



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA E GEOQUÍMICA**

TESE DE DOUTORADO Nº 145

ARGAMASSAS HISTÓRICAS DE BELÉM DO PARÁ

Tese apresentada por:

ALEXANDRE MÁXIMO SILVA LOUREIRO

Orientador: Prof. Dr. Rômulo Simões Angélica (UFPA)

Coorientadora: Prof.^a Dr.^a Maria do Rosário da Silva Veiga (LNEC)

BELÉM - PARÁ

2019

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) de acordo com
ISBD Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do Pará
Gerada automaticamente pelo módulo Ficat, mediante os dados fornecidos
pelo(a) autor(a)**

L892a Loureiro, Alexandre Máximo Silva
Argamassas históricas de Belém do Pará / Alexandre Máximo Silva
Loureiro. — 2019.
xiii, 117 f. : il. color.

Orientador(a): Prof. Dr. Rômulo Simões Angélica Coorientação: Prof.^a Dra.
Maria do Rosário da Silva Veiga Tese (Doutorado) - Programa de Pós-
Graduação em Geologia e
Geoquímica, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, Belém,
2019.

1. Argamassas Históricas. 2. Argamassas de Restauros. 3. Argamassas
de Cal-metacaulim. 4. Avaliação de Compatibilidade. 5. Composição
Mineralógica. I. Título.

CDD 551.9



Universidade Federal do Pará
Instituto de Geociências
Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica

ARGAMASSAS HISTÓRICAS DE BELÉM DO PARÁ

TESE APRESENTADA POR:
ALEXANDRE MÁXIMO SILVA LOUREIRO

**Como requisito parcial à obtenção do Grau de Doutor em Ciências na Área de
GEOQUÍMICA E PETROLOGIA, Linha de Pesquisa MINERALOGIA E
GEOQUÍMICA**

Data de Aprovação: 16 /09 /2019

Banca Examinadora:

Prof. Rômulo Simões Angélica
Orientador – UFPA

Prof.ª Thais Alessandra Bastos Caminha Sanjad
Membro – UFPA

Prof.ª Cybèle Celestino Santiago
Membro – UFPA

Prof. Roberto de Freitas Neves
Membro – UFPA

Prof. Marcelo de Souza Picanço
Membro – UFPA

Aos meus pais, Leila e Antônio.
À minha noiva, Amanda Pinto.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por toda força dada para enfrentar todos os desafios que surgiram durante essa empreitada. Por sempre me manter firme no meu objetivo e por tornar possível este momento.

Aos meus pais, Leila e Antônio, pela confiança em minhas decisões e pelo apoio de todas as formas possíveis. Pela compreensão em momentos de ausência e por me amarem incondicionalmente. Enfim, por serem os melhores!

À minha noiva, Amanda Pinto, por ser um exemplo de pesquisadora, na qual me inspiro para ser um melhor profissional. Por sempre estar ao meu lado, na vida acadêmica e pessoal. Por me tornar uma pessoa melhor todos os dias.

Aos meus irmãos, Adriana e Márcio, por todo carinho e ajuda ao longo de minha vida. A vocês sou muito grato.

Ao meu orientador Rômulo Angélica, pelos conhecimentos fornecidos, pelos conselhos, pelas correções, pelo carinho, pela amizade e por ser o professor que quero ser um dia. Por me fazer criar gosto pela DRX e por me explicar coisas tão complexas de formas tão simples. Muito obrigado!

À minha coorientadora Rosário Veiga, por me acolher no LNEC e me ensinar pacientemente como interpretar os resultados físicos e mecânicos. Por sempre me receber de bom humor e tornar nossas conversas leves e fluidas. Por ter feito a diferença em minha vida profissional.

À professora Simone Paz, por sempre dar direcionamento em momentos difíceis e me ajudar a seguir. Por todos os ensinamentos sobre técnicas analíticas, quantificação e planejamento fatorial. Por ajudar a tornar minha escrita mais leve. Por toda amizade e carinho.

À professora Thais Sanjad, por toda amizade, cumplicidade e carinho. Por ser a pessoa que me direcionou à tecnologia do restauro e que sempre incentivou a minha entrada no doutorado. Por acreditar no meu trabalho e sempre me manter junto ao LACORE. Obrigado por tudo!

À professora Roseane Norat, por toda amizade e parceria. Por sempre me levar para os levantamentos aventureiros nas fortalezas históricas. Por sempre me ajudar e aconselhar nos momentos difíceis. Por todas as conversas proveitosas e divertidas. Por todos os conselhos profissionais.

Aos meus professores do PPGG/UFGA, em especial ao professor Marcondes, pelos ensinamentos e pela amizade. Por sempre me instigar a querer saber mais e por mostrar para os seus alunos, mesmo aos “não geólogos”, que é possível adentrar no mundo das geociências.

Aos laboratórios que deram suporte à todas as análises laboratoriais: Laboratório de Caracterização Mineral (LCM), Laboratório de Conservação, Restauração e Reabilitação (LACORE), Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura (LABMEV), Laboratório de Sedimentologia (LABSED), Laboratório de Petrografia (LAPET), Laboratório de Engenharia Civil (LEC) e Laboratório Nacional de Engenharia Civil (LNEC).

Aos meus amigos do LCM, por todo suporte, apoio, vivência e experiências trocadas. Por todo carinho e esforço em ajudar nos momentos difíceis e fazer a pesquisa caminhar tranquilamente. Em especial aos amigos Aldemir Sotero, Alan Albuquerque, Bruna Sena, Manoela Cavalcante, Bruna Gomes, Andréia Oliveira, Rebeca Castanho, Caio Melo e Daniel Oliveira,

Às minhas amigas do LACORE, por todo o apoio dado e por sempre ajudarem no que foi preciso: Amanda Pinto, Rose Norat, Thais Sanjad, Mayra Martins, Pâmela Bahia, Stephanie Mendes, Carol Gester e Lorena Porto. Em especial à Flávia Palácios, por sempre compartilhar experiências vividas durante seu percurso no doutorado e por compartilhar conteúdos que foram fundamentais nesta caminhada.

Às minhas amigas do LNEC, Anabela Manteigas e Dora Santos, as quais foram fundamentais durante minha estadia em Lisboa, por todo apoio profissional e pessoal. Pelo apoio dado durante as análises laboratoriais físicas e mecânicas. Por serem verdadeiras amigas.

À Silvana Monteiro, pela amizade e pelo carinho. Por sempre incentivar a caminhada acadêmica. Por dar todo o suporte necessário durante minha estadia em Lisboa.

À coordenação do PPGG/UFPA, por todo suporte dado durante o desenvolvimento da pesquisa. Em especial à Cleida, por toda amizade e por sempre tentar ajudar a manter os prazos sob controle.

Aos meus colegas da FACI, por me ajudaram a conseguir conciliar a vida de professor iniciante e doutorando em final de tese. Em especial à Anna Cristina, Simone Lima, Alexandre Lima e José Raiol.

Aos órgãos de patrimônio IPHAN, DPHAC e FUMBEL, por autorizarem as coletas de amostras e dar suporte durante a coleta do material. Em especial à Thais Toscano, Mariana Sampaio e Renata Maués, pela imensa vontade de ajudar.

À bolsa de doutorado fornecida pelo CNPq e CAPES. Sem este apoio financeiro não seria possível desenvolver esta tese de doutorado.

No geral, muito obrigado a todos, vocês foram muito importantes nessa caminhada.

“Conservar a memória da produção arquitetônica humana torna-se, por sua vez uma atividade mais empenhativa do ponto de vista científico, porque estamos lidando com exemplares insubstituíveis, irreparáveis, sobre os quais os erros conceituais ou técnicos não nos deixam margem para desculpas.”

Mário Mendonça de Oliveira

RESUMO

A cidade de Belém, ao norte do Brasil, conhecida como a metrópole da Amazônia, nasceu às margens da baía d Guajará em 12 de janeiro de 1616, com a denominação de Nossa Senhora de Belém do Grão-Pará, capital da província do Grão-Pará, hoje estado brasileiro do Pará. Hoje, Belém ainda estampa em seus edifícios dos períodos colonial e imperial, revestimentos em argamassa de cal que protegem as estruturas seculares e mantém vivo o testemunho de como este material era produzido no passado, início de sua história. Ao longo dos anos, inúmeras patologias podem atingir estas argamassas, o que prejudica tanto a sua estética quanto a sua funcionalidade. Tais patologias estão relacionadas a: umidade, eflorescência salina, colonização biológica e/ou ações antrópicas. Uma vez deterioradas, as argamassas necessitam de manutenção, consolidação ou substituição, procedimentos de difícil execução que podem levar à utilização de materiais inadequados. Por isso, é fundamental que sejam adotadas estratégias adequadas de coleta e caracterização do material antigo, visto que em estudos voltados para a ciência do restauro é necessário que a concepção da intervenção seja por meio da reconstituição dos materiais originais. Assim, o objetivo principal da tese consiste na determinação das principais características e propriedades das argamassas históricas de Belém do Pará dos séculos XVIII e XIX, bem como propor argamassas de restauro compatíveis com o material histórico, empregando resíduos da indústria do caulim para cobertura de papel. Para isto, a tese foi estruturada em três artigos independentes e de temáticas complementares, que abordam o caso das argamassas históricas de Belém do Pará, desde a sua caracterização até a proposta de argamassas de restauro: 1) Investigação de argamassa histórica de Belém do Pará, Norte do Brasil; 2) Como estimar a relação ligante:agregado das argamassas históricas à base da cal aérea para restauração?; e 3) O uso de resíduo industrial da região amazônica em argamassas de restauro de cal-metacaulim: avaliação de compatibilidade. Assim, foram determinadas as características físicas, químicas e mineralógicas, bem como as propriedades físicas e mecânicas do material histórico e do material de restauro. Os resultados possibilitaram a caracterização das argamassas históricas de Belém do Pará apontando seus principais componentes, suas funções e possíveis fontes de matéria-prima, além de indicar o uso de técnicas analíticas adequadas à quantificação da relação ligante:agregado, as quais obtiveram boa acurácia e precisão em seus resultados. Ainda, os resultados mostram uma vasta gama de características e propriedades obtidas por meio das argamassas de restauro, que podem servir como parâmetro de comparação com outros estudos ou mesmo para aplicações práticas em alvenarias históricas. Ao final foi possível identificar as argamassas de restauro mais compatíveis com as argamassas históricas

de Belém do Pará, Norte do Brasil.

Palavras-chave: Argamassa Histórica. Argamassa de Restauro. Composição Mineralógica. Composição Química. Propriedades Físicas e Mecânicas. Argamassa Brasileira. Argamassa de Cal-metacaulim. Método de Rietveld. Resíduo Industrial. Avaliação de Compatibilidade.

ABSTRACT

The city of Belém, northern Brazil, known as the metropolis of the Amazon, was established on the banks of the Guajará Bay on January 12, 1616, with the denomination of Nossa Senhora de Belém do Grão-Pará, capital of the Grão-Pará province, now the state of Pará. Currently, Belém still has layers of lime mortar on its colonial and imperial buildings, which protect the secular structures and provide evidence of how this material was produced early in its history. Over the years, the deteriorating aspects identified in lime mortars, which damage both aesthetics and functionality, are related to the humidity, saline efflorescence, biological colonization, and/or anthropic actions. Once deteriorated, mortars require maintenance, consolidation, or replacement, which are difficult procedures that can lead to the use of inappropriate materials. Therefore, a good collect and characterization strategies of the original material is necessary for the restoration of historical monuments, because in studies focused on restoration science, the intervention strategy needs to include the use of building materials compatible with the original materials. Thus, the main objective of this doctoral thesis is to determine the characteristics and properties of historical mortars in Belém do Pará from the 18th and 19th centuries, as well as to propose a restoration mortars compatible with the historic mortars, which using industrial waste from Amazon Region. Therefore, this thesis was structured in three independent and complementary thematic articles, which addresses the topic of the historical mortars of Belém do Pará, since their characterization until the proposal of restoration mortars: 1) Investigation of the historical mortar of Belém do Pará, Northern Brazil; 2) How to estimate the binder:aggregate ratio from aerial lime-based historical mortars for restoration? and; 3) The use of industrial waste of the Amazon region in lime-metakaolin restoration mortars: compatibility assessment. Thus, the physical, chemical and mineralogical characteristics were determined, as well as the physical and mechanical properties of the historical material and the restoration material. The results of the historical mortars characterization pointing their main components, their functions and raw materials, besides indicating the analytical techniques used for binder: aggregate ratio quantification, which obtained good accuracy and reliability in your results. Moreover, the results show a wide range of characteristics and properties obtained through restoration mortars, which can serve as a benchmark for other studies or even for practical applications in historic masonry. Therefore, it was possible to identify the restoration mortars most compatible with the historical mortars of Belém do Pará, Northern Brazil.

Keywords: Historical Mortar. Restoration Mortar. Mineralogical composition. Chemical composition. Physical and Mechanical Properties. Brazilian mortar. Lime metakaolin mortar. Rietveld Method. Industrial waste. Compatibility Assessment.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

- Figura 1- Fornos de Cal de Pataias, Portugal: a) desenho esquemático com corte, planta de cobertura e planta baixa de um forno de cal, b) e c) fornos construídos para fabricação de cal virgem. Fonte: Associação dos Arquitectos Portugueses (1980)..... 7
- Figura 2: Problema de destacamento do reboco após aplicação de argamassa de cimento em edifício histórico, sendo possível constatar que o material incompatível traz consigo o material histórico. 13

SUMÁRIO

| | |
|--|------|
| DEDICATÓRIA | iv |
| AGRADECIMENTOS | v |
| EPÍGRAFE | vii |
| RESUMO | viii |
| ABSTRACT | x |
| LISTA DE ILUSTRAÇÕES | xii |
| | |
| 1 INTRODUÇÃO | 1 |
| | |
| 2 OBJETIVOS | 4 |
| | |
| 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 5 |
| 3.1 ARGAMASSAS HISTÓRICAS | 5 |
| 3.1.1 Componentes e matéria-prima | 5 |
| 3.1.2 Principais características e camadas de aplicação..... | 9 |
| 3.1.3 Mineralogia das argamassas históricas | 10 |
| 3.2 ARGAMASSAS DE RESTAURO | 11 |
| 3.2.1 Características das argamassas de restauro | 11 |
| 3.2.2 Argamassas de restauro mais usadas..... | 12 |
| | |
| 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES | 15 |
| 4.1 INVESTIGAÇÃO DE ARGAMASSA HISTÓRICA DE BELÉM DO PARÁ, NORTE DO BRASIL. | 16 |
| 4.2 COMO ESTIMAR A RELAÇÃO LIGANTE:AGREGADO DAS ARGAMASSAS HISTÓRICAS À BASE DA CAL AÉREA PARA RESTAURAÇÃO? | 53 |
| 4.3 O USO DE RESÍDUO INDUSTRIAL DA REGIÃO AMAZÔNICA EM ARGAMASSAS DE RESTAURO DE CAL-METACAULIM: AVALIAÇÃO DE COMPATIBILIDADE..... | 80 |
| | |
| REFERÊNCIAS | 114 |

1 INTRODUÇÃO

Os edifícios históricos são o testemunho vivo das tecnologias construtivas criadas por nossos antepassados e, por isso, é necessário preservar a memória destas soluções dadas em diferentes períodos da humanidade. Assim, é possível acompanhar a evolução dos saberes e as peculiaridades de cada região, de modo a conhecer de onde viemos e entender o que somos hoje.

A interdisciplinaridade no campo da preservação torna possível consolidar um conhecimento cada vez mais completo, aprofundado e integrado dos objetos de intervenção. Por outro lado, a proximidade entre o meio acadêmico e as intervenções no patrimônio edificado, coloca em prática os embasamentos teóricos em situações reais, elevando as exigências e o rigor nas intervenções (Instituto Português do Patrimônio Arquitetônico, 2002), sendo possível cada vez mais criar materiais compatíveis e adequados a cada situação. De modo a atender determinada demanda da sociedade contemporânea, esta pesquisa se apropriou de inúmeras áreas do conhecimento (arquitetura, geologia, química, engenharia, entre outras) para solucionar uma demanda relacionada ao patrimônio edificado e, ao mesmo tempo, utilizou o meio acadêmico para solucionar um problema recorrente em edifícios históricos.

Em um sistema construtivo histórico, as alvenarias merecem atenção especial, pois muitas delas têm função estrutural, sendo responsáveis por manter de pé o edifício. Geralmente, estas alvenarias necessitam de intervenções de forma recorrente, sendo seus revestimentos a parte mais exposta às ações intempéricas e aos impactos mecânicos, deteriorando-se mais facilmente.

Os revestimentos em argamassa eram muito utilizados devido à sua praticidade de formulação, preparo, aplicação, e também, pelo seu baixo custo. Além disso, a argamassa era um dos materiais predominantes nos edifícios históricos, tanto no revestimento (emboço e reboco), quanto no assentamento (de alvenarias mistas, de pedra ou de tijolos maciços), sendo majoritariamente constituída de ligante, agregado miúdo e água.

O centro histórico de Belém ainda exhibe, em seus edifícios do período colonial e imperial, revestimentos à base de cal, que protegem e mantêm vivo o testemunho de como o material era produzido no passado e suas evoluções tecnológicas. Porém, intervenções indevidas podem ocasionar a perda de parte deste material histórico e, conseqüentemente, da nossa história.

Uma boa caracterização da composição original é o primeiro passo para manter vivo o patrimônio edificado, uma vez que, o desempenho dos materiais é intrínseco à sua

composição e ao seu preparo. Este conhecimento torna possível realizar intervenções compatíveis e adequadas à conservação (Borges *et al.* 2014, Schueremans *et al.* 2011), pois em estudos voltados para a ciência do restauro é necessário que a concepção da intervenção seja por meio da reconstituição dos materiais originais (Aggelakopoulou *et al.* 2011).

Neste sentido, o primeiro artigo da presente tese busca extrair as principais características e propriedades das argamassas históricas dos séculos XVIII e XIX de Belém do Pará, por meio da identificação das prováveis fontes de matérias-primas e dos componentes que fazem parte deste material de construção. Soma-se a isto a identificação dos padrões de mistura adotados e evolução das técnicas de preparo e formulação, de modo a entender o comportamento deste material aplicado e, assim, direcionar quais estratégias de intervenção podem ser adotadas.

É sabido que a caracterização dos materiais históricos é precedida de sua coleta, a qual deve levar em conta os princípios de extração mínima de amostra, de maneira a não danificar ou ocasionar patologias às estruturas originais, buscando-se conservar a autenticidade da edificação (Veiga *et al.* 2011). Trata-se de uma missão difícil, uma vez que determinados ensaios mecânicos só podem ser realizados em amostras de dimensões relativamente grandes.

Para isto, cada vez mais as técnicas instrumentais e equipamentos de bancada têm se tornado ferramentas imprescindíveis na caracterização de materiais históricos, cujas análises tornaram-se mais práticas, rápidas e precisas, e os métodos de preparação da amostra consomem cada vez menor quantidade de material. O uso de técnicas instrumentais para caracterização química e mineralógica também torna possível deduzir as principais características e propriedades, mesmo sem a realização de ensaios físicos e mecânicos; os quais são inviáveis quando apenas pequenos fragmentos irregulares estão disponíveis para a caracterização (Hormes *et al.* 2016).

A principal informação a ser extraída das argamassas históricas é a relação ligante:agregado, a qual geralmente é obtida por meio da análise química via úmida (Middendorf *et al.* 2005). Esta, por sua vez, exige quantidade de amostra relativamente elevada, o que em alguns casos é inviável ou não recomendável.

Desta forma, o segundo artigo da tese buscou investigar o quão válidos são os resultados obtidos por alguns métodos e técnicas analíticas para determinação da relação ligante:agregado que exigem menor quantidade de amostra, verificando se é possível estimar, com boa acurácia e precisão, a relação ligante:agregado.

De posse de uma boa estratégia de coleta e seguida de uma boa caracterização do material histórico, é possível intervir no patrimônio edificado de modo a minimizar possíveis

incompatibilidades entre o novo e o pré-existente.

Para que um material seja adequado à uma obra de restauro, é necessário que haja compatibilidade entre as características e propriedades do material histórico e do material de restauro. Por conseguinte, o conjunto de informações a serem extraídas do material histórico deve ser mais completo possível, do contrário corre-se o risco de especificar soluções que não irão eliminar os problemas existentes ou, ainda, que poderão inserir novas patologias decorrentes de sua aplicação.

No caso das argamassas históricas de cal, deve-se priorizar o uso de argamassas de mesma composição, pois estas são mais compatíveis e adequadas aos edifícios históricos, cujas alvenarias foram executadas com ligante à base de cal (Veiga, 2017). Todavia, alguns pontos negativos são assinalados por determinados autores quando a cal é o único ligante empregado na mistura. Dentre estes, destaca-se a longa demora no tempo de cura (Pacheco-Torgal *et al.* 2012) e a baixa durabilidade da argamassa quando aplicada em revestimentos externos (Jornet *et al.* 2012), sendo necessário a inserção de aditivos para melhorar o desempenho.

Os trabalhos que envolvem tal temática estão cada vez mais voltados para o estudo aprofundado acerca do uso de aditivos pozolânicos, os quais reagem com a cal aérea e resultam em uma argamassa de baixa retração e condutividade térmica; resistentes à ácidos, soluções salinas e umidade; além apresentarem uma melhora nas propriedades mecânicas e microestruturais a curto prazo, cujo produto vem se mostrando compatível com alvenarias históricas (Aggelakopoulou *et al.* 2011, Ball *et al.* 2012, Clausi *et al.* 2016, Maravelaki-Kalaitzaki *et al.* 2005, Matias *et al.* 2014, Santos Silva *et al.* 2014, Veiga *et al.* 2013).

