; GARAYC, H.; VIGNAUDD, C. **The colour of ochres explained by their composition.** Materials Science and Engineering: B., vol. 127, 2006; p. 0–80.

EMOTO, Y. **Prevention from fungi reproducing polychromed wall painting panels in the main hall of Horyuji Temple**. *Sci. Conserv.*, vol. 7, 1971; p. 99-106.

FAZENDA, Jorge M. R. . **Tintas e Vernizes: Ciência e Tecnologia**. São Paulo: ABRAFATI, 1993.

FERREIRA, Alexandre Rodrigues. **Viagem filosófica ao Rio Negro**. Belém: Museu Goeldi, 1983.

FIGUUEIREDO JUNIOR, João Cura D'ars de. **Química aplicada à conservação e restauração de bens culturais: uma introdução**. Belo Horizonte: São Jerônimo, 2012.

FLETCHER, T.E. **A simple model to describe relationships between gloss behaviour, matting agent concentration and the rheology of matted paints and coatings**. *Progress in Organic Coatings*, vol. 44, 2002; p. 25–36.

FLEURY, Paul. **Novo Tratado usual da pintura de edificios e decoração**. Rio de Janeiro; Paris: H. Garnier, 1903. 208 p.

GALE, F. **RILEM tube: measurement of water absorption of masonry walls**. 1987. Disponível em: <http://alcor.concordia.ca/~raojw/crd/essay/essay000285.html>. Acesso em 25 de maio de 2015.

GAYLARDE, C.C.; MORTON, L.H.G.; LOH, K.; SHIRAKAWA, M.A. **Biodeterioration of external architectural paint films – A review**, vol. 65, 2011; p. 1189-1198.

GIL, M.; SERRÃO, V.; CARVALHO, M.L.; LONGELIN, S.; DIAS, L.; CARDOSO, A.; CALDEIRA, A.T.; ROSADO, T.; MIRÃO, J.; CANDEIAS, A.E. **Material and diagnostic characterization of 17th century mural paintings by Spectra-Colorimetry and SEM-EDS: An insight look at José de Escovar Workshop at the Convent of Na Sra da Saudação (Southern Portugal)**. *Color research and application*, vol. 39, 2014; p. 288-306.

GUGGENHEIM, S.; MARTIN, R. T. **Definition of clay and clay mineral: Joint Report of the AIPEA Nomenclature and CMS Nomenclature Committees**. *Clay and Clay Minerals*, vol. 43, 1995; p. 255-256.

GUGLIELMINETTI, M.; MORGHEN, C.D.G.; RADAELLI, A.; BISTONI, F.; CARRUBA, G.; SPERA, G.; CARETTA, G. **Mycological and Ultrastructural Studies to Evaluate Biodeterioration of Mural Paintings. Detection of Fungi and Mites in Frescos of the Monastery of St Damian in Assisi**. *International Biodeterioration and Biodegradation*, vol. 11, 1994; p. 268-284.

GUIMARÃES, José Eptácio Passos. **A Cal – Fundamentos e Aplicações na Engenharia civil**. São Paulo: Pini, 1997.

GONÇALVES, T. D.; PEL, L.; RODRIGUES, J. D. Influence of paints on drying and salt distribution process in porous building materials. *Construction and Building Materials*, vol. 23, 2009; p. 1751-59.

GRANT, C.; BRAVERY, A.F.; SPRINGLE, W.R.; WORLEY, W. **Evaluation of fungicidal paints**. *International Biodeterioration*, vol. 22, 1986; p. 179-194.

HA, J.W.; LEE, S.J. **Identification of natural inorganic pigments used on 18th century Korean traditional mural paintings by using a portable X-ray fluorescence**. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, vol. 28, 2015; p. 328-333.

HRADIL, D.; GRYGAR, T.; HRADILOVÁ, J.; BEZDICKA, P. **Clay and iron oxide pigments in the history of painting**. Applied Clay Science, v. 22, 2003; p. 223-236.

IBRATIN Tintas e texturas. **Ficha técnica Linha Arcadia Afresco**. Disponível em: <http://www.ibratin.com.br/wp-content/uploads/2013/06/FTArcdiaTinta.pdf>. Ecesso em: 20/03/2014.