Muitos destes aditivos pozolânicos podem ser extraídos de resíduos industriais, que são matérias-primas baratas e processadas sob condições brandas (Clausi *et al.* 2016), dando um uso a rejeitos que podem ocasionar danos aos meios físicos e bióticos e, ainda, que podem oferecer risco de vazamento e ruptura de suas barragens de contenção (Barata & Angélica 2012, Rezende *et al.* 2010).

Neste contexto, o terceiro e último artigo da tese buscou avaliar a compatibilidade entre as argamassas históricas de Belém do Pará e argamassas de restauro de cal-metacaulim, nas quais foi usado o metacaulim proveniente de resíduo industrial.

2 OBJETIVOS

O objetivo principal da tese consiste na determinação das principais características e propriedades das argamassas históricas de Belém do Pará dos séculos XVIII e XIX, bem como propor argamassas de restauro compatíveis com o material histórico, empregando resíduos da indústria do caulim para cobertura de papel.

Para isto, a tese foi estruturada em três artigos independentes e de temáticas complementares, que abordam o caso das argamassas históricas de Belém do Pará, desde a sua caracterização até a proposta de argamassas de restauro. Assim, cada artigo pode ser considerado um objetivo específico da tese:

- 1) Investigação de argamassa histórica de Belém do Pará, Norte do Brasil.
- 2) Como estimar a relação ligante:agregado das argamassas históricas à base da cal aérea para restauração?
- 3) O uso de resíduo industrial da região amazônica em argamassas de restauro de cal-metacaulim: avaliação de compatibilidade.

Vale ressaltar que os dois primeiros artigos da tese serão submetidos à revista *Construction & Building Materials* (Qualis CAPES A1), enquanto o terceiro artigo da tese será submetido à revista *Applied Clay Science* (Qualis CAPES A1). O primeiro artigo da tese já foi aprovado com revisões e atualmente está em processo de avaliação do manuscrito revisado. Os demais artigos estão em processo de submissão.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 ARGAMASSAS HISTÓRICAS

3.1.1 Componentes e matéria-prima

As alvenarias de edifícios históricos possuíam função estrutural e de vedação e, assim, elas atuavam contra agentes externos e suportavam os esforços da construção. Tais funções provinham de paredes espessas com diferentes constituintes, por exemplo: pedras, madeira, tijolos, entre outros (Ferreira 1983, Vasconcellos 1979, Veiga 2006). Eram alvenarias com elevada deformabilidade e porosidade aberta, cujas características evitavam surgimento de fissuras e trincas, além de facilitarem a evaporação da umidade, o que garantiu a durabilidade aos edifícios históricos ao longo dos séculos (Veiga 2009).

Nestas alvenarias, as argamassas serviam para assentar os constituintes e revestir a superfície do substrato, ou seja, além das funções estruturais e de proteção, há o aspecto estético intrínseco por se tratar da porção externa do conjunto. Geralmente, as argamassas antigas eram compostas da mistura entre ligante, agregado e água, porém é uma definição bastante limitativa, pois diversos estudos e documentos históricos mostram o emprego de outros componentes, por exemplo, aditivos e adjuvantes (Santiago 2007).

Ao longo da história da humanidade, diferentes ligantes foram empregados nas argamassas, dentre os quais destaca-se a argila, o gesso e a cal. A argila provavelmente foi o ligante mais antigo utilizado, cuja aplicação foi identificada em construções turcas que datam 6000 a.C (Elsen 2006). Nos primórdios, este ligante era misturado à água e aguardava-se sua secagem por evaporação, assim, se obtinha um material duro e quimicamente inativo (Petrucci 1978).

Em seguida, a argila passou a ser um componente da argamassa de cal, sendo uma prática ainda vista em argamassas de cimento nos dias atuais, com o intuito de melhorar a plasticidade e reduzir a retração (Santiago 2012). Quando bem empregada, a argila possibilitava o aumento de resistência à compressão e melhorava a trabalhabilidade e a plasticidade. Entretanto, quando mal dosada, poderia ocasionar destacamento do revestimento, principalmente quando eram argilas com grande capacidade de expansão, por exemplo, a montmorilonita (Santiago 2007, Veiga *et al.* 2004).

O gesso foi amplamente empregado como ligante no Oriente Médio, onde há extensos afloramentos de rochas que serviam de matéria-prima. Seu uso se deu, principalmente, durante a dinastia egípcia, por ser de fácil aplicação e endurecimento rápido, além da

facilidade de produção, cuja matéria-prima (rocha) era queimada em fornos cerâmicos ou simples fogueiras (Vegas *et al.* 2010). Por se tratar de um material de baixa resistência e fácil lixiviação, não foi muito utilizado com função estrutural, cuja aplicação geralmente se limitava a estuques de ambientes internos, trabalhos decorativos, rebocos, etc. (Collepari 1990).

A cal foi o principal ligante empregado até o surgimento do cimento Portland, no final do século XIX. No geral, a matéria-prima era proveniente de rochas carbonáticas ou de material marinho, a exemplo do Brasil, cujo o emprego de cal de conchas e corais era recorrente, os quais eram queimados em fornos artesanais ou em buracos feitos no chão (Gleize *et al.* 2009). Em determinados casos, a matéria-prima podia ser acumulada em áreas denominadas bancos de conchas ou concheiros (Silva 1998), e sua abundância eliminava a necessidade de importação de calcários oriundos da Europa (Santiago 2012).

Em Belém do Pará foram construídos fornos de cal durante o século XVII, cuja localização situa-se onde atualmente está a Praça Frei Caetano Brandão (Cidade Velha), os quais foram amplamente explorados para produção de ligante para construção de inúmeros edifícios do centro histórico (Cruz 1973).

Os fornos de cal (Figura 1) foram instalações que se faziam presentes onde fosse necessária a produção de cal. Eram estruturas circulares, revestidas com argila, incrustadas em outeiro artificial e com entrada coberta para ajudar a manter seca a lenha que seria utilizada na queima (Associação dos Arquitectos Portugueses 1980). Segundo Veiga *et al.* (2004), a cal viva obtida após a queima podia ser classificada da seguinte forma:

- Cal gorda: resultado de calcários muito puros com teores de CaCO_3 não inferiores a 99%;
- Cal magra: proveniente de calcário que contém de 1 a 5% de impurezas;
- Cal magnesiânica: teor de óxido de magnésio após calcinação é superior a 20%;
- Cal negra ou parda: cal magnesiânica de cor escura.

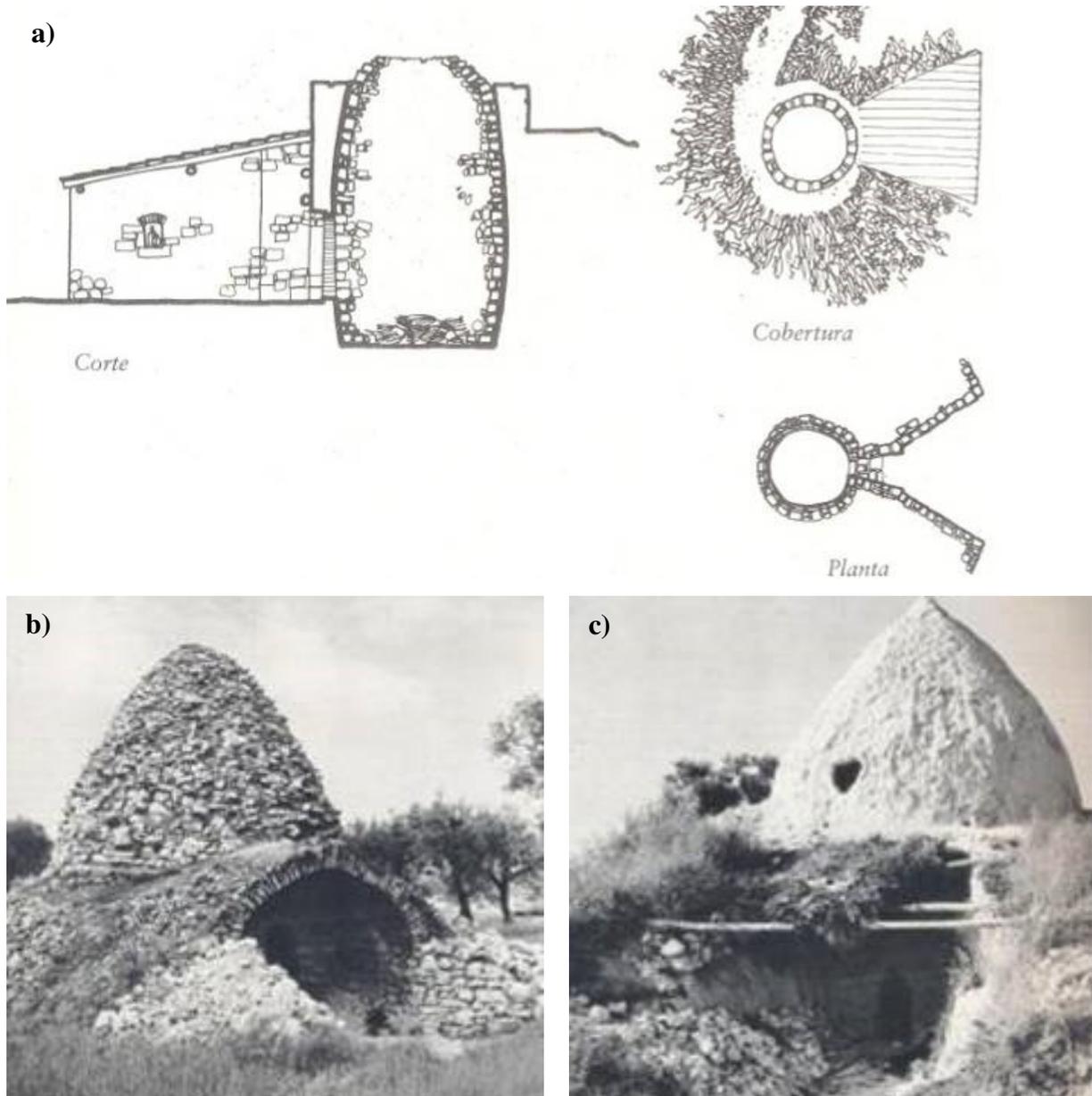


Figura 1- Fornos de Cal de Pataias, Portugal: a) desenho esquemático com corte, planta de cobertura e planta baixa de um forno de cal, b) e c) fornos construídos para fabricação de cal virgem. Fonte: Associação dos Arquitectos Portugueses (1980).

Após a calcinação, o produto era hidratado para obtenção da pasta de cal, pois deste modo fornecia maior plasticidade, melhorava a aplicação e ligação dos agregados, além de elevar a resistência da argamassa (Veiga *et al.* 2004). Recomendava-se que a hidratação fosse feita imediatamente após a queima, banhando e conservando a cal em tanques cheios d'água para completa hidratação. Em seguida, o material deveria ser bem armazenado para não reagir com o CO_2 , o que o tornaria o material inativo como ligante (Santiago 2007).

Algumas cales provenientes de rochas carbonáticas com teor de argila acima de 5%, possuíam a capacidade de endurecer na presença de umidade e, por isso, eram conhecidas

como cal hidráulica (Oliveira 2006). Ao ser calcinada, a matéria-prima formava silicato de cálcio (C_2S) e aluminato de cálcio (CA) juntamente com o óxido de cálcio (CaO). Em seguida, era inserido apenas água suficiente para obtenção de hidróxido de cálcio ($Ca(OH)_2$), com permanência de C_2S e CA anidro. Por fim, misturados a areia e a água para produção da argamassa, o ligante endurecia por meio da reação do $Ca(OH)_2$ com o CO_2 e pela reação do C_2S e do CA anidro com a água (Collepari 1990).

Desde meados do século XVIII, Smeaton já havia constatado que era possível obter cal hidráulica por meio da queima de calcários impregnados com argila. Anos depois, no início do século XIX, Vicat comprovou que podia ser obtida cal hidráulica por meio da calcinação simultânea de calcários puros e argila (Callebaut *et al.* 2001).

A hidraulicidade nas argamassas também podia ser alcançada por meio do uso de pozolanas naturais e artificiais, dentre as quais se destacam: areias vulcânicas, argila calcinada e pó cerâmico triturado e peneirado oriundo de tijolos e telhas (Collepari 1990). Estas argamassas hidráulicas eram bastante usadas desde o período Helenístico, principalmente em estruturas que tivessem contato com umidade e que degradariam rapidamente caso fosse usada uma argamassa de cal aérea, por exemplo, aquedutos e tanques (Collepari 1990, Degryse *et al.* 2002).

A natureza dos agregados utilizados nas argamassas antigas é muito diversificada por serem derivados de diferentes tipos de depósitos geológicos (Elsen 2006), em geral este componente era coletado em áreas próximas à edificação ou eram de procedência marinha. A areia quartzosa era o principal agregado empregado nas argamassas, usada principalmente como um composto inerte na argamassa, com a finalidade de amenizar a redução de volume, tornando mais barata a produção da argamassa. Em alguns casos a areia podia não ser quartzosa, como foi constatado no Palácio Nacional da Ajuda, situado em Portugal, no qual foram utilizadas areias com propriedades pozolânicas, o que conferiu característica hidráulica à argamassa (Santos Silva & Reis 2011).

Um agregado fino muito encontrado nas argamassas históricas é a argila caulínica. Quando em baixo teor, este componente pode indicar que os grãos de quartzo, usados como agregado, não foram lavados e, por isso, há presença desta argila. Este fato também já foi constatado em pesquisas sobre argamassas luso-brasileiras feitas por Santiago (2012), García-Esparza *et al.* (2017) e Damas *et al.* (2018). Assim, como não havia uma preocupação com a limpeza dos agregados, podia haver de argila além do recomendado nas argamassas ou até mesmo trazer impurezas para o seu interior, como sais e raízes, o que pode influenciar na porosidade, composição mineralógica, granulometria, entre outras características.

3.1.2 Principais características e camadas de aplicação

As argamassas antigas têm como principais características a cura lenta, a elevada porosidade, a alta permeabilidade do vapor d'água e a baixa resistência mecânica e módulo de elasticidade, quando comparada às argamassas contemporâneas de cimento.

A porosidade elevada podia estar relacionada a diversos fatores: evaporação da água, carbonatação da cal, acomodação da estrutura, ar retido, fissuras de retração, dissolução/recristalização, fatores ambientais, ações mecânicas e formação de minerais secundários (Thomson *et al.* 2004). Como os poros ocupavam grande parte do volume do material, a umidade não tinha permanência prolongada, sendo um fator importante para a durabilidade da alvenaria (Maria 2010). Isto ocorria devido à água evaporar preferencialmente pela argamassa, mantendo as pedras e tijoleiras livres do surgimento de patologias associadas à umidade (Pacheco-Torgal *et al.* 2012). A cura lenta, a baixa resistência mecânica e o baixo módulo de elasticidade, refletia a facilidade de acomodar esforços das argamassas antigas, tornando o sistema flexível e durável (Kanan 2008).

A cor das argamassas refletia a coloração agregado empregado na mistura. Um exemplo claro são algumas construções luso-brasileiras, nas quais areias de coloração amarronzada e amarelada conferiam a aparência final à argamassa, cuja coloração variava de amarelo claro a marrom claro, também denominada de “cor bege” por alguns autores (Adriano *et al.* 2009, Miriello *et al.* 2010, Schueremans *et al.* 2011, Theodoridou *et al.* 2013). Isto porque eram agregados quartzosos e caulíníticos com presença de O-OH de Fe, geralmente associados a solos e sedimentos superficiais.

No geral, os rebocos antigos apresentam superfície áspera e ondulada, cuja espessura variava de acordo com a irregularidade da alvenaria (Pacheco-Torgal *et al.* 2012). A depender da localidade e do tipo de construção, eram aplicadas uma ou mais camadas, por meio do lançamento com posterior aperto (Menezes *et al.* 2012). Quando o reboco era aplicado em camada única, verifica-se espessuras acima de um centímetro, enquanto que em rebocos aplicados em várias camadas as espessuras são mais delgadas (Adriano *et al.* 2009, İpekoglu *et al.* 2007, Velosa *et al.* 2007).

Os rebocos executados em várias camadas de aplicação eram recorrentes, pois segundo os antigos construtores, quanto mais camadas fossem executadas, mais perfeito e resistente seria o acabamento (Santiago 2007). A técnica de multicamadas foi empregada desde a antiguidade clássica, sendo comum a aplicação de três ou mais camadas de reboco (Veiga *et al.* 2004). As mais internas serviam para homogeneizar a superfície e auxiliar na

ligação entre o substrato e o revestimento. As intermediárias corrigiam os defeitos da base com melhor acabamento. A camada mais externa contribuía para acabamento final e coloração da superfície, fornecendo maior proteção contra os agentes de degradação (Veiga 2009, Barbero-Barrera *et al.* 2014).

As camadas deveriam ser finas o suficiente para não descolarem por consequência do peso, além de serem descontínuas para dificultar a penetração de umidade, mas mantendo a capacidade de trocas gasosas (Santiago 2007, Veiga *et al.* 2004). A resistência mecânica decrescia a cada camada aplicada, assim eram evitados esforços excessivos entre as camadas, o que ocasionaria o destacamento. No sentido contrário deveria atuar a dureza e a deformabilidade, deste modo as camadas externas resistiriam à variação de temperatura, umidade e aos movimentos do substrato (Barbero-Barrera *et al.* 2014).

Ademais, o tamanho dos grãos de agregados era mais grosseiro nas camadas mais internas e, conseqüentemente, estas tinham poros de maior dimensão em relação às camadas mais superficiais. Tal fato também influenciava na quantidade de ligante, uma vez que agregados mais finos têm maior área superficial, necessitando de maior quantidade de ligante (Barbero-Barrera *et al.* 2014, Veiga 2009).

3.1.3 Mineralogia das argamassas históricas

Os minerais relacionados aos ligantes, habitualmente, são provenientes de material carbonático e, por isso, a calcita (CaCO_3) é um mineral recorrente em argamassas históricas, bem como os polimorfos de CaCO_3 : aragonita e vaterita (Fiori *et al.* 2009, Maravelaki-Kalaitzaki *et al.* 2005, Moropoulou *et al.* 2000, Singh *et al.* 2016). A calcita também pode estar relacionada ao agregado empregado, dado que rochas fragmentadas e conchas podiam ser utilizadas com esta finalidade (Gleize *et al.* 2009, Miriello *et al.* 2010)

A portlandita (Ca(OH)_2) está relacionada à cal hidratada não carbonatada, o que pode ocorrer quando as técnicas construtivas ou condições ambientais são desfavoráveis à carbonatação do ligante à base de cal. Ainda, a portlandita pode ocorrer quando não há hidratação efetiva da cal virgem, o que ocasiona uma hidratação tardia, isto é, em período posterior à aplicação do revestimento (Moropoulou *et al.* 2000).

O gesso também era usado como ligante em algumas argamassas antigas e, por isso, alguns trabalhos de caracterização identificam gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) na matriz da argamassa (Elsen 2006, Singh *et al.* 2016, Vegas *et al.* 2010). Além disso, a gipsita pode ser produto de degradação química do CaCO_3 por meio da poluição atmosférica, isto é, por meio da

interação entre o CaCO_3 e H_2SO_4 (chuva ácida) (Adriano *et al.* 2009, Biscontin *et al.* 2002, Paama *et al.* 1998).

Alguns argilominerais podem estar presentes em argamassas históricas, por exemplo, caulinita, montmorilonita, illita, entre outros. Isto ocorre devido a argila ser empregada como ligante, aditivo ou agregado, sendo necessária investigação acerca do contexto local e do período da edificação para identificar qual a função destes minerais na composição da argamassa.

Para obter características pozolânicas, os fragmentos cerâmicos eram substituídos por argila calcinada, pozolanas naturais ou calcários com certa quantidade de caulinita. Com isso o material rico em sílica (SiO_2) e alumina (Al_2O_3) amorfa era capaz de reagir com a cal, dando origem ao silicato de cálcio hidratado (CSH) e aluminato de cálcio hidratado (CAH), equivalentes minerais que podem estar presentes em argamassas com características hidráulicas (Maravelaki-Kalaitzaki *et al.* 2003).

O quartzo é o mineral mais recorrente em argamassas históricas, isto porque trata-se do agregado mais empregado até os dias atuais, sobretudo por ser resistente, abundante, barato e de fácil extração.

Alguns sais podem ser encontrados em argamassas históricas e estes são oriundos de matéria-prima contaminada, interação entre materiais, causas fortuitas, etc. Neste caso, os principais sais encontrados são: halita (NaCl), thenardita (Na_2SO_4), nitratina (NaNO_3), gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e singenita ($\text{K}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) (Nijland *et al.* 2007).

3.2 ARGAMASSAS DE RESTAURO

3.2.1 Características das argamassas de restauro

As edificações históricas são testemunho do bom desempenho dos sistemas construtivos tradicionais, visto que mesmo após séculos de existência permanecem em bom estado de conservação. Mesmo assim, há necessidade de intervenções restaurativas ao longo dos anos e estas devem seguir alguns requisitos de compatibilidade. Para tanto, é de extrema importância a caracterização das argamassas históricas para reprodução de suas propriedades em argamassas de restauro, mantendo as características estéticas e funcionais, de maneira a não ocasionar danos ao material histórico (Schueremans *et al.* 2011).

Neste contexto, de acordo com alguns autores (Oliveira 2006, Veiga *et al.* 2004, Van Balen *et al.* 2005, Schueremans *et al.* 2011), o material a ser reproduzido deve ter as seguintes

características:

- 1) Ser durável: capaz de resistir ao intemperismo e o uso para o qual é designado, conservando as estruturas e mantendo a unidade artística por um tempo aceitável;
- 2) Ter resistência mecânica adequada: apresentando boa coesão interna, rigidez adequada, boa aderência ao substrato e entre camadas, porém tais características devem ser inferiores à do material original, para que a reversibilidade seja possível;
- 3) Ter porosidade compatível: ser capaz de absorver, transportar e “expulsar” água através dos poros, evitando o surgimento de problemas relacionados à cristalização de sais, colonização biológica e manchas de umidade;
- 4) Não ter constituintes ou características danosas aos materiais pré-existentes: não acelerar os processos de degradação ou ocasionar novos problemas como, por exemplo, eflorescência salina, colonização biológica, tensões de retração, cisalhamento, entre outros;
- 5) Manter unidade visual e textura: Não comprometer a unidade artística do edifício, mantendo a textura, cor, brilho, etc.;
- 6) Apresentar boa trabalhabilidade: possibilitar manuseio e aplicação de forma adequada, além de ter boa aderência aos materiais históricos;
- 7) Ser reversível e reparável: ser retirável sem ocasionar danos ao material original e ser passível de reparos sem piorar seus aspectos e características;
- 8) Ter identidade funcional, material e tecnológica: comportamento tão idêntico quanto possível do material a ser substituído, bem como ter constituintes e tecnologia similar à do sistema original;

Em meio a estas características, está intrínseca a importância da compatibilidade química, física e mineralógica, acompanhada de uma criteriosa seleção de materiais para produção de argamassas de restauro e, assim, prolongar ao máximo a existência do edifício histórico (Gameiro *et al.* 2012, Schueremans *et al.* 2011, Van Balen *et al.* 2005).

3.2.2 Argamassas de restauro mais usadas

Atualmente, há uma grande gama de argamassas utilizadas para restauração de alvenarias históricas, dentre as quais as soluções mais correntes são: a) argamassa de cimento; b) argamassa de cal; c) argamassa de cal e cimento; d) argamassa aditivada; e) argamassa polimérica; f) argamassa de cal com pozolanas; etc. Cada uma dessas apresenta uma

peculiaridade relacionada principalmente ao ligante empregado, enquanto que os agregados geralmente são areias quartzosas, de granulometria bem graduada e de procedência local para melhorar o desempenho da argamassa (Aggelakopoulou *et al.* 2011, Veiga 2009).

As argamassas com ligantes hidráulicos são mais resistentes, duráveis e de secagem rápida, por isso houve o uso indiscriminado destes em projetos de restauro no início do século XIX, especialmente o cimento Portland (Barbero-Barrera *et al.* 2014, Pacheco-Torgal *et al.* 2012). Este ligante não é compatível com os sistemas antigos e pode ocasionar danos e patologias como, por exemplo, destacamentos, manchas de umidade, eflorescências salinas e fissuras, acarretando prejuízos ao material original e descaracterizando do monumento histórico (Figura 2).



Figura 2: Problema de destacamento do reboco após aplicação de argamassa de cimento em edifício histórico, sendo possível constatar que o material incompatível traz consigo o material histórico.

Os problemas relacionados à incompatibilidade do cimento Portland começaram a surgir logo após as intervenções restaurativas, acarretando uma aversão a este tipo de argamassa e conseqüente retomada do uso de argamassa de cal, que havia entrado em desuso (Matias *et al.* 2014, Pacheco-Torgal *et al.* 2012). Contudo, ainda hoje é possível identificar o emprego de cimento Portland em obras de restauro.

Atualmente, muitas obras de restauro empregam argamassas à base de cal e cimento Portland, cujo teor de até 10% de cal é substituído por cimento, o que não ocasiona

modificações microestruturais significativas e garante o mínimo de resistência mecânica em pouco tempo (Pacheco-Torgal *et al.* 2012). Alguns autores defendem o uso destas argamassas com alto teor de areia na mistura, cujos resultados apontam porosidade aberta e tamanho de poros compatíveis, sendo também um fator crucial para a obtenção de textura adequada (Colantuono *et al.* 1996, Mosquera *et al.* 2002). No geral, o uso de argamassa de cal e cimento não é totalmente aceito, porém é admitido em obras nas quais não há mão de obra qualificada para garantir o bom restauro e em ambientes de severas condições ambientais (Pacheco-Torgal *et al.* 2012).

As argamassas de cal ainda são as mais indicadas para restauração de edifícios históricos, fato reforçado pelo princípio da compatibilidade e reconstituição do material antigo, apesar deste tipo de argamassa ainda apresentar alguns resultados negativos (Jornet *et al.* 2010). Quando comparada às argamassas de cimento Portland, os principais pontos positivos são: alta permeabilidade ao vapor d'água, capacidade de acomodação estrutural (baixo módulo de elasticidade) e capacidade de autocura (Santos Silva *et al.* 2014). Por outro lado, o principal ponto negativo está relacionado ao tempo de cura, pois apesar de estas argamassas possuírem boa resistência e durabilidade, tais propriedades somente são atingidas após longos períodos de carbonatação do ligante (Ball *et al.* 2012).

Para tentar mitigar os pontos negativos, cada vez mais estudos sobre argamassas à base de cal vêm ganhando espaço no campo da preservação, cujos profissionais da área procuram alternativas para melhorar o comportamento das argamassas de restauro (Santos Silva *et al.* 2014). Nos últimos anos, pesquisas apontam para o estudo mais aprofundado acerca de aditivos pozolânicos, por exemplo, pó cerâmico e metacaulim. Juntamente com a cal, tais aditivos melhoram propriedades mecânicas e microestruturais a curto prazo, além de se mostrarem compatíveis com argamassas históricas reproduzidas (Aggelakopoulou *et al.* 2011, Ball *et al.* 2012, Clausi *et al.* 2016, Maravelaki-Kalaitzaki *et al.* 2005, Matias *et al.* 2014, Santos Silva *et al.* 2014).

As argamassas com aditivos pozolânicos já foram utilizadas na antiguidade para produção de materiais com propriedades hidráulicas, pois estas pozolanas possuem alumina e sílica capazes de reagir com a cal, tornando as argamassas resistentes à umidade e com alta durabilidade (Elsen 2004, Aggelakopoulou *et al.* 2011). Além da melhoria nas propriedades da argamassa, outro fator que vem garantindo maior interesse em aditivos pozolânicos é a sustentabilidade, visto que algumas destas pesquisas empregam aditivos provenientes de resíduos da indústria cerâmica, escória de alto forno, cinzas volantes, entre outros (Clausi *et al.* 2016, Matias *et al.* 2014).

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta sessão foram inseridos os três artigos que compõem esta tese de doutorado, conforme explicado na sessão 2 (OBJETIVOS). Ressalta-se que os artigos estão no formato da revista aos quais serão submetidos. Assim, os artigos são os seguintes:

4.1 INVESTIGAÇÃO DE ARGAMASSA HISTÓRICA DE BELÉM DO PARÁ, NORTE DO BRASIL.

4.2 COMO ESTIMAR A RELAÇÃO LIGANTE:AGREGADO DAS ARGAMASSAS HISTÓRICAS À BASE DA CAL AÉREA PARA RESTAURAÇÃO?

4.3 O USO DE RESÍDUO INDUSTRIAL DA REGIÃO AMAZÔNICA EM ARGAMASSAS DE RESTAURO DE CAL-METACAUIM: AVALIAÇÃO DE COMPATIBILIDADE.

4.1 INVESTIGAÇÃO DE ARGAMASSA HISTÓRICA DE BELÉM DO PARÁ, NORTE DO BRASIL.

INVESTIGATION OF HISTORICAL MORTARS FROM BELÉM DO PARÁ, NORTHERN BRAZIL

**Alexandre M. S. Loureiro^{a,b,1}, Simone P. A. Paz^a, Maria do Rosário Veiga^c,
Rômulo Simões Angélica^a**

^a Laboratory of Mineral Characterization (LCM), Institute of Geosciences, Federal University of Pará, Belém, Pará, Brazil

^b Laboratory of Conservation, Restoration and Rehabilitation (LACORE), Institute of Technology, Federal University of Pará, Belém, Pará, Brazil

^c Department of Buildings, National Laboratory of Civil Engineering (LNEC), Lisbon, Portugal

ABSTRACT

Belém do Pará, founded in 1616, still has layers of lime mortar on its colonial and imperial buildings, which recurrently need restorative interventions. Intervention strategies need to include the use of building materials compatible with the original materials and, therefore, a good characterization of the original composition is necessary for the restoration of historical monuments. Thus, the main objective of this paper is the chemical, physical, and mineralogical characterization of historical mortars in Belém do Pará from the 18th and 19th centuries, as well as to evaluate their physical and mechanical properties. The results obtained showed the type of mortars used in different buildings and their main components, as well as the mortars behavior that helped the durability of the historic masonries. The conclusions led to useful information for seculars mortars restoration of northern Brazil.

Keywords: Historical mortars; Restoration; Lime; Mineralogical composition; Hydrated calcium silicates; Lime mortars; Old mortar; Lime lumps; Application technique; Brazilian mortars.

¹ E-mail: ams.loureiro1@gmail.com

Postal address: Universidade Federal do Pará, Laboratório de Caracterização Mineral, Av. Augusto Corrêa, 1, Guamá, Belém - PA, Brasil, Zip Code 66075-110.

1. INTRODUCTION

Brazil was discovered by the Portuguese Captain Pedro Álvares Cabral in the early 16th century and officially became a Portuguese colony on April 22, 1500, on the island of Vera Cruz, where Porto Seguro, Salvador - Bahia is currently located.

The city of Belém, northern Brazil, known as the metropolis of the Amazon, was established on the banks of the Guajará Bay on January 12, 1616, with the denomination of Nossa Senhora de Belém do Grão-Pará, capital of the Grão-Pará province, now the state of Pará.

Currently, Belém still has layers of lime mortar on its colonial and imperial buildings, which protect the secular structures and provide evidence of how this material was produced early in its history.

Historical accounts indicate that the main binder used in the composition of mortars was derived from the calcination of carbonates of marine origin, originating from sites known as sambaquis (shell mounds) that were rich in shells and were a source of lime for civil construction from the 18th to the 19th century [2,3]. On the other hand, the aggregates could come from the river bank or from the site where the building was being erected [4]. Therefore, the mortars showed the composition of the local marshy soil, generally more sandy than clayey.

In general, the deteriorating aspects identified in lime mortars, which damage both aesthetics and functionality, are related to the humidity, saline efflorescence, biological colonization, and/or anthropic actions. Once deteriorated, mortars require maintenance, consolidation, or replacement, which are difficult procedures that can lead to the use of inappropriate materials [5]. A typical example is the use of Portland cement, which is responsible for the emergence of moisture stains, cracks and saline efflorescences. These effects occur because Portland cement has low permeability, a high modulus of elasticity, and the presence of soluble salts in its components [6,7], characteristics which are incompatible with lime based mortars.

Therefore, a good characterization of the original composition is necessary for the restoration of historical monuments, since the performance of the material is intrinsic to its composition and preparation. Having this knowledge makes it possible to carry out interventions that are compatible and appropriate for conservation [8,9]. For that reason, in studies focused on restoration science, the intervention strategy needs to include the use of building materials compatible with the original materials [10].

In this context, the main objective of this paper is the chemical, physical, and mineralogical characterization of historical mortars in Belém do Pará from the 18th and 19th centuries, as well as to evaluate their physical and mechanical properties. The knowledge regarding the characteristics and properties of this mortars is extremely important to clarify the following points:

- 1) The raw materials used in the mortars.
- 2) The components used and their functions in the mortar.
- 3) The types of mortars adopted in different historical buildings.
- 4) The differences in the mortars of the same historical building.

2. MATERIALS AND METHODS

2.1. Historical Buildings Investigated and Sampling Strategy

Five historical buildings of Belém do Pará were investigated: Igreja de Santo Alexandre, Arquivo Público do Estado do Pará, Casa Quintino, Casa Carvalhães, and Palacete Faciola (Table 1).

| Facade of the building | Description |
|---|--|
|  | <p>Igreja de Santo Alexandre (ISA)</p> <ul style="list-style-type: none"> - Style: Baroque. - Period: 18th century. - Use: Originally religious. Since the end of the 20th century, it has been home to the Museum of Sacred Art. - Construction system: Masonry of stone blocks and solid bricks. - Sampling: Three samples of mortars coming from internal walls. |
|  | <p>Arquivo Público do Estado do Pará (ARQ)</p> <ul style="list-style-type: none"> - Style: Neoclassical. - Period: 18th century. - Use: Originally housed the Banco Comercial do Pará. Since the late 19th century, it has been home to the State Library and Public Archives. - Construction system: Masonry of stone blocks and solid bricks. - Sampling: Five samples of mortars coming from internal walls. And one sample of mortar coming from an external wall. |
|  | <p>Casa Carvalhães (CCA)</p> <ul style="list-style-type: none"> - Style: Eclectic. - Period: Mid-19th century. - Use: Commercial since the foundation. It is currently in ruins after a fire in 2015. - Construction system: Masonry with "L" bricks and masonry in stone blocks. - Sampling: Seven samples of mortars coming from internal walls. |
|  | <p>Casa Quintino (CQU)</p> <ul style="list-style-type: none"> - Style: Eclectic. - Period: End of the 19th century. - Use: Originally residential. Since 2017, it has housed an oncological center. - Construction system: Masonry in three-hole bricks. - Sampling: Three samples of mortars coming from internal walls. And four sample of mortar coming from external walls. |
|  | <p>Palacete Faciola (PFA)</p> <ul style="list-style-type: none"> - Style: Eclectic, with a strong influence of the <i>art-nouveau</i> style. - Period: End of the 19th century. - Use: Originally residential. In the future, it will house a department of the Government of the State of Pará. - Construction system: Masonry of stone blocks and solid bricks, and tabique walls. - Sampling: Six samples of mortars coming from internal walls. And two sample of mortar coming from external walls. |

Table 1. Buildings selected for sample collection.

The material sampled in this research consisted of coating mortars due to their recurrent need for restorative interventions. Because the goal of the research is to characterize the authentic material, the collection aimed at mortars without damage, avoiding places of direct contact with the soil and located at high heights, as has been done in similar works elsewhere in the world [11–13].

At the end of the sampling, thirty-one (31) samples of different sizes were collected according to availability, and only in the largest samples was it possible to perform mechanical tests.

2.2. Analysis

First, a visual analysis of the mortars was performed before, during, and after sampling to describe the macroscopic characteristics. Subsequently, analyses were performed for chemical, physical, and mineralogical characterization, as well as for the determination of some physical and mechanical properties.

2.2.1 Material Characterization Techniques

Binder/Aggregate Ratio by Acid Attack

In this test, the acid attack of the samples was performed with a solution of hydrochloric acid and distilled water in a 1:4 ratio. In the end, the entire soluble fraction dissolved, only the insoluble fraction remained, and it was possible to determine the binder/aggregate ratio by gravimetry [14], except for the carbonate fraction of aggregate that was dissolved itself.

Binder/Aggregate Ratio by Petrography Point Counting Technique

One sample of each building was selected for petrographic analysis. The petrographic observations were performed on polished thin sections under a petrographic microscope by LEICA DM 2500P, equipped with 4 magnification lenses: 5x, 10x, 20x and 50x. The binder/aggregate ratio quantification was based on the recommendation of RILEM Technical Committee TC167-COM [14], which considers the content of shell fragments and lime lumps as aggregates. Point counting was carried out at regular intervals of 1mm until 2000 counts, covering as much as possible of the sample area, using a mechanical counter by Zeiss Swift Model F, coupled to a petrographic microscope by Zeiss.

Particle Size Distribution

After the acid attack, the particle size separation of the insoluble fraction was conducted, based on the EN 933-1 standard [15]. The particle size distribution was determined by sieving with mesh apertures of 1.20 mm, 0.5 mm, 0.25 mm, 0.125 mm, and 0.063 mm. Then, with the particle size curve generated, the coefficient of curvature (Cc) was measured, which evaluated the gradation of the particle size ranges, defining whether the curve was well or poorly graded [16].

X-ray Diffractometry

For mineralogical analysis, the samples were crushed in an agate mortar and pestle and then analyzed in a PANalytical EMPYREAN diffractometer with a θ/θ goniometer, ceramic X-ray tube, and Co anode ($K\alpha_1 = 1.789 \text{ \AA}$) with a fine focus (2200 W/60 kV) and nickel $K\beta$ filter.

Data interpretation of the diffractograms was carried out with the X'Pert HighScore Plus software, from PANalytical, for both phase identification and quantitative phase analysis using the Rietveld Method. For the amorphous content determination the sample was mixed with 20% of an internal standard (fluorite). The refinement was carried out using CIF files of the ICSD database.

In addition to the whole sample, the aggregates were analyzed separately, as well as the white nodules and shell fragments that were present in the matrixes of these mortars.

Differential Scanning Calorimetry (DSC) and Thermogravimetry (TG)

The samples were crushed in an agate mortar and pestle, and the DSC and TG measurements were obtained using a NETZSCH STA 449F3 Jupiter device, with a NETStanton Redcroft Ltda. simultaneous thermal analyzer, with a platinum vertical cylindrical oven, temperature range from 25° C to 1000°C, under a nitrogen flow of 50 mL/min, heating ratio of 5° C/min and platinum crucible as reference. The interpretation of the results was carried out using NETZSCH's Proteus software.

X-ray Fluorescence Spectrometry

The analyses were performed on a PANalytical Axios Minerals X-ray Fluorescence Spectrometer with a ceramic anode X-ray tube and 2.4 kW power. Data acquisition was done with SuperQ Manager software, and the data processing

was done with IQ+ software. The preparation of the material for the analysis was by means of fused tablets containing 1 g of the ground sample to 6 g of lithium tetraborate (fluxing agent). For the loss on ignition (LOI) analysis, samples were previously dried at 105 °C, followed by calcination at 1000 °C for 2 hours.

Scanning Electron Microscope with Energy Dispersive Spectroscopy (SEM/EDS)

Gold sputtering was performed in thin sections using an Emitech K575X magnetron sputter coater for 1.5 min (approximately 15nm). Then, the analysis was performed using a scanning electron microscope (SEM) Zeiss model SIGMA-VP with EDS IXRF model Sedona-SD coupled. The operating conditions were: electron beam current=80µA, constant acceleration voltage=20kV, working distance=11.9mm.

2.2.2 Physical Properties

Capillary Absorption and Drying of the Absorbed Water

Because it is a very friable material, an adaptation of the EN 15801 [17] standard was used based on the method developed and validated by Magalhães & Veiga (2009) [18], which consisted of water absorption by means of a saturated geotextile sheet with which the sample was in contact during the experiment.

The test was carried out in a room with a temperature of $20 \pm 2^\circ \text{C}$ and relative humidity of $65 \pm 5\%$. The mass of the samples was measured using a balance with an accuracy of 0.01 g at 1, 3, 5, 15, 30, 60, 90, 180, 300, 480, 1440 min and then every 24 hours until saturation (seven days later).

At the end of the experiment, it was possible to determine the capillary absorption coefficient by contact (C_{cc} in $\text{kg/m}^2\text{min}^{1/2}$), which refers to the initial rate of water absorption, measured by the slope of the initial phase of the curve based on linear regression as determined by EN 15801.

Within the same environment, after saturation, the samples were placed on acrylic strips for drying. On the first day, the measurements were taken at 30, 60, 90, 270, 450, and 1440 min, and then the weighing was done every 24 hours until the mass was constant, as determined by EN 16322 [19]. Thus, the drying rate by liquid water transport, $D1$ ($\text{kg/m}^2\text{min}$), and the drying rate of the second phase, by mixed liquid water and water vapor transport, $D2$ ($\text{kg/m}^2\text{min}^{1/2}$), were defined.

Open Porosity

This experiment followed the EN 1936 [20] recommendations, in which a desiccator coupled to a vacuum pump was used to eliminate air from the mortar pores for 24 hours. Then, with the vacuum pump still on, water was added until the samples were submerged and remained so for another 24 hours so that the pores were filled. At the end of the aforementioned period, the hydrostatic balance and saturated mass balance were conducted on a scale with an accuracy of 0.01 g

2.2.3 Mechanical Properties

Compressive Strength

The samples surfaces were flattened with the aid of a scalpel and a Dremel, high-performance rotary tool, so they were fully in contact with the load cell during the tests. The tests followed the EN 1015-11 [21] recommendation and were carried out on a TSI HM-S device with a 200 kN load cell at a speed of 50 N/s.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Macroscopic Characteristics

Table 2 shows the main macroscopic characteristics of the mortars studied in this work. White nodules and shell fragments of different shapes and dimensions were observed in all 31 samples. These components are commonly found in historical air lime mortars, in which the white nodules are related to the lime used as a binder, called lime lumps, while the shell fragments are remnants of the binder raw material [9,22–24].

| Sample | Lime Lumps | Shell Fragments | Application Technique | Thickness (mm) | Color (Munsell) |
|-------------|------------|-----------------|-----------------------|----------------|-----------------|
| ISA-RIN 1A | + | + | multilayer | 7 | 2.5Y 8/3 |
| ISA-RIN 1B | ++ | ++ | multilayer | 10 | 2.5Y 8/2 |
| ISA-RIN 2A | + | + | multilayer | 7 | 10YR 7/4 |
| ISA-RIN 2B | ++ | ++ | multilayer | 10 | 10YR 8/3 |
| ISA-RIN 3 | +++ | +++ | monolayer | 15 | 2.5Y 8/3 |
| ARQ-REX 1A | + | + | multilayer | 8 | 2.5Y 8/3 |
| ARQ-REX 1B | ++ | ++ | multilayer | 10 | 2.5Y 8/2 |
| ARQ-RIN 1 | ++ | ++ | monolayer | 15 | 2.5Y 8/2 |
| ARQ-RIN 2 | ++ | + | monolayer | 25 | 2.5Y 8/2 |
| ARQ-RIN 3 | ++ | + | monolayer | 25 | 2.5Y 8/2 |
| ARQ-RIN 4 | ++ | ++ | monolayer | 25 | 2.5Y 8/2 |
| ARQ-RIN 5 | ++ | ++ | monolayer | 25 | 2.5Y 8/2 |
| CCA-RIN 1A | +++ | ++ | multilayer | 10 | 10YR 8/2 |
| CCA-RIN 1B | +++ | ++ | multilayer | 30 | 10YR 8/2 |
| CCA-RIN 1C | +++ | +++ | multilayer | 20 | 2.5Y 8/3 |
| CCA-RIN 2 | ++ | ++ | monolayer | 40 | 2.5Y 8/2 |
| CCA-RIN 3A | * | - | multilayer | 5 | 2.5Y_1 -W |
| CCA-RIN 3B | ++ | ++ | multilayer | 8 | 10YR |
| CCA-RIN 3C | +++ | +++ | multilayer | 20 | 2.5Y 8/3 |
| CCA-RIN 3D | ++ | ++ | multilayer | 5 | 2.5Y 8/3 |
| CCA-RIN 4 | +++ | +++ | monolayer | 50 | 10YR 8/4 |
| CCA-RIN 5 | ++ | ++ | monolayer | 55 | 10YR 8/3 |
| CCA-RIN 6 | ++ | ++ | monolayer | 40 | 2.5Y 8/3 |
| CCA-RIN 7 | ++ | ++ | monolayer | 40 | 10YR 8/3 |
| CQU-REX 1 | ++ | ++ | monolayer | 20 | 2.5Y 8/3 |
| CQU-REX 2 | ++ | + | monolayer | 25 | 2.5Y 8/3 |
| CQU-REX 3A | + | + | multilayer | 10 | 2.5Y 8/3 |
| CQU-REX 3B | ++ | + | multilayer | 13 | 2.5Y 8/3 |
| CQU-REX 4 | ++ | + | monolayer | 15 | 2.5Y 8/3 |
| CQU-RIN 1 | + | + | monolayer | 20 | 2.5Y 8/3 |
| CQU-RIN 2 | + | + | monolayer | 25 | 2.5Y 8/3 |
| CQU-RIN 3 | ++ | + | monolayer | 25 | 2.5Y 8/3 |
| PFA-REX 1 | ++ | + | monolayer | 20 | 2.5Y 8/2 |
| PFA-REX 2 | + | + | monolayer | 40 | 2.5Y 8/2 |
| PFA-RIN 1 | ++ | + | monolayer | 25 | 2.5Y 8/4 |
| PFA-RIN 2 | + | + | monolayer | 30 | 2.5Y 8/2 |
| PFA-RIN 3** | + | + | multilayer | 25 | 2.5Y 8/2 |
| PFA-RIN 4 | + | + | monolayer | 20 | 2.5Y 8/2 |
| PFA-RIN 5 | + | + | monolayer | 20 | 10YR 8/3 |
| PFA-RIN 6** | ++ | + | multilayer | 30 | 10YR 7/3 |

Legend: A lot +++ Medium ++ Little + None —

*Completely white layer.