ISAIA, Geraldo Cechella. **Materiais de Construção Civil e Princípios de Ciência e Engenharia de Materiais**. 2 ed. São Paulo: IBRACON, 2010. v.2, p.1719-1745.

JARDIM, Wilson F.; CANELA, Maria Cristina. **Fundamentos da oxidação**. Campinas: UNICAMP, 2004.

JIN, P. et al. **The identification of the pigments used to paint statues of Feixiange Cliff in China in late 19th century by micro-Raman spectroscopy and scanning electron microscopy/energy dispersive X-ray analysis**. Journal of Molecular Structure, vol. 983, 2010, p. 22-26.

KANAN, Maria Isabel Correa. **Notas da oficina de Arquitetura “Argamassas, rebocos e tintas à base de cal”**. Florianópolis: IPHAN, 1996.

KANAN, Maria Isabel Correa. **Materiais à base de cal: caiação**. TERRACAL. Florianópolis: IPHAN, 1996.

KARPOVICH-TATE, N.; REBRICOVA, N.L. **Microbial communities on damaged frescoes and building materials in the Cathedral of the Nativity of the Virgin in the Pafnutii- Borovskii Monastery, Russia**. International Biodeterioration, vol. 27, 1991; p. 281-296.

KIDDER, Daniel Parish. **Reminiscências de viagens e permanência no Brasil, 1839**, p. 167 In: Fichário Ernani Silva Bruno. Equipamentos, usos e costumes da casa brasileira. São Paulo: Museu da Casa Brasileira, 2001, p. 177.

KÜHL, Beatriz Mugayar. **Preservação do Patrimônio Arquitetônico da Industrialização: problemas teóricos de restauro**. São Paulo: Ateliê Editorial, 2008.

KÜHL, Beatriz Mugayar. **O tratamento das superfícies arquitetônicas como problema teórico da restauração**. Anais do Museu Paulista, n. 12. São Paulo: USP, 2004. p. 309-330.

LACAZ, Carlos da Silva; PORTO, Edward; HEINS-VACCARI, Elizabeth Maria; MELO, Natalina Takahashi de. **Guia para identificação: fungos, actinomicetos, algas**. São Paulo: SARVIER, 1998.

LE COINTE, Paul. **A Amazônia brasileira III: árvores e plantas úteis (indígenas e aclimadas). Nomes vernáculos e nomes vulgares, classificação botânica, habitat e principais aplicações e propriedades**. Belém: Livraria Classica, 1934.

LOUREIRO, A.M.S.; ANGÉLICA, R.S., SANJAD, T.A.B.C.; OLIVEIRA, M.M. DE, COSTA, M.L. **Eflorescência salina na Igreja de Santo Alexandre, Belém - PA.** Ambiente Construído, vol. 15, 2015; p. 71-83.

MARRAS, S.; POJANA, G.; GANZERLA, R.; MARCOMINI, A. **Study and characterization of mural paintings from XIX Century in a noble Venetian (Italy) palace.** Microchemical Journal, vol. 96, 2010; p. 397-405.

MARTINS, Renata Maria de Almeida. **Tintas da terra, tintas do Reino: Arquitetura e Arte nas missões jesuíticas do Grão-Pará (1653-1759).** Boletim do Museu Emílio Goeldi, vol.6, 2011; p.630-630.

MARTIUS, Carl Frederich Philippe von; SPIX, Johann Baptiste von. **Viagem pelo Brasil**, vol.3, 1819, p.142; 187-8; 218 In: Fichário Ernani Silva Bruno. Equipamentos, usos e costumes da casa brasileira. São Paulo: Museu da Casa Brasileira, 2001, p.188, 142.

MASCARENHAS, Annibal. **Manual do fabricante Tintas, vernizes e óleos.** Rio de Janeiro: Livraria Quaresma Editora, 1919.

MAYER, Ralph. **Materiales y técnicas del arte.** Madrid: Hermann Blume, 1985.

MEIRA FILHO, Augusto. **Evolução histórica de Belém do Grão Pará: fundação e história.** 1 ed. Belém: Imprensa Oficial do Pará, 1976.

MELLO, V. M.; SUAREZ, P. A. Z. **As formulações de tintas expressivas através da história.** Revista Virtual de Química, vol. 4, 2012; p.2-12.