**It has two layers, but they could not be separated.

Table 2. Macroscopic characteristics of the historic mortars of Belém from the 18th and 19th centuries.

Among the buildings studied, it was found that the older buildings had coatings with more shell fragments and lime lumps compared to the most modern buildings. This finding may indicate the depletion of the widely used sambaquis over the years and/or the evolution of techniques for lime production and mortar preparation.

The selected buildings had two types of coating application techniques: monolayer and multilayer (Fig. 1). The monolayer coatings were composed of a thick and uniform layer, while the multilayer coatings had the following characteristics: a) thick, coarse-finished inner layers with large and numerous lime lumps and shell fragments and b) a thin outer layer with a refined finish, and small and scarce lime lumps and shell fragments. These coatings had similar characteristics to those studied in different parts of the world [7,9,22,25,26].

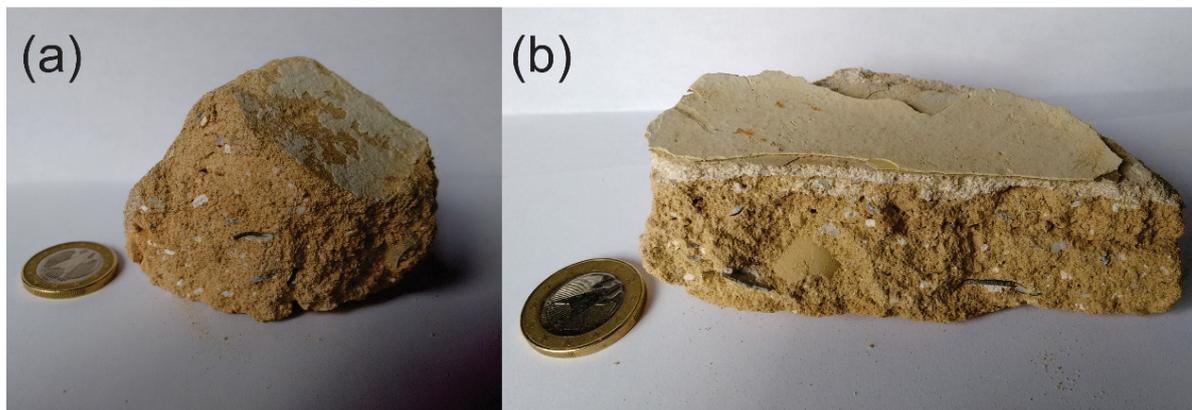


Fig. 1. (a) A monolayer coating example (sample CCA-RIN 4) and (b) a multilayer coating example (sample CCA-RIN 3).

Overall, regardless of the application technique and the construction period, all the coatings presented different thickness values (5 to 55 mm) and had a brown color, also referred to as “beige color” by some researchers [15, 20]. Fig. 2 provides a summary of the main macroscopic characteristics detected.

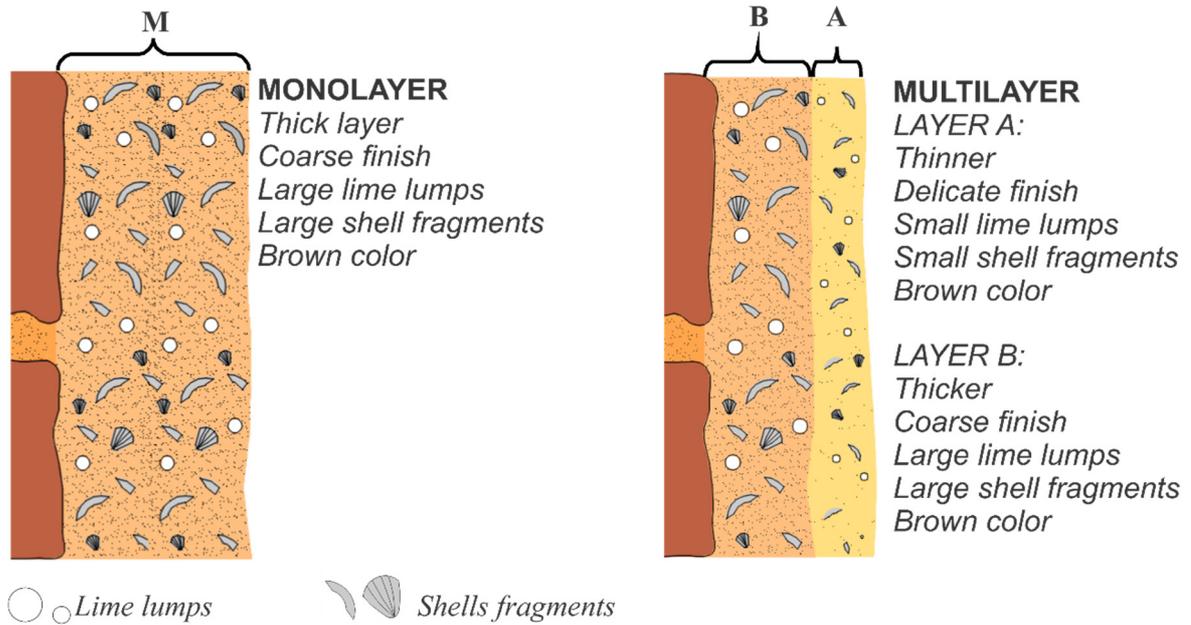


Fig. 2. Summary of the main macroscopic characteristics detected in the historical mortars of Belém from the 18th and 19th centuries.

3.2. Binder/Aggregate Ratio by Acid Attack

According to the binder/aggregate ratio by acid attack, the mortars were divided into three groups (Table 3). Thus, it was found that older buildings had strong mortars, while more modern buildings had medium and weak mortars, with the exception of samples PFA-REX 1 and PFA-REX 2.

| Group (binder/aggregate) | Group Samples | | | |
|---------------------------------|---------------|------------|-------------|-----------|
| Strong mortar (1:1 or 1:2) | ISA-RIN 1A | ARQ-REX 1A | CCA-RIN 1 A | PFA-REX 1 |
| | ISA-RIN 1B | ARQ-REX 1B | CCA-RIN 1 B | PFA-REX 2 |
| | ISA-RIN 2A | ARQ-RIN 1 | CCA-RIN 2 | |
| | ISA-RIN 2B | ARQ-RIN 2 | CCA-RIN 3A | |
| | ISA-RIN 3 | ARQ-RIN 3 | CCA-RIN 3B | |
| | | ARQ-RIN 4 | CCA-RIN 3C | |
| | | ARQ-RIN 5 | CCA-RIN 3D | |
| | | | CCA-RIN 4 | |
| | | | CCA-RIN 5 | |
| | | | CCA-RIN 6 | |
| | | | CCA-RIN 7 | |
| | | | | |
| | | | | |
| | | | | |
| Medium mortar (1:3 or 1:3.5) | CQU-REX 3A | PFA-RIN 2 | | |
| | CQU-REX 3B | PFA-RIN 6 | | |
| | CQU-RIN 1 | | | |
| Weak mortar (> 1:3.5) | CQU-REX 1 | PFA-RIN 1 | | |
| | CQU-REX 2 | PFA-RIN 3 | | |
| | CQU-REX 4 | PFA-RIN 4 | | |
| | CQU-RIN 2 | PFA-RIN 5 | | |
| | CQU-RIN 3 | | | |

Table 3. Mortar types according to the binder/aggregate ratio.

The results support the hypothesis that there was an improvement in the technique of cover layer production over the years, which allowed the use of mortars with a lower binder content in the more recent buildings. This technique can also be associated with an attempt to prevent cracks or reduce costs, as lime was an expensive product [13].

Samples PFA-REX 1 and PFA-REX 2 were facade coatings and therefore were exposed to weathering, which may have led to the option for strong traces in these mortars of the late 19th century.

Overall, within the same building, the cover layers of one room had the same mix ratio, but they may vary from one room to the other. It is worth mentioning that the mix ratios of the same compartment were not exactly the same, because the preparation techniques were rudimentary and did not allow a homogeneous mixing of the components.

3.3. Binder/Aggregate Ratio by Petrography Point Counting Technique

Petrographic Analysis in thin sections have showed the presence of sub rounded to subangular quartz grains of different sizes in a high birefringence matrix probably related to calcite, used as a binder. Clay minerals can also be found dispersed in this matrix which turns it into a brownish color (Fig. 3a).

Additionally, lime lumps were also described associated to shell fragments with a brown color, exhibiting the typical high birefringence of the carbonates. They were observed in different grain sizes in all mortar samples, being the fragments bigger in mortars of the 18th century, in comparison with those from the 19th's (Fig. 3b).

Some shell fragments exhibited a reaction rim related to the shell-matrix interaction (Fig. 3c), indicating that the aggregate is not inert inside the mortar. It means, such reactions can happen throughout the years in this kind of aggregates.

Another interesting feature is the presence of two kinds of lime lumps: 1) a massive dark-brownish type, and 2) white colored lumps showing a spongy texture (Fig. 3d). Regardless the kind of lumps, their limits are very well defined in the mortar and did not exhibited inner aggregates, indicating a material formed before being inserted into the mixture.

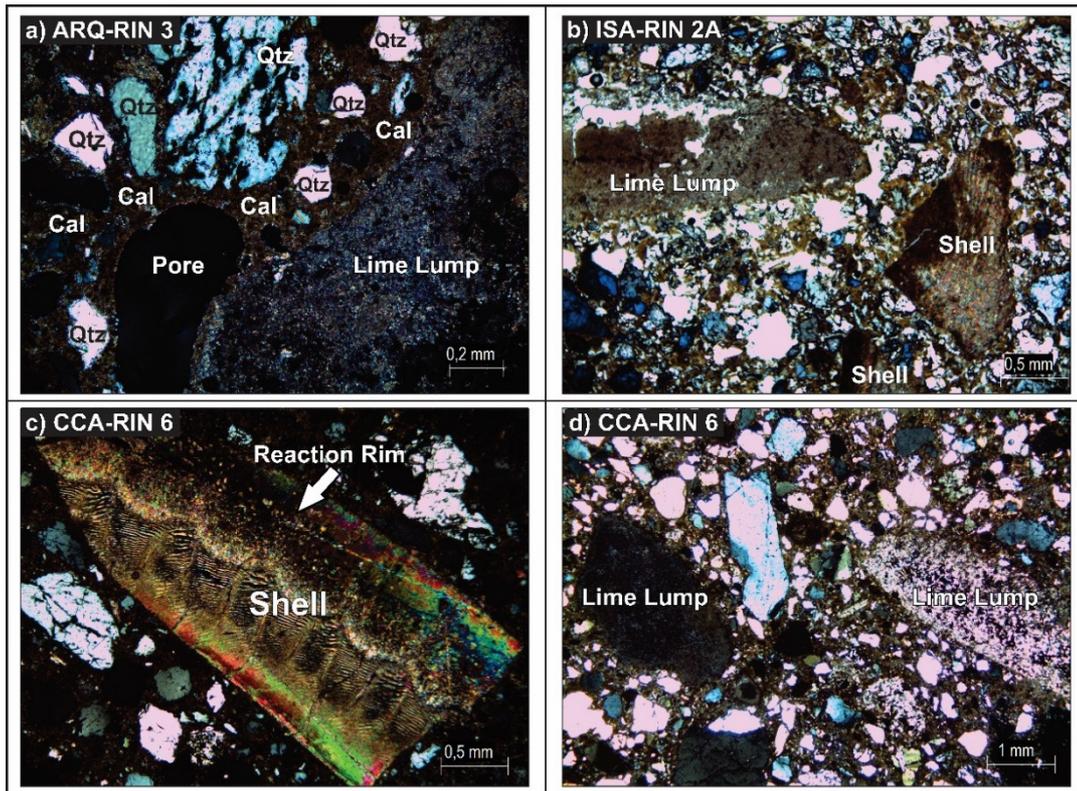


Fig. 3. Thin section of samples observed by Petrographic Analysis: a) ARQ-RIN 3, b) ISA-RIN 2A, c) e d) CCA-RIN 6.

The binder/aggregate ratio was determined by point counting (Table 4), indicating that all mortars have a strong trace, i.e., strong binder content, which is in higher concentration in the older mortars. Additionally, one observed that the carbonate aggregate was more concentrated in the older mortars, supporting the hypothesis that during the end of 18th century and early 19th, there was more abundance of raw material for lime production and/or that techniques for lime production evolved through the centuries.

| Sample | Modal content in vol. (%) | | | | | Binder/Aggregate |
|------------|---------------------------|----------------|------------|--------|------|------------------|
| | Quartz | Shell Fragment | Lime Lumps | Binder | Pore | |
| ISA-RIN 2A | 39.2 | 3.9 | 7.9 | 44.5 | 4.5 | 3.44 |
| ARQ-RIN 3 | 35.8 | 8.7 | 6.7 | 44.6 | 4.2 | 3.44 |
| CCA-RIN 6 | 41.6 | 1.4 | 6.7 | 44.3 | 6.0 | 3.37 |
| CQU-REX 2 | 54.8 | 0.6 | 1.1 | 37.1 | 6.4 | 4.57 |
| PFA-RIN 2 | 51.7 | 0.2 | 1.9 | 39.0 | 7.2 | 4.14 |

Table 4. Binder/Aggregate Ratio obtained by Point Counting on mortar samples.

It was also found that aggregate contents are higher than binder contents in all studied mortars, as confirmed by the binder/aggregate ratio determined by the acid attack.

3.4. Particle Size Distribution

Based on the particle size distribution of the aggregates, the mortars were separated into four groups, as shown in Table 5 and Fig. 4.

| Group | First Predominant Fraction | Second Predominant Fraction | Cc Medium | Samples |
|-------|----------------------------|--|-----------------------|--|
| AFM | Fine Sand (40%) | Medium Sand (25%) | 1.16 (Well Graded) | ISA-RIN 1 ISA-RIN 2 ISA-RIN 3 ARQ-RIN 4 ARQ-RIN 5 |
| AMF | Medium Sand (40%) | Fine Sand (35%) | 0.97 (Well Graded) | ARQ-REX 1A CQU-REX 3A CCA-RIN 1A CCA-RIN 3A CCA-RIN 3B PFA-REX 1 |
| AM | Medium Sand (40%) | Fine Sand \cong Coarse Sand (25%) | 1.10 (Well Graded) | CQU-RIN 1 CQU-RIN 2 CQU-RIN 3 CQU-REX 1 CQU-REX 2 CQU-REX 3B CQU-REX 4 CCA-RIN 2 CCA-RIN 4 CCA-RIN 5 CCA-RIN 6 CCA-RIN 7 PFA-RIN 1 PFA-RIN 3 PFA-RIN 5 |
| AMG | Medium Sand (40%) | Coarse Sand (30%) | 1.03 (Well Graded) | ARQ-REX 1B ARQ-RIN 1 ARQ-RIN 2 ARQ-RIN 3 CCA-RIN 1B CCA-RIN 1C CCA-RIN 3C CCA-RIN 3D PFA-RIN 2 CCA-RIN 4 CCA-RIN 6 PFA-REX 2 |

Table 5. Groups separated based on the particle size distribution of historical mortars from the 18th and 19th centuries.

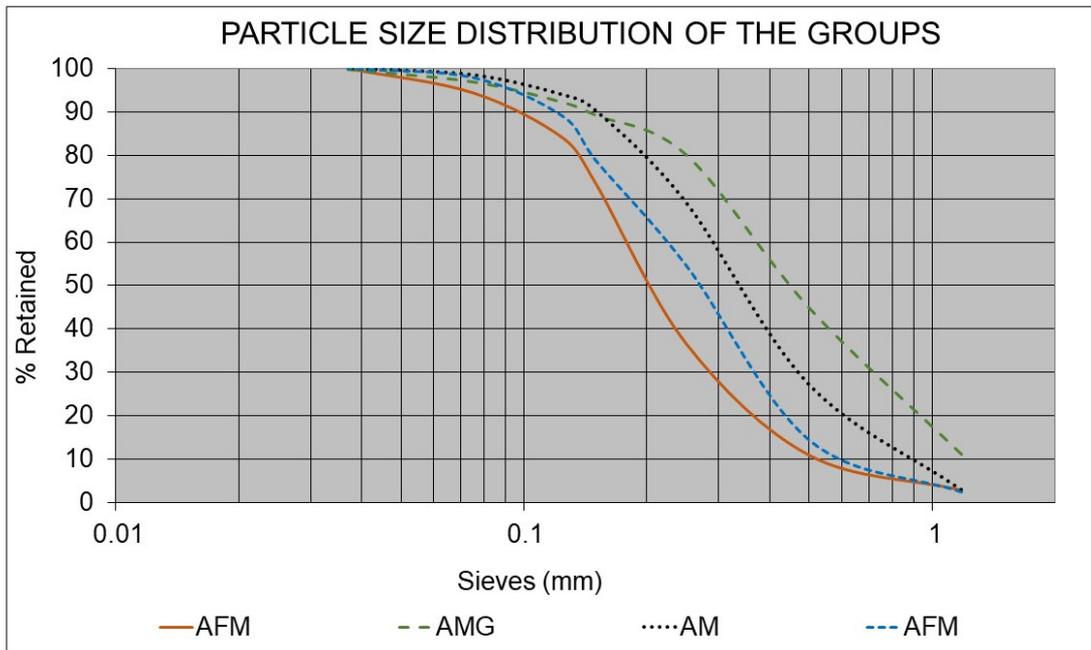


Fig. 4. Particle size curves of the main groups of historical mortars from the 18th and 19th centuries.

Medium sand was the predominant fraction among the analyzed samples, with the exception of 5 samples from the 18th century (AFM Group), in which the fine sand fraction predominated. Despite this distinction, all mortars had well-graded aggregates with sizes ranging from 1.18 mm to < 0.075 mm.

The aggregates were mainly composed of subangular to rounded quartz grains that were transparent, vitreous, and white or brown color, which may be related to goethite films (FeOOH). A small amount of a fine and brown color fraction was also present in the aggregates, which may indicate that the raw material was derived from river sediment or marshy soil, as these are typical characteristics of aggregates from this type of environment [29].

In multilayer samples, the outer layer had a higher content of fine aggregate compared to the inner layer, a very common strategy in historic lime mortars. Thus, the inner coating had a greater rigidity and the exterior was more compacted and had a smoother finish, ensuring certain hygrothermal and mechanical properties that helped improve the durability of the masonry [7,30].

3.5. Chemical, Physical and Mineralogical Characteristics

The mortars have the following main mineral phases: quartz, calcite and kaolinite. On the other hand, the aggregates showed a coarse fraction dominated by

quartz and a fine fraction composed mainly by kaolinite and quartz, with traces of anatase, muscovite, gibbsite, and feldspar.

Based on the intensities of the peaks, it was found that all mortars had a predominance of quartz over calcite, while kaolinite, has always low content. The mineralogy indicates that quartz grains was used as aggregates, which is quite common in mortars to this day.

The low content of kaolinite may indicate that quartz grains have not been washed, and therefore, clay is still present. These results are in accordance with other publications on Portuguese-Brazilian mortars [24,31–33]. Another possibility is that kaolinite was used as binder in order to compensate the low content of lime binder in some samples, thus improving the plasticity and workability of mortars with high aggregate content.

Calcite comes from the carbonation of lime and shell fragments, whose broad peaks suggest a low crystallinity, justified by two factors: a) calcite of biogenic origin and b) the effect of the calcination of the raw material.

The lime lumps identified were mainly composed by calcite, but there were remnants of aragonite, which is one of the intermediate transformation phases of portlandite into calcite during the carbonation process of lime (Fig. 5). Thus, it becomes clear that this component of the mortar came from the binder used in the mixture.

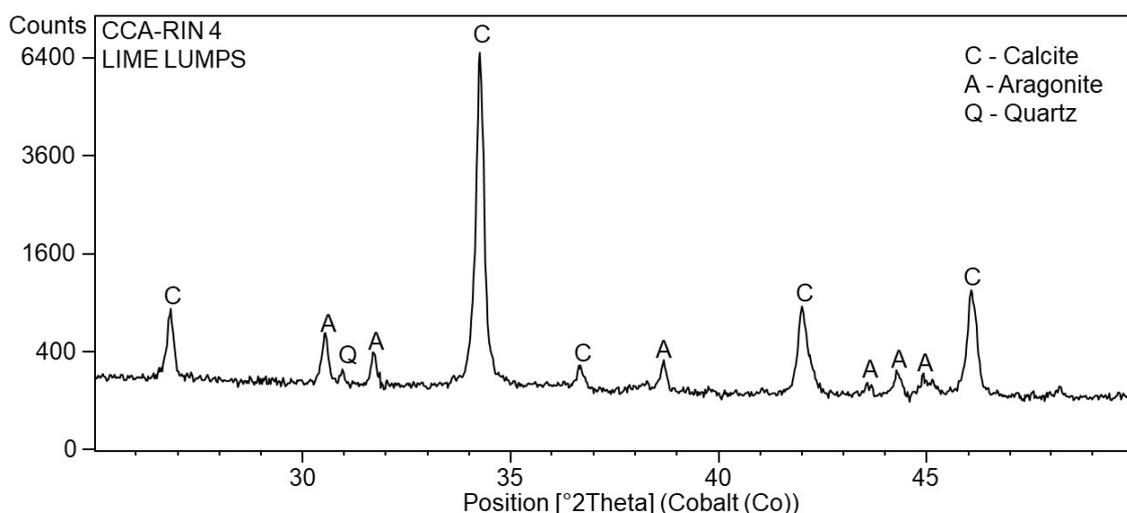


Fig. 5. XRD of the lime lumps present in sample CCA-RIN 4.

Aragonite can also come from shell fragments, as a common mineral formed

in biomineralization processes of marine organisms, present in almost all mollusk shells [26,30]. Despite this, the shell fragments of the mortars were analyzed separately, and in their diffractograms, calcite was the only phase present (Fig. 6), suggesting that aragonite was, in fact, an intermediate phase of the binder.

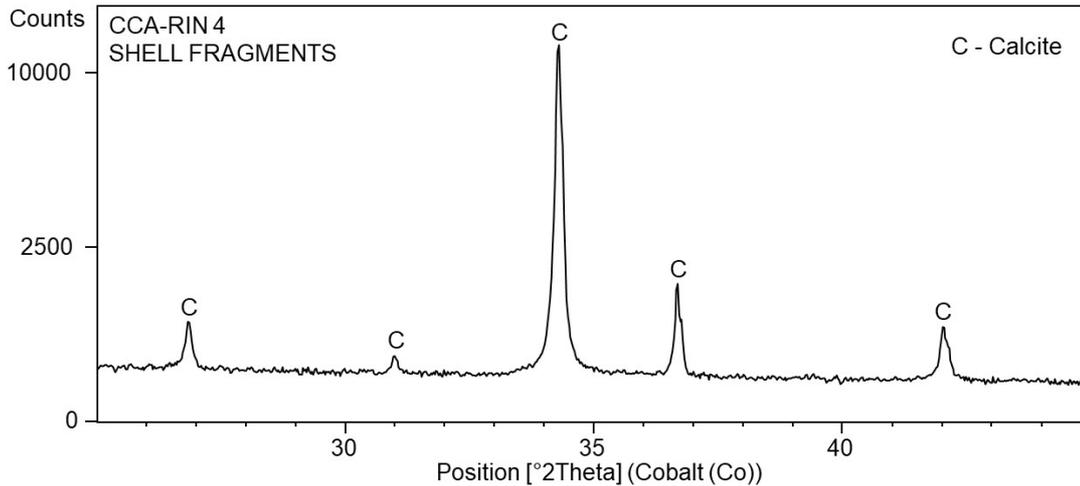


Fig. 6. XRD of the shell fragments present in sample CCA-RIN 4.

The diffractograms of the most representative samples of each building were submitted to cluster analysis, which separates the samples according to their mineralogical similarities. It was found that the calcite content was the main weighted variable in the dendrogram, and two distinct groups were formed: a) mortars with higher calcite contents and b) mortars with lower calcite contents. It is noteworthy that mortar PFA-REX 1 did not fit into any group, probably because it is the only one whose calcite content was similar to that of quartz content (Fig. 7).

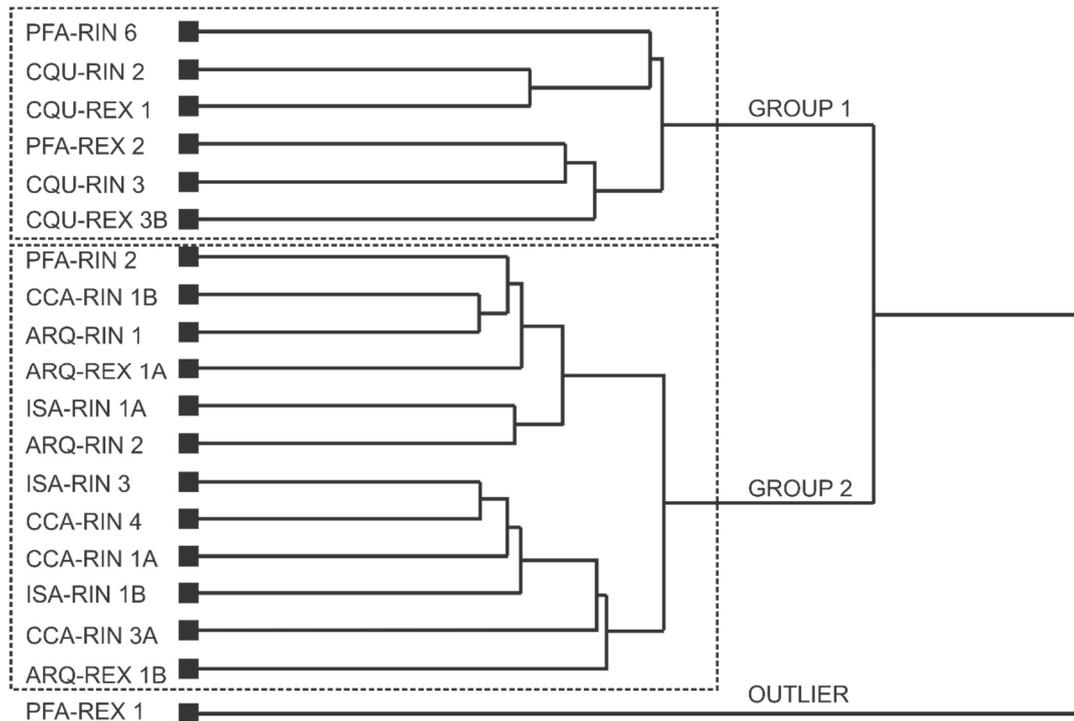


Fig. 7. Dendrogram of the cluster analysis according to the calcite content.

The dendrogram showed that the lime content decreased in mortars over the centuries, corroborating previous findings. Fig. 8 shows the main calcite peak in a sample of each building, in which it is possible to notice the decrease in the lime content over the years.

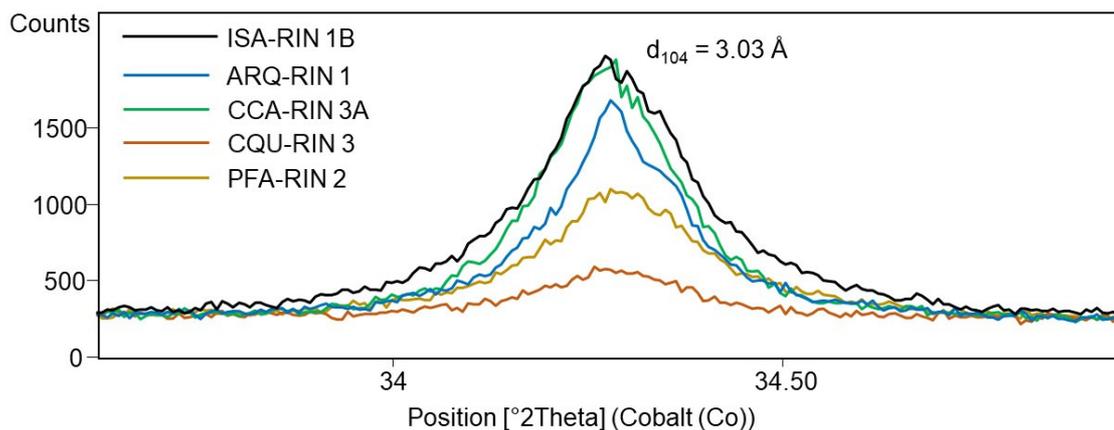


Fig. 8. Main calcite peak from a sample of each building studied, explaining the decrease in lime content over the years.

Gypsum, nitratine and halite minerals can serve as indicators of degradation processes, so their absence makes it safe to say that unaltered mortars were sampled. Another absence noted in the diffractograms is that of aluminate minerals

or hydrated calcium silicate (e.g., stratlingite), with which it would be possible to indicate if there were pozzolanic reactions.

Hydraulic products in this type of mortar may not be detected by XRD due to their amorphous character [34], as well as metakaolin, which would explain the amorphous content identified in the sampled mortars (Fig. 9). This hypothesis is also based on the elevation of the background in the diffuse range between 22° and 33° 2θ , which is more evident in the diffractograms of the fines, suggesting that the amorphous material can be derived from calcinated clay minerals [34] (Fig. 10).

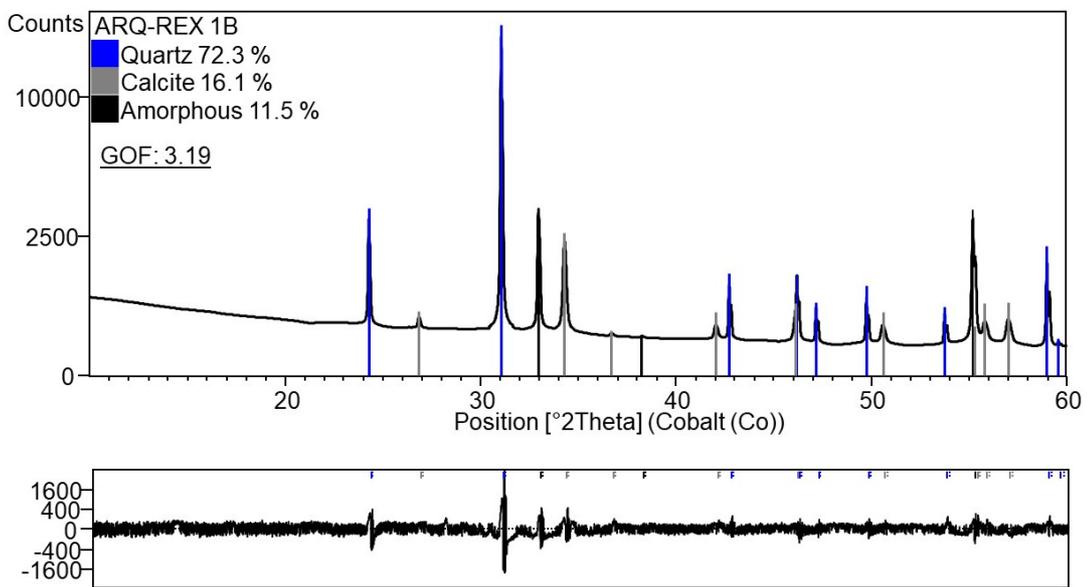


Fig. 9. Diffractogram of mortar ARQ-REX 1B: Presence of 11.5% amorphous material.

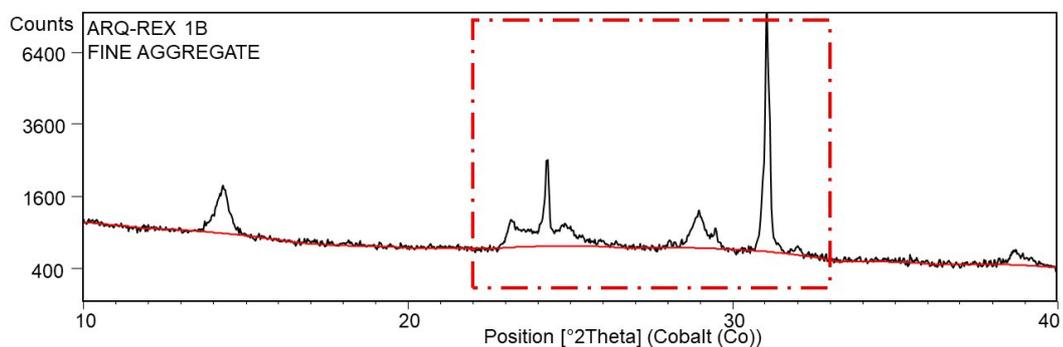


Fig. 10. Diffractogram of the fine aggregate of mortar ARQ-REX 1B: Elevation of the background in the diffuse range between 22° and 33° 2θ , indicating the presence of amorphous material.

From the thermal analysis results, it was found that in older mortars a higher lime content was used, and therefore, these mortars have a greater mass loss

between 600-1000°C (Table 6), which further confirms that there has been a decrease in the binder content over the centuries.

| Sample | Weight loss in each temperature range (%) | | | | Hydraulicity Index (CO ₂ /H ₂ O) |
|------------|---|-----------|-----------|------------|---|
| | 25-105°C | 105-200°C | 200-600°C | 600-1000°C | |
| ISA-RIN 1A | 0.97 | 0.89 | 5.56 | 5.82 | 1.05 |
| ISA-RIN 1B | 0.81 | 0.74 | 5.05 | 9.35 | 1.85 |
| ARQ-REX 1A | 0.95 | 0.63 | 4.02 | 4.02 | 1.00 |
| ARQ-REX 1B | 0.56 | 0.58 | 2.89 | 9.11 | 3.15 |
| ARQ-RIN 1 | 0.75 | 0.40 | 2.85 | 5.23 | 1.84 |
| ARQ-RIN 2 | 0.54 | 0.32 | 2.90 | 7.68 | 2.65 |
| CCA-RIN 1A | 0.65 | 0.52 | 2.92 | 10.47 | 3.59 |
| CCA-RIN 1B | 0.63 | 0.61 | 2.97 | 5.98 | 2.01 |
| CCA-RIN 4 | 0.80 | 0.64 | 4.01 | 8.30 | 2.07 |
| CQU-REX 1 | 1.44 | 1.46 | 3.11 | 0.55 | 0.18 |
| CQU-REX 3A | 0.93 | 0.64 | 4.23 | 4.23 | 1.00 |
| CQU-REX 3B | 0.90 | 0.59 | 4.77 | 2.19 | 0.46 |
| CQU-RIN 3 | 1.03 | 0.54 | 3.45 | 0.90 | 0.26 |
| PFA-REX 1 | 1.20 | 0.95 | 4.70 | 6.13 | 1.30 |
| PFA-RIN 2 | 0.55 | 0.45 | 2.74 | 4.10 | 1.50 |
| PFA-RIN 6 | 0.92 | 0.89 | 4.36 | 2.56 | 0.59 |

Table 6. Mass loss according to the temperature ranges.

A mass loss in the temperature range 200-600°C can be observed in all samples, which may indicate the presence of hydraulic binders in the mortar's matrix [35–39]. Thus, based in the classification adopted by some authors [35–37,40,41], the hydraulicity index of samples ARQ-REX 1B and CCA-RIN 1A may be considerate hydraulic mortars, because CO₂/H₂O ratio ranged between 3 and 5. All other samples exhibited CO₂/H₂O ratio lower than 3, and may be considered as pozzolanic mortars.

Overall, calcite decarbonation was concentrated in the range of 600 to 700° C, continuously and without the presence of crystallinity steps (Fig. 11). This finding indicated that the binder was derived from recarbonated lime, as the CO₂ loss occurred at lower temperatures compared to natural calcite. This phenomenon is due to two factors: a) a microcrystalline structure with smaller crystals compared to the uncalcined material and b) the defective state of the crystalline structure [11,12,37].

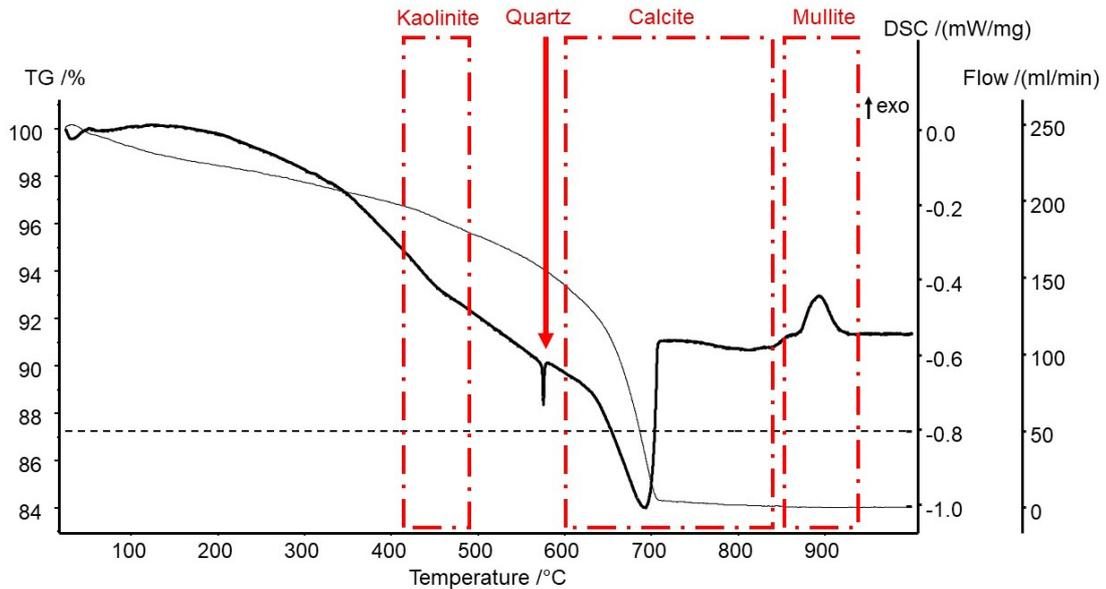


Fig. 11. DSC-TG of sample ISA-RIN 1B.

The diffractograms indicated the presence of kaolinite in the mortars, but the endothermic dehydroxylation peak of the mineral is very small in the thermograms (~400-500 °C). Despite this, a well-formed exothermic peak was detected at approximately 900 °C, which indicates the formation of mullite. In this case, the mullite may be derived from kaolinite and metakaolinite, since the XRD indicates the presence of amorphous material in all samples.

The metakaolinite may be derived from traces of lime furnaces, as these could be made of clay material or be covered with clay before each burn [13,42]. On the other hand, the sambaquis were located in regions surrounded entirely or partially by mangroves [3], and it is possible that the shells from these deposits had remnants of kaolinitic clay. Thus, when the shells were calcined for lime production, the kaolinite turned into metakaolinite and was unintentionally added to the mortars. These hypotheses could explain the hydraulic character detected in the mortars, as was observed by the hydraulicity index values.

The chemical composition indicated a high concentration of SiO₂ (46.50 to 84.40%), followed by CaO (2.00 to 24.90%), Al₂O₃ (1.80 to 5.80%), and Fe₂O₃ (0.30 to 1.20%), these being the main chemical elements identified in the samples, as seen in Table 7.

| Samples | SiO ₂ | CaO | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | MgO | K ₂ O | Na ₂ O | TiO ₂ | P ₂ O ₅ | SO ₃ | ZrO ₂ | LOI |
|------------|------------------|-------|--------------------------------|--------------------------------|------|------------------|-------------------|------------------|-------------------------------|-----------------|------------------|-------|
| ISA-RIN 1A | 69.60 | 11.05 | 4.70 | 1.20 | 0.10 | 0.10 | 0.10 | 0.60 | 0.00 | 0.20 | 0.10 | 12.25 |
| ISA-RIN 1B | 63.50 | 16.40 | 3.00 | 0.85 | 0.15 | 0.10 | 0.13 | 0.50 | 0.10 | 0.15 | 0.07 | 15.15 |
| ARQ-REX 1A | 78.30 | 7.60 | 3.50 | 1.10 | 0.50 | 0.10 | 0.10 | 0.50 | 0.00 | 0.20 | 0.10 | 8.00 |
| ARQ-REX 1B | 70.70 | 13.20 | 1.85 | 0.75 | 0.10 | 0.00 | 0.00 | 0.30 | 0.00 | 0.50 | 0.05 | 12.55 |
| ARQ-RIN 2 | 74.20 | 11.50 | 2.15 | 0.50 | 0.10 | 0.10 | 0.15 | 0.30 | 0.00 | 0.05 | 0.05 | 10.90 |
| ARQ-RIN 1 | 79.40 | 8.50 | 2.40 | 0.50 | 0.00 | 0.10 | 0.10 | 0.40 | 0.00 | 0.05 | 0.05 | 8.50 |
| CCA-RIN 1A | 66.10 | 15.30 | 2.90 | 0.74 | 0.15 | 0.10 | 0.15 | 0.40 | 0.00 | 0.15 | 0.10 | 13.91 |
| CCA-RIN 1B | 76.75 | 9.45 | 2.80 | 0.75 | 0.10 | 0.10 | 0.00 | 0.35 | 0.00 | 0.10 | 0.04 | 9.56 |
| CCA-RIN 4 | 70.10 | 13.95 | 1.80 | 0.50 | 0.10 | 0.10 | 0.10 | 0.25 | 0.00 | 0.10 | 0.05 | 12.95 |
| CQU-REX 1 | 81.10 | 2.00 | 4.53 | 0.80 | 0.20 | 0.10 | 3.60 | 0.62 | 0.00 | 1.85 | 0.08 | 5.12 |
| CQU-REX 3A | 77.95 | 8.20 | 2.95 | 0.60 | 0.20 | 0.05 | 0.10 | 0.45 | 0.05 | 0.00 | 0.05 | 9.45 |
| CQU-REX 3B | 80.80 | 5.20 | 4.50 | 0.80 | 0.15 | 0.10 | 0.10 | 0.70 | 0.05 | 0.00 | 0.10 | 7.55 |
| CQU-RIN 3 | 84.40 | 2.70 | 5.80 | 1.20 | 0.10 | 0.00 | 0.00 | 0.80 | 0.00 | 0.00 | 0.10 | 4.90 |
| PFA-REX 1 | 46.50 | 24.90 | 2.88 | 0.80 | 0.20 | 0.10 | 0.30 | 0.51 | 0.07 | 0.73 | 0.22 | 22.78 |
| PFA-RIN 2 | 82.30 | 7.60 | 2.10 | 0.30 | 0.00 | 0.10 | 0.10 | 0.22 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 7.28 |
| PFA-RIN 6 | 81.10 | 6.40 | 3.15 | 0.75 | 0.10 | 0.15 | 0.10 | 0.35 | 0.00 | 0.10 | 0.00 | 7.80 |

Table 7. XRF chemical composition of samples (weight%).