MENDONÇA, Isabel Mayer Godinho. **António José Landi (1713/ 1791) Um artista entre dois continentes.** Lisboa: Fundação Caoustre Gulbekian, 2003.

MONTAGNER, C.; SANCHES, D.; PEDROSO, J.; MELO, M.J.; VILARIGUES, M. **Ochres and earths: Matrix and chromophores characterization of 19th and 20th century artist materials.** Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, vol. 103, 2013, p. 409–416.

MORA P, MORA L, PHILIPPOT P. **Conservation of wall paintings.** London: Butterworths, 1984.

MÜLLER, M.; VILLALBA, J.C.; MARIANI, F.Q.; DALPASQUALE, M.; LEMOS, M.Z.; HUILA, M.F.G.; ANAISSI, F.J. **Synthesis and characterization of iron oxide pigments through the method of the forced hydrolysis of inorganic salts.** Dyes and Pigments, vol. 120, 2015; p. 271-278.

NUNES L. DE P., LOBO, A.C. **Pintura industrial na proteção anticorrosiva.** Rio de Janeiro: Interciência; 1998.

OLIVEIRA, Mário Mendonça de. **Dos pigmentos corantes para a arquitetura segundo Vitruvius.** n<sup>os</sup> 8/9, Salvador: Universitas Separata, 1971.

OLIVEIRA, Mário Mendonça de. **Tecnologia da conservação e da restauração: materiais e estruturas.** Salvador: EDUFBA, 2011.

PAPAVERO, Nelson; TEIXEIRA, Dante M.; CAVALCANTE, Paulo B.; HIGUCHI, Horácio. **Landi Fauna e Flora da Amazônia Brasileira**. Belém: Museu Paraense Emilio Gúeldi, 2002. (Coleção Alexandre Rodrigues Ferreira)

PINHO, F. F. S. **Paredes de edifícios antigos em Portugal**. Lisboa: LNEC, 2008.

POLLIO, Vitruvius. **Tratado de Arquitetura/ Vitruvius** (tradução, introdução e notas M. Justino Maciel). São Paulo: Martins Fontes, 2007. (Coleção Todas as Artes)

POLITO, Giulliano. **Principais sistemas de pinturas e suas patologias**. Belo Horizonte: UFMG, 2006.

RESCALA, João José. **Restauração de obras de arte: pintura, imaginária, obra de talha**. Salvador: Centro Editorial e Didático da UFBA, 1984.

RODRIGUES, M. P. M. C.; EUSÉBIO, M. I.; RIBEIRO, A. **Revestimentos por pintura: Defeitos, Causas e Reparação**. Lisboa: LNEC, 2005.

RODRIGUES, S.F.S.; COSTA, M.L. da; PÖLLMANN, H.; KERN, D.C.; SILVEIRA, M.I. da; KIPNIS, R. **Pre-historic production of ceramics in the Amazon: Provenience, raw materials, and firing temperatures**. Applied Clay Science, vol. 107, 2015; p.145-155.

ROLERE, S.; LIENGPRAYOON, S.; VAYSSE, L.; SAINTE-BEUVE, J.; BONFILS, F. **Investigating natural rubber composition with Fourier Transform Infrared (FT-IR) spectroscopy: a rapid and non-destructive method to determin both protein and lipid contents simultaneously**. Polymer Testing, vol. 43, 2015; p. 83-93.

SAAD, Denise. **Métodos Bioquímicos e Moleculares Para a Avaliação da Biodeterioração em Tintas Residenciais**. Porto Alegre: UFRGS, 2002. (Tese de Doutorado)

SALAVESSA, E.; JALALI, S.; SOUSA, L.M.O.; FERNANDES, L.; DUARTE, A.M. **Historical plasterwork techniques inspire new formulations**. Construction and Building Materials, vol. 48, 2013; 858–67.

SAMPAIO, T. **O Tupi na Geografia Nacional**. In: ABREU, S.F., 2ª Ed., vol.1 Cap. VII, EUSP, 1973.

SANJAD, T. A. B. C. **Intemperismo tropical em fachadas azulejadas de edificações históricas de Belém do Pará**. Belém: UFPA, 2007. (Tese de Doutorado em Geoquímica e Petrologia)

SELMO, S. M. S. **Dosagem de argamassas de cimento Portland e cal para revestimento externo de fachada de edifícios**. São Paulo, USP, 1989. p. 543-555. . (Dissertação de Mestrado em Engenharia Civil)

SHIRAKAWA, M. A.; GAYLARDE, C. C.; GAYLARDE, P.; JOHN, V. M.; GAMBALE, W. **Fungi Colonization and sucession on newly painted buiding**. FEMS Microbiology Ecology, v. 39, 2002, p. 165-173.