The highest levels of CaO were identified in the older mortars, while the highest levels of SiO₂ were in the buildings of the late 19th century, following the trend already observed by other techniques. These are the two main elements in all samples, a fact also observed in other studies on historical mortars [12,16,43].

The low Mg content denoted that calcium lime was used in the mortars [33]; that is, the shells of the sambaquis used as a raw material were calcareous and not dolomitic. This type of lime tends to form calcite during the cure, but it is possible that part of it precipitated in the form of aragonite [33], which justifies the small content of aragonite present in the white nodules detected by XRD.

The chemical analysis confirmed that the quartz aggregate was predominant, and it was possible to determine, using the Al₂O₃ content, that the phyllosilicates were low in all samples. The Fe₂O₃ content was also related to the aggregate, and the different proportions of this element were responsible for the beige coloring of the mortars.

The other components found (K₂O, Na₂O, TiO₂, P₂O₅, SO₃, and ZrO₂) were similar in all samples, and their small variations in contents may be associated with the different and wide particle size curves of the mortars.

SEM/EDS analysis were carried out with the main objective of trying to find CSH phases - not identified by XRD - as possible products of pozzolanic reaction.

Fig. 12a shows a white to gray irregular material whose chemical analysis is dominated by Ca and Si (EDS 1 and 2). Dark grey color is associated to coarse rounded grains (lower right corner) or small prismatic grains immersed in the white to gray material. Calcite was also observed as an outer rim of the analyzed fragment. Fig. 12b exhibit similar textural patterns. Hydrated calcium silicates phases can be an indicative of the reaction between lime and metakaolinite, whose probable presence was confirmed by XRD and DSC-TG. They may have been responsible for the implementation of mechanical resistance in mortars, as will be seen in section 3.5.

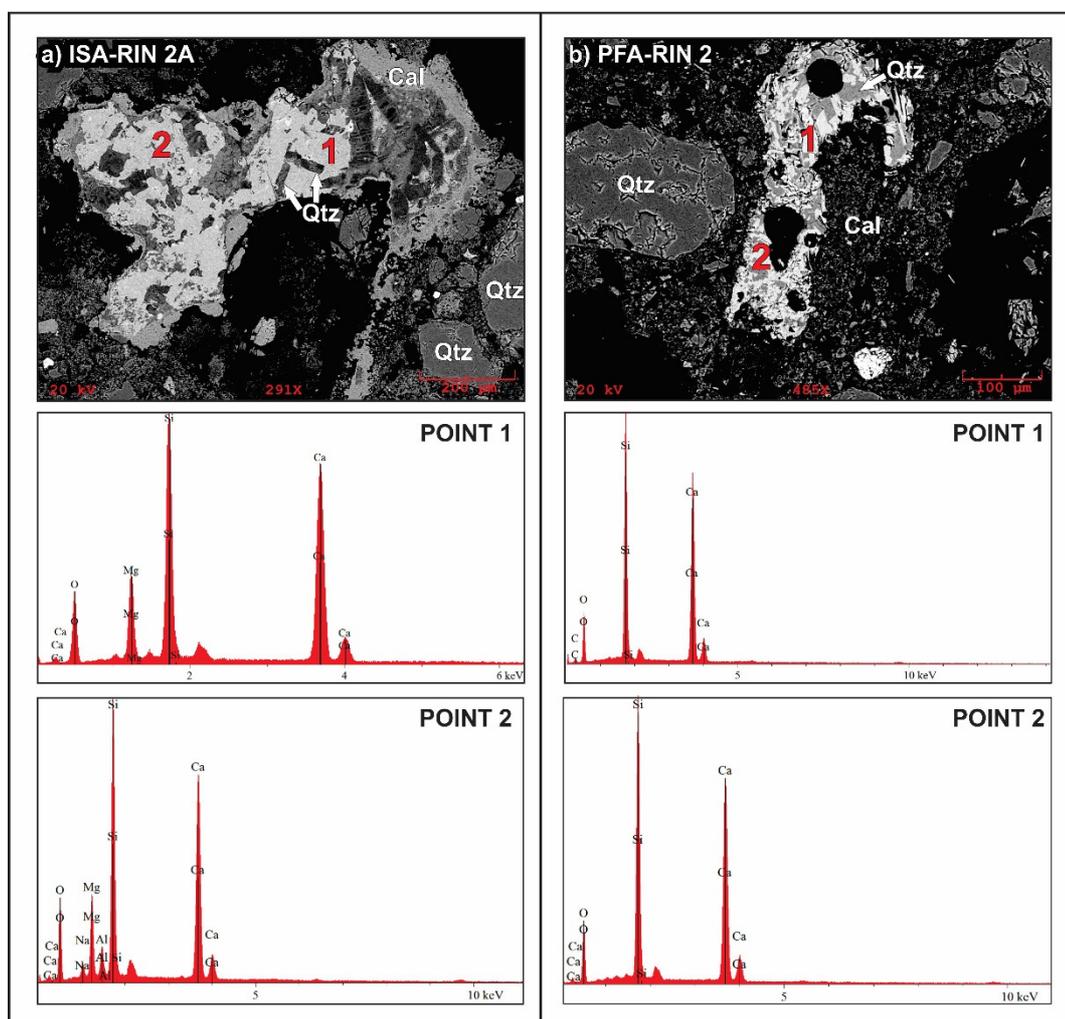


Fig. 12. Pozzolanic products present in the mortars identified by SEM/EDS.

Fig.13 confirms the presence of two types of lime lumps in the studied mortars, as already previously described in the petrographic thin sections. The white to grey lime lumps (Fig. 13a) exhibit irregular shapes and relatively big voids, with chemical composition dominated by Ca. The grey to black lime lumps (Fig. 13b) are also in

irregular shapes but more abundant in the mortar matrix. Their chemical analysis show Ca and C, what can imply in a higher degree of carbonation, and perhaps also more compactness and small dimension voids, in comparison with the white to grey lime lumps.

Quartz grain aggregates, shell fragments and lime lumps are usually immerse in the lime-clayey matrix, indicating that the lime lumps could behave as a carbonate aggregate. The presence of such lime lumps together with the shell fragments could be responsible for the good elasticity e deformability of the mortars, as will be described in section 3.5.

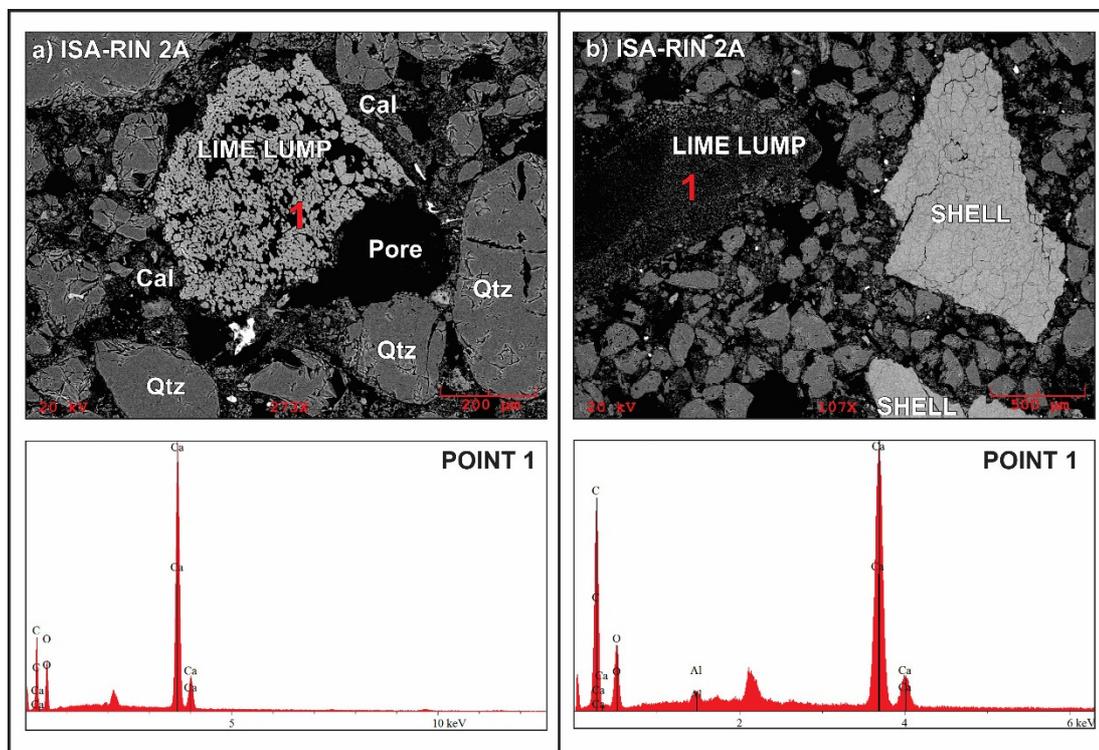


Fig. 13. The two types of lime lumps identified by SEM/EDS: a) white to grey lime lump and b) grey to black lime lump.

3.6. Physical and Mechanical Properties

The Table 8 show the summary of main physical and mechanical properties carried out on the studied mortar samples.

| SAMPLE | C _{cc0-60 min} (kg/m ² min ^{1/2}) | D1 (kg/m ² .min) | D2 (kg/m ² .min ^{1/2}) | Deformation (mm) | Compressive Strength (N/mm ²) | Open Porosity (%) |
|------------|--|--------------------------------|--|---------------------|---|-------------------------|
| ISA-RIN 2 | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | 31 |
| ISA-RIN 3 | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | 34 |
| ARQ-REX 1A | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | 24 |
| ARQ-REX 1B | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | 30 |
| ARQ-RIN 1 | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | 22 |
| ARQ-RIN 2 | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | 26 |
| ARQ-RIN 3 | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | 26 |
| ARQ-RIN 5 | 0.7 | 0.0011 | 0.11 | 3.6 | 5.45 | 26 |
| CCA-RIN 1 | 1.1 | 0.0029 | 0.13 | 2.6 | 2.58 | 34 |
| CCA-RIN 2 | 0.9 | 0.0013 | 0.17 | 3.0 | 5.09 | 27 |
| CCA-RIN 3 | 0.6 | 0.0018 | 0.13 | 3.0 | 3.11 | 27 |
| CCA-RIN 4 | 1.0 | 0.0019 | 0.23 | 1.5 | 3.25 | 27 |
| CCA-RIN 5 | 2.9 | 0.0030 | 0.47 | 2.0 | 1.44 | 30 |
| CCA-RIN 6 | 0.5 | 0.0016 | 0.12 | 3.6 | 4.71 | 26 |
| CCA-RIN 7 | 0.5 | 0.0027 | 0.12 | 3.2 | 9.08 | 25 |
| CQU-REX 1 | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | 29 |
| CQU-REX 2 | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | 28 |
| CQU-REX 3A | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | 24 |
| CQU-REX 3B | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | 30 |
| CQU-REX 4 | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | 34 |
| CQU-RIN 1 | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | 23 |
| CQU-RIN 2 | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | 27 |
| CQU-RIN 3 | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | 29 |
| PFA-REX 1 | 0.4 | 0.0006 | 0.05 | 4.2 | 9.65 | 33 |
| PFA-REX 2 | 0.7 | 0.0009 | 0.11 | 2.3 | 3.40 | 26 |
| PFA-RIN 1 | 0.6 | 0.0008 | 0.10 | 2.3 | 1.02 | 28 |
| PFA-RIN 2 | 0.8 | 0.0012 | 0.09 | 2.6 | 1.99 | 25 |
| PFA-RIN 3 | 0.3 | 0.0006 | 0.08 | n.d. | n.d. | 21 |
| PFA-RIN 4 | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | 30 |
| PFA-RIN 5 | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | n.d. | 26 |
| PFA-RIN 6 | 0.2 | 0.0005 | 0.06 | 2.0 | 4.08 | 25 |

Legend:

n.d. = Not determined

Table 8. Summary of main physical and mechanical properties carried out on the studied mortar samples.

The capillary coefficient (C_{cc}) was determined by the linear region of the absorption curve, where virtually all the pores of the mortar were saturated. In this section, it was found that all the samples analyzed had, on average, 80% of the water absorbed, while the 20% for total saturation took approximately 7 days to enter the

structure.

The saturation times were different from each other, even in those mortars of the same composition and binder/aggregate ratio; therefore, for the purpose of calculation, an appropriate interval for all samples was considered to be between 0 and 60 minutes, in which the C_{cc} ranged from 0.2 to 2.9 kg/m²min^{1/2}.

Older mortars had higher capillary coefficients, while the most recent mortars had the lowest values, which may indicate that mortars may have become increasingly waterproof over the years, thus making the capillary rise of water more difficult.

The first drying phase (D1) ended only 24 hours after the beginning of the experiment, with approximately 75% of the moisture eliminated through the migration of liquid water to the surface followed by evaporation. The remainder was lost by a mixed mechanism of liquid transport and water vapor diffusion (D2) over approximately six days.

The results show that the water content absorbed up to the straight zone of the absorption curve (about 80%) was close to the water content lost in the drying phase D1 (about 75%). On the other hand, the water content absorbed up to complete saturation of the sample (about 30%) was similar to the water content lost in the drying phase D2 (about 25%). Thus, it is possible to indirectly deduce that the samples had approximately 75 to 80% capillary-size pores (between 0.01 and 10 μ m), while the remaining 20 to 25% are smaller or larger pores.

A general trend between D1 and $C_{cc0-60min}$ was observed, even with a weak correlation, where the increase of one was related to that of the other (Fig. 14), as was observed in the laying mortars of historical tiles in Portugal [32].

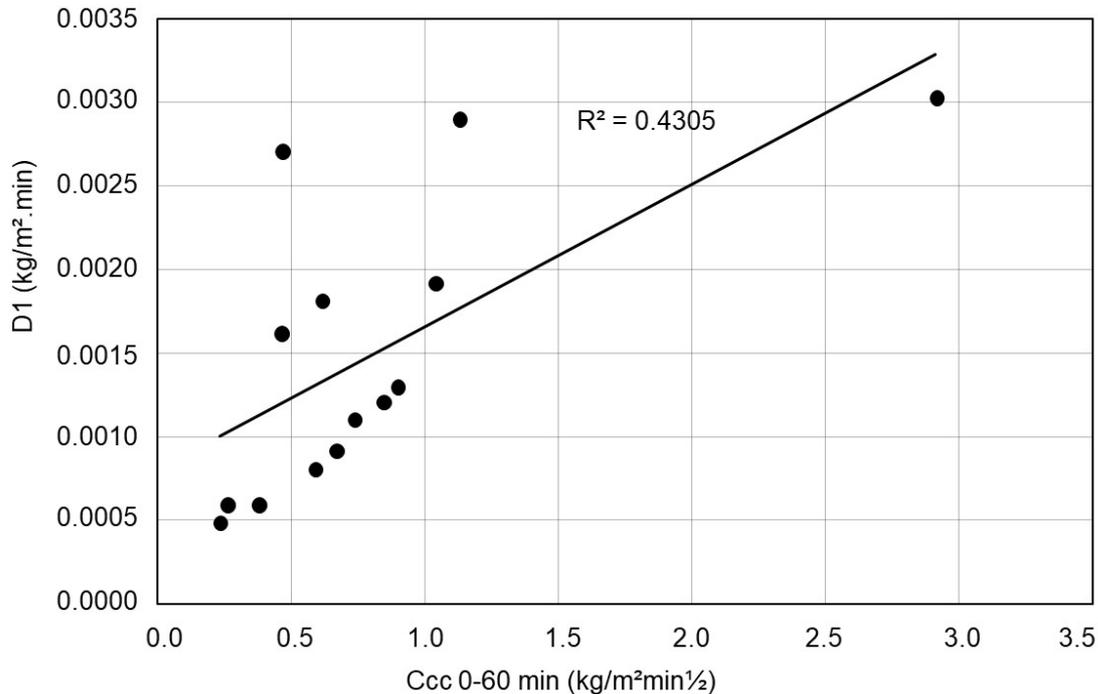


Fig. 14. Correlation between first drying phase (D1) and $C_{cc0-60min}$ (kg/m²min^{1/2}).

The drying time was longer than the saturation time, and much of the water was naturally eliminated in 24 hours. This rapid absorption and drying is a fairly common feature in historical mortars of air lime and is one of the characteristics responsible for the durability of this material over the centuries.

The samples had low C_{cc} values when compared to those of other studies [9,18,32,44], which may be related to the well-graded grain size distribution, the different grain formats, the presence of fine aggregate (mainly kaolinitic clays), and high binder/aggregate ratios, making the material more compact and consequently hindering the water absorption and desorption.

Fig. 15 shows that mortars CCA-RIN 1, 4, and 5 had high drying rates D1 and D2, which facilitated the transport of liquid water and rapid evaporation, reflecting in a high C_{cc} and open porosity [32]. On the other hand, the PFA-RIN 3 and 6 samples behaved antagonistically, as the values of D1 and D2 were reduced, indicating small numbers of pores and, consequently, low C_{cc} contents and open porosity.

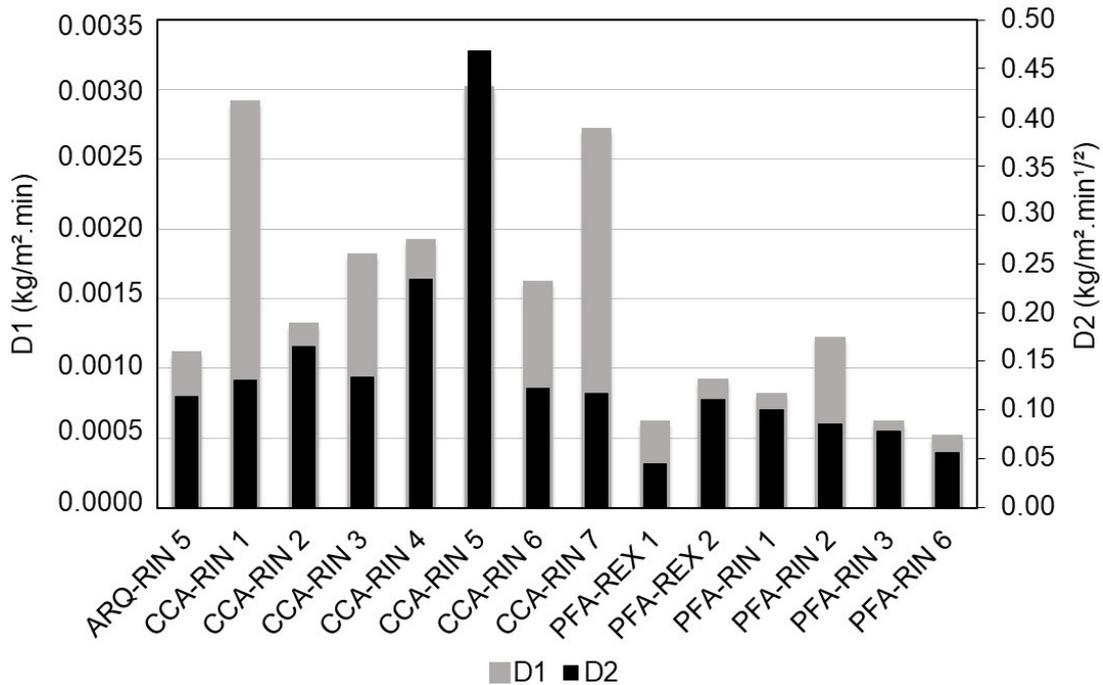


Fig. 15. Comparison of the two main drying phases (D1 and D2).

The good correlation between $C_{cc0-60min}$ and D2 (Fig. 16) indicated that non-capillary pores are important for water vapor diffusion. This hypothesis is reinforced by samples CCA-RIN 6 and 7, which, even with a high D1 (related to the capillary pores), had a reduced $C_{cc0-60min}$, which may be related to the low D2 rate.

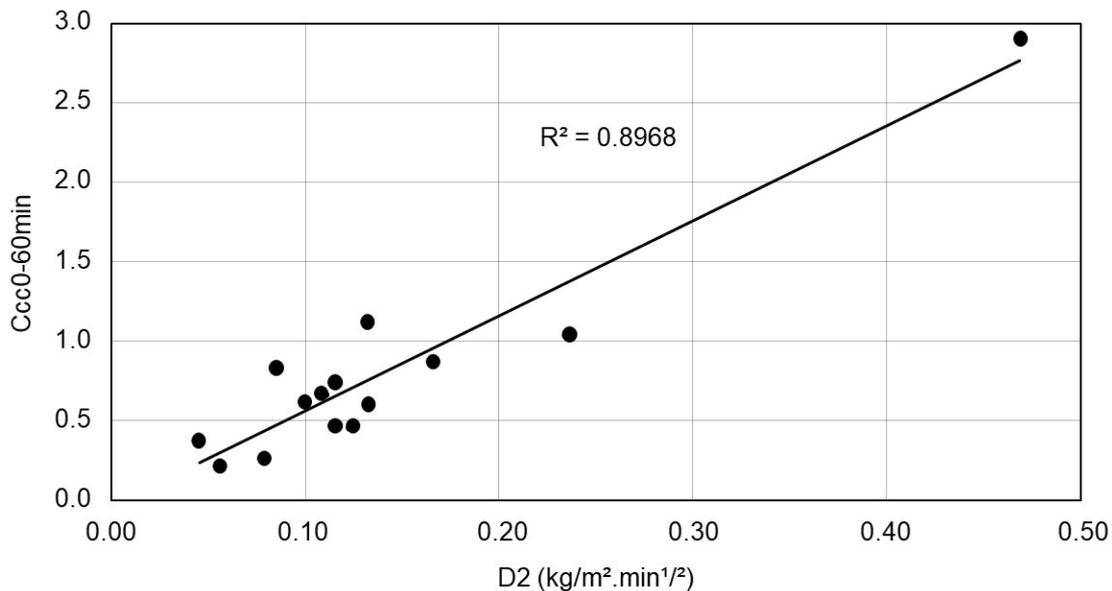


Fig. 16: Correlation between the second drying phase (D2) and capillary coefficient between 0 and 60 min ($C_{cc0-60min}$).

The open porosity ranged from 21 to 34%, which are values considered normal in lime mortars, because it is a fairly porous material. It was not possible to correlate the open porosity with the other data obtained, even in those with similar characteristics, for example, the same binder/aggregate ratio and the same particle size distribution. This is because other variables that cannot be measured, such as water/binder ratio and curing conditions, also greatly influence this property [45].

The compressive strength of the mortars ranged from 1.02 to 9.65 N/mm²; that is, all samples had a high mechanical strength when compared to historical mortars analyzed in other studies [29,8–40].

The high mechanical strength reflected the well-graded particle size distribution and the high binder/aggregate ratio of most samples, indicating high compactness and a good adhesion between the binder and aggregates. The nature of the aggregate was also one of the determining factors for high strength since they were mostly quartz grains, a mineral of high hardness.

The presence of pozzolanic products in the mortar binder also helped to increase the compressive strength, since this type of component provide a hydraulic behavior to the mortars.

Overall, it was possible to verify that a decrease in the binder/aggregate ratio accompanied the decrease in the mechanical strength (Fig. 17), even if the correlation between them was low, a fact also observed by Damas et al. [32].

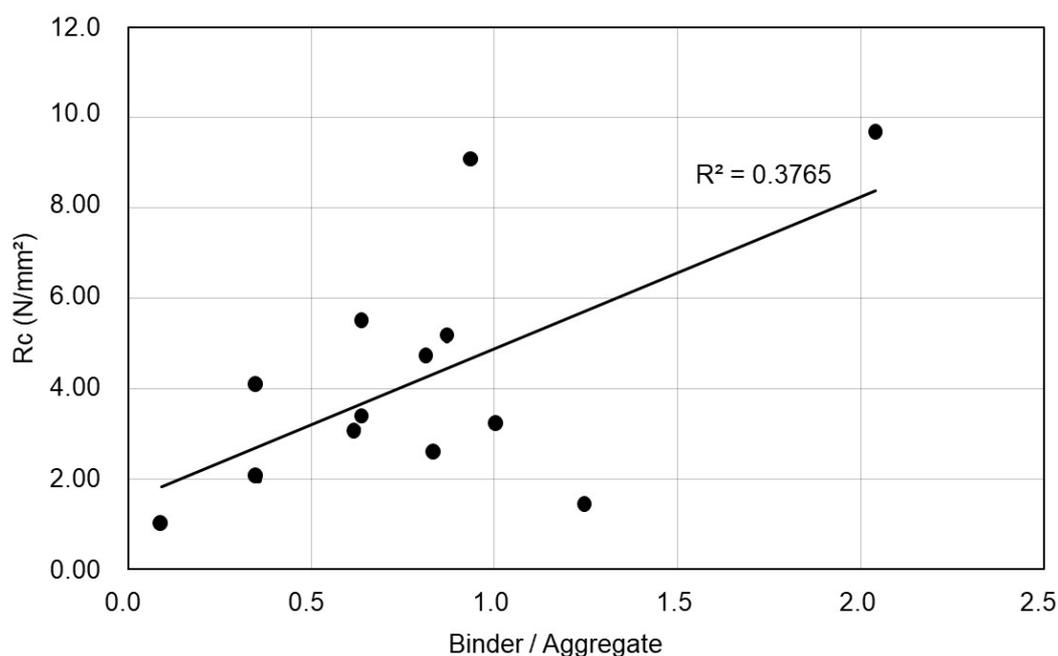


Fig. 17: Correlation between mechanical strength and binder/aggregate ratio of mortars.

The mortars had great elasticity, with deformations ranging from 1.5 to 4.2 mm, which indicate good energy absorption capacity. The compression experiment results showed that even after the high cracking during the test, the samples continues to absorb loads without entering the plastic phase, that is, not ruptured the mortar. This behavior was detected in most samples analyzed, reflecting the high deformability and high compressive strength of the mortars, which are variables that have a good correlation (Fig. 18).

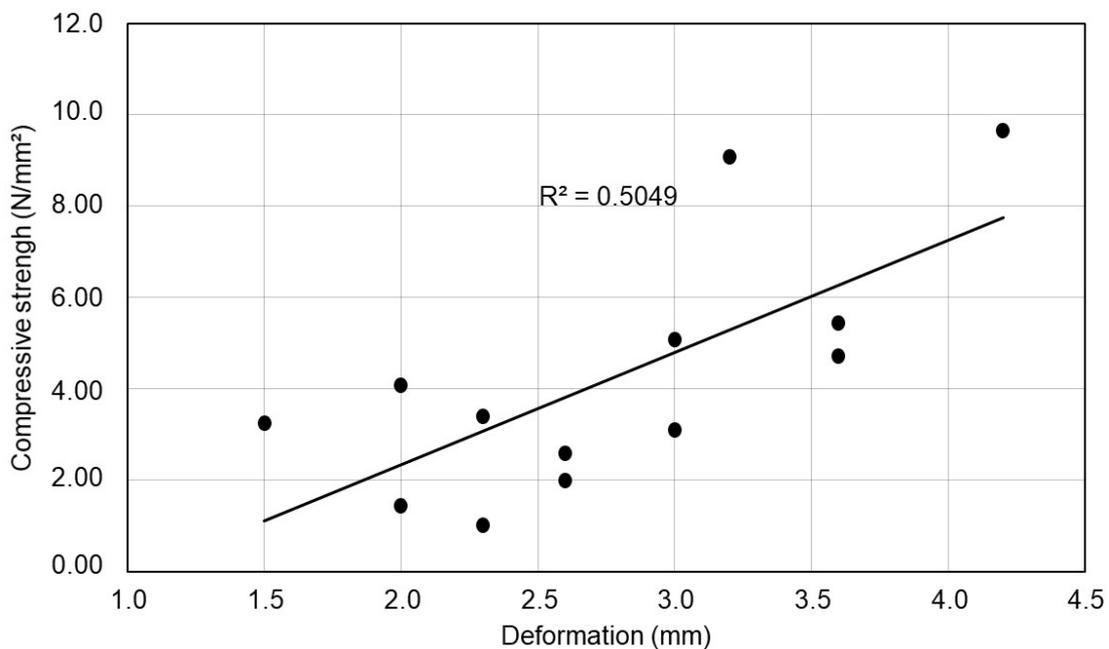


Fig. 18: Correlation between compressive strength and deformation of the analyzed samples.

4. CONCLUSIONS

The hydraulicity index showed that in the past, pozzolanic mortars, which were made up of quartz and kaolinitic aggregates joined by lime from shells, were the main type of mortars used in the buildings of Belém during the 18th and 19th centuries. The characteristics of two components clarified the possible origins of the raw materials used: a) aggregates from river sediments or marshy soil and b) lime from sambaqui shells.

It is probable that the pozzolanic content was obtained unintentionally because there are no historical reports indicating the use of pozzolanic additives in mortars. Although SEM/EDS analyzes showed that the hydrated calcium silicate content was rare and scarce in the mortar matrix, it was sufficient to implement a pozzolanic

character to the mortars, which reflected in a high mechanical strength.

The main components of mortars remained the same in all buildings, among which only the binder/aggregate ratio varied and the precision in the preparation of the material. Differences were found between the mortars applied inside and outside the buildings, with the exterior being better finished and stronger, possibly because they are more susceptible to weathering and due to aesthetic factors (facades).

The results also indicated a decrease in the binder content over the years, but more study objects should be analyzed for this trend to be verified in the historical mortars of Belém. On the other hand, the capillary coefficient showed a decrease over the years, which may be an indication that the mortars have become more impermeable over time.

Although all the mortars had the same constituents, and in some cases virtually the same binder/aggregate ratio, the physical and mechanical properties were heterogeneous. This finding shows that factors that were present during construction and that are not currently measurable, such as the amount of water/binder ratio, climate conditions during the curing, and type of mortar projection in the masonry, have influenced the final properties of the material.

The wide particle size range, high binder content, and good bond between the constituents enabled the formation of a very resistant and deformable material, capable of absorbing the loads and structural accommodation that may have occurred in these buildings, reflecting their good state of conservation, even after long periods without restorative interventions.

ACKNOWLEDGEMENT

The authors thank the Brazilian agencies: CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) and CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico), for a PhD scholarship to the first author. We also acknowledge the laboratories where the research was developed for the huge laboratory and personnel support: a) Laboratory of Mineral Characterization (LCM); b) Laboratory of Conservation, Restoration and Rehabilitation (LACORE); c) Department of Buildings of National Laboratory of Civil Engineering (LNEC); d) Laboratory of Scanning Electron Microscopy (LABMEV); e) Laboratory of Petrography (LABPET); and f) Laboratory of Sedimentology (LABSED); in special to Aldemir Sotero and Bruna Sena (LCM), Anabela Manteigas and Dora Santos (LNEC), Drs. Rose Norat and Thais Sanjad (LACORE). We also thank to DPHAC (Departamento de Patrimônio Histórico, Artístico e Cultural) for the permission to collect the samples used in this research. The authors also thank Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação (Universidade Federal do Pará) for the translation of the paper by Programa de Apoio à Publicação Qualificada (EDITAL PAPQ 2018).

REFERENCES

- [1] J. Langer, The shellmounds and the Empire: excavations, theories and controversies, 1840-1889., *Rev. Do Mus. Arqueol. e Etnol.* 11 (2001) 35. doi:10.11606/issn.2448-1750.revmae.2001.109409.
- [2] M.I. Da Silveira, D.P. Schaan, Onde a Amazônia encontra o mar, *Rev. Arqueol.* 18 (2005) 67. doi:10.24885/sab.v18i1.205.
- [3] E. Cruz, *História de Belém, EDUFPA.* 1 (1973) 345. https://issuu.com/ufpadoisponzero/docs/hist__ria_de_bel__m._ernesto_cruz.
- [4] M.R. Veiga, J. Aguiar, A.S. SILVA, Conservação e renovação de revestimentos de paredes de edifícios antigos, LNEC. (2011). doi:10.1145/2505515.2507827.
- [5] F. Pacheco-Torgal, J. Faria, S. Jalali, Some considerations about the use of lime-cement mortars for building conservation purposes in Portugal: A reprehensible option or a lesser evil?, *Constr. Build. Mater.* 30 (2012) 488–494. doi:10.1016/j.conbuildmat.2011.12.003.
- [6] M. del M. Barbero-Barrera, L. Maldonado-Ramos, K. Van Balen, A. García-Santos, F.J. Neila-González, Lime render layers: An overview of their properties, *J. Cult. Herit.* 15 (2014) 326–330. doi:10.1016/j.culher.2013.07.004.
- [7] L. Schueremans, Ö. Cizer, E. Janssens, G. Serré, K. Van Balen, Characterization of repair mortars for the assessment of their compatibility in restoration projects: Research and practice, *Constr. Build. Mater.* 25 (2011) 4338–4350. doi:10.1016/j.conbuildmat.2011.01.008.
- [8] C. Borges, A. Santos Silva, R. Veiga, Durability of ancient lime mortars in humid environment, *Constr. Build. Mater.* 66 (2014) 606–620. doi:10.1016/j.conbuildmat.2014.05.019.
- [9] E. Aggelakopoulou, A. Bakolas, A. Moropoulou, Properties of lime-metakolin mortars for the restoration of historic masonries, *Appl. Clay Sci.* 53 (2011) 15–19. doi:10.1016/j.clay.2011.04.005.
- [10] A. Bakolas, G. Biscontin, A. Moropoulou, E. Zendri, Characterization of structural byzantine mortars by thermogravimetric analysis, *Thermochim. Acta.* 321 (1998) 151–160. doi:10.1016/S0040-6031(98)00454-7.
- [11] J.I. Alvarez, I. Navarro, A. Martín, P.J. García Casado, Study of the ancient mortars in the north tower of Pamplona's San Cernin church, *Cem. Concr. Res.* 30 (2000) 1413–1419. doi:10.1016/S0008-8846(00)00325-2.
- [12] P.J.P. Gleize, E. V. Motta, D.A. Silva, H.R. Roman, Characterization of historical mortars from Santa Catarina (Brazil), *Cem. Concr. Compos.* 31 (2009) 342–346. doi:10.1016/j.cemconcomp.2009.02.013.
- [13] B. Middendorf, J.J. Hughes, K. Callebaut, G. Baronio, I. Papayianni, Investigative methods for the characterisation of historic mortars - Part 2: Chemical characterisation, *Mater. Struct. Constr.* 38 (2005) 761–769. doi:10.1617/14281.
- [14] British Standards Institution, Tests for geometrical properties of aggregates Part 1: Determination of Particle Size Distribution - Sieving Method, BS EN 933-1:1997. 3 (2005) 1–7. <https://bsol.bsigroup.com/en/Bsol-Item-Detail-Page/?pid=00000000030117183>.
- [15] E. Ontiveros-Ortega, O. Rodríguez-Gutiérrez, A.D. Navarro, Mineralogical and physical-chemical characterisation of Roman mortars used for monumental substructures on the Hill of San Antonio, in the Roman city of Italica (prov. Baetica, Santiponce, Seville, Spain), *J. Archaeol. Sci. Reports.* 7 (2016) 205–223. doi:10.1016/j.jasrep.2016.03.043.

- [16] CEN, Conservation of cultural property. Test methods. Determination of water absorption by capillarity., En 15801. (2009).
- [17] A. Magalhães, R. Veiga, Physical and mechanical characterisation of historic mortars. Application to the evaluation of the state of conservation [Caracterización física y mecánica de los morteros antiguos. Aplicación a la evaluación del estado de conservación], Mater. Constr. 59 (2009) 61–77. doi:10.3989/mc.2009.41907.
- [18] CEN, Conservation of cultural heritage - Test, methods - Determination of drying properties., EN 163222013. (2013).
- [19] I. Instituto Português da Qualidade, Métodos de ensaio para pedra natural. Determinação das massas volúmicas real e aparente e das porosidades total e aberta., Np En 19362008. (2008).
- [20] CEN, EN 1015-11: 1999: Methods of test for mortar for masonry – Part 11: Determination of flexural and compressive strength of hardened mortar. European Committee for Standardization, Brussels., 1999.
- [21] P. Adriano, A. Santos Silva, R. Veiga, J. Mirão, A.E. Candeias, Microscopic characterisation of old mortars from the Santa Maria Church in Évora, Mater. Charact. 60 (2009) 610–620. doi:10.1016/j.matchar.2008.11.008.
- [22] D. Miriello, D. Barca, A. Bloise, A. Ciarallo, G.M. Crisci, T. De Rose, C. Gattuso, F. Gazineo, M.F. La Russa, Characterisation of archaeological mortars from Pompeii (Campania, Italy) and identification of construction phases by compositional data analysis, J. Archaeol. Sci. 37 (2010) 2207–2223. doi:10.1016/j.jas.2010.03.019.
- [23] A.M.S. Loureiro, R.S. Angélica, T.A.B.C. Sanjad, M.M. de Oliveira, M.L. da Costa, Eflorescência salina na igreja de Santo Alexandre, Belém - PA, Ambient. Construído. 15 (2015) 71–83. doi:10.1590/s1678-86212015000300027.
- [24] A. Klisińska-Kopacz, R. Tišlova, G. Adamski, R. Kozłowski, Pore structure of historic and repair Roman cement mortars to establish their compatibility, J. Cult. Herit. 11 (2010) 404–410. doi:10.1016/j.culher.2010.03.002.
- [25] C. Fiori, M. Vandini, S. Prati, G. Chiavari, Vaterite in the mortars of a mosaic in the Saint Peter basilica, Vatican (Rome), J. Cult. Herit. 10 (2009) 248–257. doi:10.1016/j.culher.2008.07.011.
- [26] M. Theodoridou, I. Ioannou, M. Philokyrou, L. Schueremans, Ö. Cizer, E. Janssens, G. Serré, K. Van Balen, P. Adriano, A. Santos Silva, R. Veiga, J. Mirão, A.E. Candeias, New evidence of early use of artificial pozzolanic material in mortars, Constr. Build. Mater. 40 (2013) 610–620. doi:10.1016/j.jas.2013.03.027.
- [27] P. Maravelaki-Kalaitzaki, A. Bakolas, I. Karatasios, V. Kilikoglou, Hydraulic lime mortars for the restoration of historic masonry in Crete, Cem. Concr. Res. 35 (2005) 1577–1586. doi:10.1016/j.cemconres.2004.09.001.
- [28] C.C. Santiago, Argamassas tradicionais de cal, EDUFBA, 2007. doi:978-85-232-0471-6.
- [29] M. Singh, S. Vinodh Kumar, S.A. Waghmare, P.D. Sabale, Aragonite-vaterite-calcite: Polymorphs of CaCO₃ in 7th century CE lime plasters of Alampur group of temples, India, Constr. Build. Mater. (2016). doi:10.1016/j.conbuildmat.2016.02.191.
- [30] C.C. Santiago, O Restauro de argamassa de cal no Brasil, Rev. Construindo. 4 (2012) 67–79. <http://www.fumec.br/revistas/construindo/article/view/1696>.
- [31] A.L. Damas, M. do R. Veiga, P. Faria, A.S. Silva, Characterisation of old

- azulejos setting mortars: A contribution to the conservation of this type of coatings, *Constr. Build. Mater.* 171 (2018) 128–139. doi:10.1016/j.conbuildmat.2018.03.103.
- [32] J.A. García-Esparza, F. Pardo, L.M. Palmero, A multi-analysis characterization of medieval and vernacular coating mortars in rural Valencia (Spain): An experimental study for a Heritage Action Plan, *J. Cult. Herit.* 31 (2017) 83–96. doi:10.1016/j.culher.2017.10.013.
- [33] H. Böke, S. Akkurt, B. Ipekoğlu, E. Uğurlu, Characteristics of brick used as aggregate in historic brick-lime mortars and plasters, *Cem. Concr. Res.* 36 (2006) 1115–1122. doi:10.1016/j.cemconres.2006.03.011.
- [34] C. Corti, L. Rampazzi, R. Bugini, A. Sansonetti, M. Biraghi, L. Castelletti, I. Nobile, C. Orsenigo, Thermal analysis and archaeological chronology: The ancient mortars of the site of Baradello (Como, Italy), *Thermochim. Acta.* 572 (2013) 71–84. doi:10.1016/j.tca.2013.08.015.
- [35] A. Duran, M.D. Robador, M.C. Jimenez de Haro, V. Ramirez-Valle, Study by thermal analysis of mortars belonging to wall paintings corresponding to some historical buildings of Sevillian art, *J. Therm. Anal. Calorim.* 92 (2008) 353–359. doi:10.1007/s10973-007-8733-0.
- [36] A. Moropoulou, A. Bakolas, K. Bisbikou, Characterization of ancient, byzantine and later historic mortars by thermal and X-ray diffraction techniques, *Thermochim. Acta.* 269–270 (1995) 779–795. doi:10.1016/0040-6031(95)02571-5.
- [37] H. Ro, P. Pera, Thermal and infrared spectroscopic characterization of historical mortars, 320 (1998).
- [38] A. Bakolas, G. Biscontin, A. Moropoulou, E. Zendri, Characterization of the lumps in the mortars of historic masonry, *Thermochim. Acta.* 269–270 (1995) 809–816. doi:10.1016/0040-6031(95)02573-1.
- [39] A. Iordanidis, J. Garcia-Guinea, A. Strati, A. Gkimourtzina, A. Papoulidou, Thermal, mineralogical and spectroscopic study of plasters from three post-Byzantine churches from Kastoria (northern Greece), *J. Therm. Anal. Calorim.* 103 (2011) 577–586. doi:10.1007/s10973-010-1055-7.
- [40] G.M. Ingo, I. Fragalà, G. Bultrini, T. De Caro, C. Riccucci, G. Chiozzini, Thermal and microchemical investigation of Phoenician – Punic mortars used for lining cisterns at Tharros (western Sardinia , Italy), 418 (2004) 53–60. doi:10.1016/j.tca.2003.11.053.
- [41] A. da M. Antunes, A.A. Gomes, A. Menéres, A.P. de Freitas, A. Araújo, A.P. Martins, C.C. Dias, C. de Castro, F. Távora, F. Torres, F.K. Amaral, F. da S. Dias, F. George, J.J. Malato, J.H. Lobo, N.T. Pereira, O. Filgueiras, R. Pimentel, *Arquitectura popular em Portugal, 2ª*, Associação dos Arquitectos Portugueses, 1980.
- [42] M. Lezzerini, S. Legnaioli, G. Lorenzetti, V. Palleschi, M. Tamponi, Characterization of historical mortars from the bell tower of St. Nicholas church (Pisa, Italy), *Constr. Build. Mater.* 69 (2014) 203–212. doi:10.1016/j.conbuildmat.2014.07.051.
- [43] M.R. Veiga, A. Santos Silva, M. Tavares, A.R. Santos, N. Lampreia, Characterization of renders and plasters from a 16th century Portuguese military structure: chronology and durability, *Restor. Build. Monum. an Int. J. = Bauinstandsetz. Und Baudenkmalpfl. Eine Int. Zeitschrift.* 19 (2013) 223–238.
- [44] M.R. Veiga, Air lime mortars: What else do we need to know to apply them in conservation and rehabilitation interventions? A review, *Constr. Build. Mater.*

- 157 (2017) 132–140. doi:10.1016/j.conbuildmat.2017.09.080.
- [45] M.R. Veiga, D.A.F. Santos, Métodos de ensaio de revestimentos de paredes existentes, *Laboratório Nac. Eng. Civ.* (2016) 54.
- [46] A. Magalhães, R. Veiga, Caracterización física y mecánica de los morteros antiguos. Aplicación a la evaluación del estado de conservación, *Mater. Construcción*. 59 (2009) 61–77. doi:10.3989/mc.2009.41907.
- [47] J. Válek, R. Veiga, Characterisation of mechanical properties of historic mortars: testing of irregular samples, *Trans. Built Environ.* 83 (2005) 365–374. <http://cat.inist.fr/?aModele=afficheN&cpsidt=17545867>.