SHIRAKAWA, M.A.; LOH, K.; JOHN, V.M.; SILVA, M.E.S.; GAYLARDE, C.C. **Biodeterioration of painted mortar surfaces in tropical urban and coastal**

**situations: Comparison of four paint formulations. International Biodeterioration & Biodegradation.** vol 65, 2011, p. 669-674.

SILVA, Fransisco Liberato Telles de Castro da. **Pintura Simples.** In SILVA, Fransisco Liberato Telles de Castro da. **Decoração na construção civil, Tomo III.** Lisboa: Typographia do Commercio, 1898.

SILVA, Flayane Höehr. **Biodeterioração de tintas látex com e sem biocida, expostas ao meio ambiente externo e experimento acelerado.** Santa Maria: UFSM, 2009. (Dissertação de Mestrado)

SISI, Mónica M.; CONESA, Oriol G.; MORÁN, Francisco A. **Guia práctica de la cal y el estuco.** Leon: Editora de lós Oficios, 1998.

SOBRINHO, Antônio Christino Pereira de Lyra; AMARAL, Antonio José Rodrigues do; DANTAS, José Orlando; DANTAS, José Robinson Alcoforado. **Gipsita. Balanço Mineral Brasileiro.** Pernambuco: DNPM, 2001.

SORLINI, C.; ALLIEVI, L.; SACCHI, M.; FERRARI, A. **Microorganisms present in deteriorated materials of the Palazzo della Ragione in Milan.** International Biodeterioration, vol. 18, 1982; p. 105-110.

SOUZA, Luiz Antônio Cruz. **Evolução da tecnologia de policromias nas esculturas em Minas Gerais no século XVIII: o interior inacabado da igreja Matriz de Nossa Senhora da Conceição de Catas Altas do Mato Dentro, um monumento exemplar.** Belo Horizonte: UFMG, 1996. (Tese de Doutorado em Ciências Químicas)

SOUZA, Luiz Antônio Cruz; FRONER, Yacy-Ara. **Preservação de bens patrimoniais: conceitos e critérios.** Disponível em: <<http://www.patrimoniocultural.org/demu/pdf/caderno3.pdf>> Acesso em: 15 dez. 2014.

SOUZA, Luiz Antônio Cruz; FRONER, Yacy-Ara. **Tópicos em Conservação Preventiva 4. Reconhecimento de materiais que compõem acervos.** Belo horizonte: LACICOR – EBA - UFMG, 2008.

SOUZA, Luiz Antônio Cruz; FRONER, Yacy-Ara; GONÇALVES, Willi de Barros. **Tópicos em Conservação Preventiva 6. Edifícios que abrigam coleções.** LACICOR – EBA - UFMG, 2008.

TEIXEIRA, Wilson; FAIRCHILD, Thomas Rich; TOLEDO, M. Cristina Motta de; TAIOLI, Fabio. **Decifrando a Terra.** 2ª ed. São Paulo: Companhia Editora Nacional, 2009.

TEUTÔNICO, Jeanne Marie. **A laboratory manual for architectural conservators.** Roma: International Center for the Study of the Preservation and Restoration of Cultural Property, 1988.

UEMOTO, Kai Loh. **Pintura à base de cal.** São Paulo: IPT, 1991.

VEIGA, M. Rosário; TAVARES, Martha. **Características das paredes antigas. Requisitos dos revestimentos por pintura.** Atas do Encontro A indústria das tintas no início do século XXI. Lisboa, APTETI, 2002.

WHITNEY, D. L.; EVANS, B. W. **Abbreviations for names of rock-forming minerals**. *American Mineralogist*, vol. 95, 2010; p. 185–187.

WOJCIECHOWSKI, K.; ZUKOWSKA, G.Z.; KORCZAGIN, I. **Effect of TiO<sub>2</sub> on UV stability of polymeric binder films used in waterborne facade paints**. *Progress in Organic Coatings*, vol. 85, 2015; p. 123-130.