4.2 COMO ESTIMAR A RELAÇÃO LIGANTE:AGREGADO DAS ARGAMASSAS HISTÓRICAS À BASE DA CAL AÉREA PARA RESTAURAÇÃO?

COMO ESTIMAR A RELAÇÃO LIGANTE:AGREGADO DAS ARGAMASSAS HISTÓRICAS À BASE DA CAL AÉREA PARA RESTAURAÇÃO?

Alexandre M. S. Loureiro^{a,b,2}, Simone P. A. Paz^a, Maria do Rosário Veiga^c, Rômulo Simões Angélica^a

^a Laboratório de Caracterização Mineral (LCM), Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, Belém, Pará, Brasil

^b Laboratório de Conservação, Restauração e Reabilitação (LACORE), Instituto de Tecnologia, Universidade Federal do Pará, Belém, Pará, Brasil

^c Departamento de Edifícios, Laboratório Nacional de Engenharia Civil (LNEC), Lisboa, Portugal

RESUMO

A principal informação a ser extraída das argamassas históricas é a relação ligante:agregado, a qual geralmente é obtida por meio da análise química via úmida, que por sua vez exige quantidade de amostra relativamente elevada. Por isso, cada vez mais as técnicas instrumentais e equipamentos de bancada têm se tornado ferramentas imprescindíveis na caracterização de materiais históricos, cujas análises tornaram-se mais práticas, rápidas e precisas, e os métodos de preparação da amostra consomem cada vez menor quantidade de material. Assim, este artigo buscou investigar o quão são válidos os resultados obtidos por alguns dos métodos e técnicas, verificando se é possível estimar, com boa acurácia e precisão, a relação ligante:agregado. Para isto foram selecionadas argamassas históricas de Belém do Pará, Norte do Brasil, e foram empregadas as seguintes técnicas de quantificação: Análise química via úmida, DRX, DSC e FRX. Ao final, constatou-se que com cerca de 3g de amostra foi possível quantificar o teor dos componentes presentes nas argamassas, fornecendo uma das principais informações necessárias para a produção de uma argamassas de restauro: a relação ligante:agregado.

Palavras-chave: Argamassas Históricas; Relação Ligante:Aggregado; Argamassas Brasileiras; Argamassas Antigas; DSC; DRX; Análise química Via Úmida; Método de Rietveld.

² E-mail: alexandre_loureiro1@hotmail.com

Endereço postal: Universidade Federal do Pará, Laboratório de Caracterização Mineral, Av. Augusto Corrêa, 1, Guamá, Belém - PA, Brasil, CEP 66075-110.

1. INTRODUÇÃO

Alvenarias históricas necessitam recorrentemente de intervenções restaurativas, sendo o revestimento a parte mais solicitada por ser a área de maior exposição às ações intempéricas e aos impactos mecânicos. O revestimento é o escudo da alvenaria, sendo a argamassa o tipo mais utilizado pelo construtor, devido a sua praticidade de formulação, preparo, aplicação, e também, pelo seu baixo custo.

Em épocas passadas, as argamassas eram bastante heterogêneas na distribuição de tamanho das partículas e na composição química e mineralógica; assim como, no grau de mistura e nas proporções dos componentes. Isso produziu edificações e/ou ambientes como “peças” únicas e não uma série ou lote de “peças” iguais, como temos hoje. Por isso, estas relíquias merecem uma investigação minuciosa de suas características composicionais e propriedades quando necessitam de restauro [49].

O principal ligante usado até o final do século XIX foi a cal aérea, destronada pelo surgimento do cimento Portland; esse conferiu às argamassas uma elevada resistência mecânica, baixa permeabilidade e menor tempo de cura. Entretanto, quando aplicado a sistemas construtivos históricos, ocasiona o surgimento de manchas de umidade, eflorescências salinas, destacamentos e fissurações. O registro desses efeitos causados pelo uso do cimento Portland avigora a sua dispensa quando se pensa em restauração [6,7]. Por isso pesquisas por materiais de substituição mais compatíveis e fieis aos originais são cada vez mais numerosas e recorrentes por todo o mundo. Junto a isso, discute-se também o melhor uso das técnicas e métodos analíticos para estimar de forma mais precisa e exata a composição da “peça” original.

As diferentes técnicas e métodos de caracterização são usadas para se determinar quais componentes foram usados no material original e também obter dados sobre o seu estado de conservação. A partir disso, adota-se estratégias para o restauro e conservação dos bens históricos, evitando ou minimizando incompatibilidades entre o novo e o preexistente. Usando técnicas e métodos modernos, tais como: Espectrometria de Fluorescência de Raios-X (FRX), Difractometria de Raios-X (DRX), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Microscopia Eletrônica de Varredura e Microanálise química (MEV-EDS), a

composição química e mineralógica pode ser utilizada para deduzir suas principais características e propriedades, mesmo sem a realização de ensaios físicos e mecânicos; os quais são inviáveis quando apenas pequenos fragmentos irregulares estão disponíveis para a caracterização [1].

A relação ligante:agregado usada na formulação das argamassas históricas é a principal informação a ser determinada e é geralmente obtida por meio da análise química via úmida [14]. O ensaio baseia-se na dissolução ácida do ligante “Ca(OH)₂” e considera-se que o agregado permanece intacto. Então, o resultado é dado através de um balanço de massas simples em que se considera: (1) que todo o ligante “Ca(OH)₂” em contato com CO₂ do ar atmosférico se transformou em CaCO₃, segundo a Eq. 1; (2) que todo o CaCO₃ é dissolvido pela solução de HCl (Eq. 2) e (3) que o componente não dissolvido é o agregado, segundo a Eq. 3.



$$\text{Massa “Argamassa”} = 0.74 \text{ Massa “CaCO}_3\text{”} + \text{Mass “Agregado”} \quad (\text{Eq.3})$$

No geral, esse método requer uma quantidade de argamassa relativamente elevada, o que pode esbarrar com o princípio de extração mínima de amostra, em que, prioriza-se não danificar ou ocasionar patologias às estruturas originais, e busca-se conservar a autenticidade da edificação [5].

Vale ressaltar que, a análise química via úmida, descrita anteriormente, quando usada isoladamente não fornece informações completas sobre a argamassa e nem de seu estado de conservação, podendo ainda gerar dúvidas a respeito, se o agregado é parcialmente dissolvido pelo ácido [14]. Dessa maneira, para um entendimento mais detalhado sobre o material histórico a ser restaurado, faz-se necessário a integração de técnicas e métodos analíticos, por exemplo, integrar análise química total, análise mineralógica e análise textural. Além disso, é importante consultar informações históricas que auxiliem na determinação da composição, tais como: a data de construção e o estilo arquitetônico [50].

Com a evolução das técnicas instrumentais e o surgimento de equipamentos de bancada, as análises tornaram-se mais práticas, rápidas e precisas, e os métodos de preparação da amostra consomem menos quantidades quando

comparadas àquelas previstas pela análise química via úmida, discutida anteriormente.

Nesse contexto, pergunta-se: *Como estimar a relação ligante:agregado de argamassas históricas de cal aérea visando restauro?* Sabendo que, além do já conhecido e bem discutido aqui método de análise química via úmida (ataque ácido), já é utilizado o método de integração de técnicas. São exemplos de técnicas instrumentais já utilizadas para este fim: DSC, DRX, FRX, LA-ICP-MS e SEM [6-23].

Assim, buscou-se neste trabalho investigar o quão são válidos os resultados obtidos por alguns dos métodos e técnicas listados anteriormente, verificando se é possível estimar, com boa acurácia e precisão, a relação ligante:agregado. Além disso, buscou-se responder quão compatíveis são os resultados obtidos por cada técnica utilizada, e se é necessário a integração de várias técnicas para melhor caracterização do material.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Descrição das amostras

Para atender a proposta principal do trabalho, que era comparar técnicas e métodos diferentes para determinar a relação ligante:agregado, e discutir as vantagens e desvantagens de cada uma, foram selecionadas duas amostras de argamassas de cal área que compõem as edificações históricas de Belém do Pará - Brasil, dos séculos: XVIII - Arquivo Público do Estado do Pará, e XIX - Casa Quintino, como melhor descritas na Fig. 1.

a)

ARQUIVO PÚBLICO DO ESTADO DO PARÁ



- Estilo do edifício: Neoclássico
- Período: XVIII
- Uso: Originalmente abrigou o Banco Comercial do Pará. Desde o final do século XIX abriga a Biblioteca e Arquivo Público do Estado.
- Sistema construtivo: Alvenarias mistas de blocos de pedra e tijolos.
- Amostra: Argamassa de coloração bege, composta de cal aérea e agregado quartzoso, com elevada quantidade de nódulos brancos e grandes fragmentos de conchas.

b)

CASA QUINTINO



- Estilo do edifício: Eclético
- Período: Final do século XIX
- Uso: Originalmente residencial. Desde 2017 abriga um centro oncológico.
- Sistema construtivo: Alvenarias em tijolos de três furos.
- Amostra: Argamassa de coloração bege, composta de cal aérea e agregado quartzoso, com baixa quantidade de nódulos brancos e pequenos fragmentos de conchas.

Fig. 1. Descrição das amostras de argamassas dos séculos XVIII (a) e XIX (b).

2.2. Técnicas de caracterização

2.2.1. Análise química via úmida (dissolução ácida)

Neste ensaio, segundo as recomendações de trabalhos similares [14,63,64], foi realizado o ataque ácido das amostras por meio de uma solução de ácido clorídrico e água destilada na proporção 1:4. Ao final, restou apenas a fração insolúvel, sendo possível determinar a relação ligante:agregado (fração solúvel:fração insolúvel) por gravimetria. Utilizou-se ~20g de amostra, sendo ~10g para cada replicata.

2.2.2. Difratomia de raios-X (DRX) - Rietveld

Para a análise mineralógica, ~3g de amostra foi pulverizado em gral de ágata e, em seguida, fez-se a medida por DRX. Posteriormente, inseriu-se 20% de um padrão interno (fluorita) sobre a massa total para estimar alguma contribuição de fase amorfa, e novamente fez-se a medida por DRX.

As amostras foram analisadas em difratômetro modelo EMPYREAN, da PANalytical, com goniômetro θ/θ , tubo de raios X cerâmico e anodo de Co ($K\alpha_1 = 1.789 \text{ \AA}$), com foco fino (2200 W/60 kV), e filtro $K\beta$ de níquel. A quantificação de fases foi determinada pelo método de Rietveld por meio do software X'Pert HighScore Plus da PANalytical.

2.2.3. Difratomia de raios-X (DRX) combinado com Espectrometria de Fluorescência de Raios-X (FRX): Cálculo racional para quantificação mineralógica.

Para estimar a composição mineralógica, óxidos totais identificados por FRX (Al_2O_3 , SiO_2 e CaO) foram convertidos nos minerais identificados por DRX, fazendo considerações lógicas de partição dos elementos.

Onde,

$$\% \text{CaCO}_3(\text{óxido total}) = 0.5604 (\% \text{ calcita}) \quad (\text{Eq. 4})$$

$$\% \text{Al}_2\text{O}_3(\text{óxido total}) = 0.395 (\% \text{ caulinita}) \quad (\text{Eq. 5})$$

$$\% \text{SiO}_2(\text{caulinita}) = 0.4656 (\% \text{ caulinita}) \quad (\text{Eq. 6})$$

$$\% \text{SiO}_2(\text{residual}) = \% \text{SiO}_2(\text{óxido total}) - \% \text{SiO}_2(\text{caulinita}) \quad (\text{Eq. 7})$$

$$\% \text{PF}_{(\text{caulinita})} = 0.1395 (\% \text{ caulinita}) \quad (\text{Eq. 8})$$

$$\% \text{PF}_{(\text{calcita})} = 0.4396 (\% \text{ calcita}) \quad (\text{Eq. 9})$$

$$\% \text{PF}_{(\text{teórica})} = \% \text{PF}_{(\text{caulinita})} + \% \text{PF}_{(\text{calcita})} \quad (\text{Eq. 10})$$

$$\% \text{PF}_{(\text{residual})} = \% \text{PF}_{(\text{experimental})} - \% \text{PF}_{(\text{teórica})} \quad (\text{Eq. 11})$$

Como a análise de FRX é destrutiva, foi necessário realizar a medida de DRX antes, de modo que o mesmo material utilizado para identificação de fases fosse utilizado para a determinação da composição química. A preparação das amostras para o FRX se deu por meio de pastilhas fundidas contendo 1g de amostra (< 200 μm) para 6g de tetraborato de lítio (fundente). A perda ao fogo foi determinada por diferença de massa após calcinação de 1g de amostra a 1000^o C por cerca de 2h (previamente seca a 105^o C).

As análises de DRX seguiram as especificações citadas no item 2.2.2 e as análises de FRX foram realizadas em um Espectrômetro de Fluorescência de Raios-X, modelo Axios Minerals, da PANalytical, com tubo de Raios-X cerâmico ânodo de ródio, e potência de 2.4kW. A aquisição dos dados foi feita com o software SuperQ Manager, e o tratamento dos mesmos com o software Ominian, da PANalytical.

2.2.4. Calorimetria Explanatória Diferencial (DSC) combinada com DRX (Identificação de fases)

Para esta análise, primeiramente foram identificadas as fases minerais por DRX, seguindo as especificações citadas no item 2.2.2. Em seguida, ~30 mg das amostras foram submetidas a análise de DSC por meio do equipamento modelo NETZSCH STA 449F3 Júpiter, com analisador térmico simultâneo da NETStanton

Redcroft Ltda, forno cilíndrico vertical de platina, faixa de temperatura de 25°C até 1000°C, sob fluxo de nitrogênio 50mL/min, razão de aquecimento de 5°C/min e cadinho de platina como referência. O tempo de medição total foi de 3h e 15min.

A interpretação dos resultados foi realizada por meio do software Proteus, da NETZSCH. O Fator de calibração foi determinado utilizando as seguintes substâncias com os respectivos pontos de ebulição: In (156.6 °C), Sn (231.9 °C), Bi (271.4 °C), Zn (419.6 °C), Al (660.6 °C) e Au (1064.4 °C).

Determinou-se o percentual de calcita utilizando como padrão um fragmento de concha encontrado em uma das argamassas, pois sabe-se que foram usadas conchas de sambaquis como matéria prima para obtenção da cal.

A metodologia aplicada baseou-se no trabalho desenvolvido por Paz et al. (2017). Nessa metodologia, o calor de reação de descarbonatação medido por DSC ~750°C pode ser usado para a quantificação da fase, uma vez que, a relação entre a área do pico e a entalpia pode ser determinada usando um fator de calibração dependente da temperatura. Deste modo, a área do pico A depende da massa da amostra $m(g)$, da entalpia da reação $\Delta H (J g^{-1})$ e de uma constante empírica K (sensibilidade do sensor) (Eq. 12).

$$\Delta H = \pm \frac{A}{mK} = \frac{1}{mK} \int_{t_{inicial}}^{t_{final}} [\text{fluxo de calor (t)} - \text{linha de base interpolada (t)}] dt \quad (\text{Eq. 12})$$

De posse destas informações, determinou-se o percentual de calcita nas amostras por meio da razão entre o valor de ΔH de descarbonatação do CaCO_3 e o valor de ΔH de descarbonatação do CaCO_3 padrão (concha) e posteriormente multiplicado por 100 (Eq. 13).

$$\% \text{ Calcita}_{(amostra)} = \frac{\Delta H (\text{descarbonatação do } \text{CaCO}_3 \text{ da amostra})}{\Delta H (\text{descarbonatação do } \text{CaCO}_3 \text{ padrão})} \cdot 100 \quad (\text{Eq. 13})$$

A partir do percentual de calcita, determinou-se o teor de agregado presente nas amostras (caulinita e quartzo) segundo a Eq. 5 e, assim, foi possível determinar a relação ligante:agregado das argamassas.

$$\% \text{ Agregado}_{(\text{caulinita} + \text{quartzo})} = 100 - \% \text{ CaCO}_3 \quad (\text{Eq. 5})$$

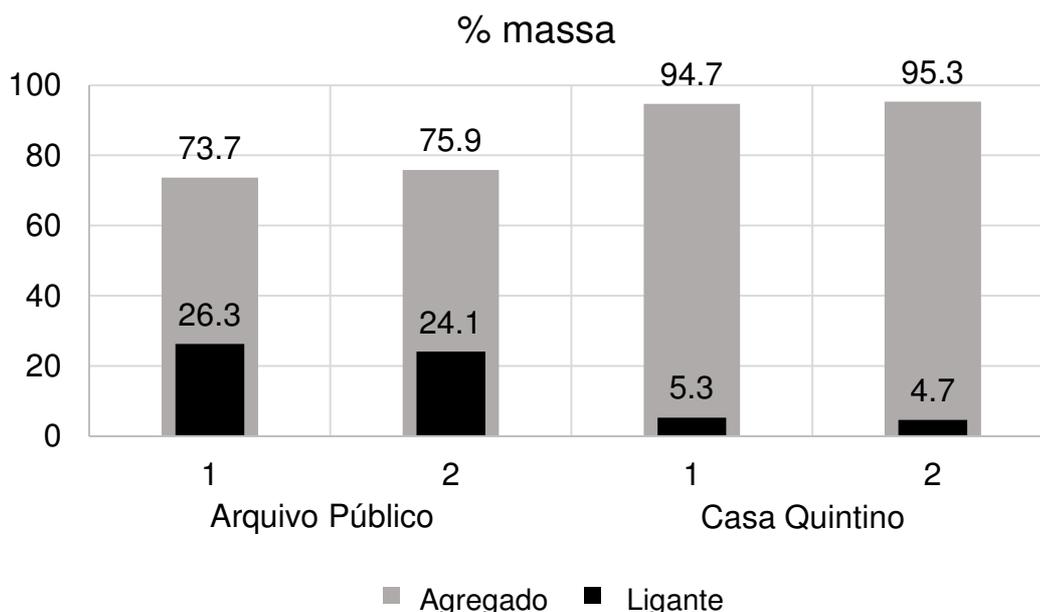
2.2.5. Determinação da relação ligante:agregado em volume

Os percentuais em massa do ligante e agregado encontrados por meio das técnicas analíticas, foram convertidos em relação ligante:agregado em volume, considerando a massa unitária do agregado igual a 1.35 g/cm³ e a massa unitária do hidróxido de cálcio de 0.46 g/cm³, valores definidos pela caracterização do material no primeiro artigo da tese.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. Análise química via úmida (dissolução ácida)

Conforme pode ser visto na Fig. 2, usando a técnica de dissolução ácida, todas as argamassas apresentaram menor teor de ligante em relação ao agregado. A relação ligante:agregado variou de 1:1.4 a 1:8.8, Arquivo Público e Casa Quintino, respectivamente.



| Amostra | Medida | Ligante (% massa) | Agregado (% massa) | Relação Ligante : Agregado (volume) |
|-----------------|--------|-------------------|--------------------|-------------------------------------|
| Arquivo Público | Média | 25.2 | 74.8 | 1 : 1.4 |
| | SD | ± 1.1 | ± 1.1 | |
| Casa Quintino | Média | 5.0 | 95.0 | 1 : 8.8 |
| | SD | ± 0.3 | ± 0.3 | |

Fig. 2. Relação Ligante/Agregado estimado por análise química via úmida.

Ressalta-se que, com esta técnica, não foi possível identificar produtos de degradação, apontar se havia sais solúveis ou determinar de forma precisa quais tipos de agregado estavam presentes, por exemplo, o teor de quartzo e caulinita do agregado. Por outro lado, após o ataque ácido, é possível realizar ensaios para determinação da distribuição do tamanho de partícula do agregado, o que é de grande valia para a boa reconstituição do material histórico.

3.2. Difratomia de raios-X – Método Rietveld

Os difratogramas revelaram três fases minerais: calcita, caulinita e quartzo. A calcita mostra que a cal aérea foi o único ligante usado na mistura, por outro lado, o quartzo e a caulinita mostram que foi usado um agregado arenoso com pequeno teor de argila, características típicas de argamassas históricas de Belém do Pará [24].

Por DRX-Rietveld teve-se que o teor de agregado é superior ao teor de ligante, sendo as argamassas com maior relação ligante:agregado aquelas pertencentes ao Arquivo Público, o que está em consonância com os resultados obtidos por meio da análise química via úmida. Assim, a relação ligante:agregado foi 1:1.5 e 1:10.3, Arquivo Público e Casa Quintino, respectivamente (Fig. 3).

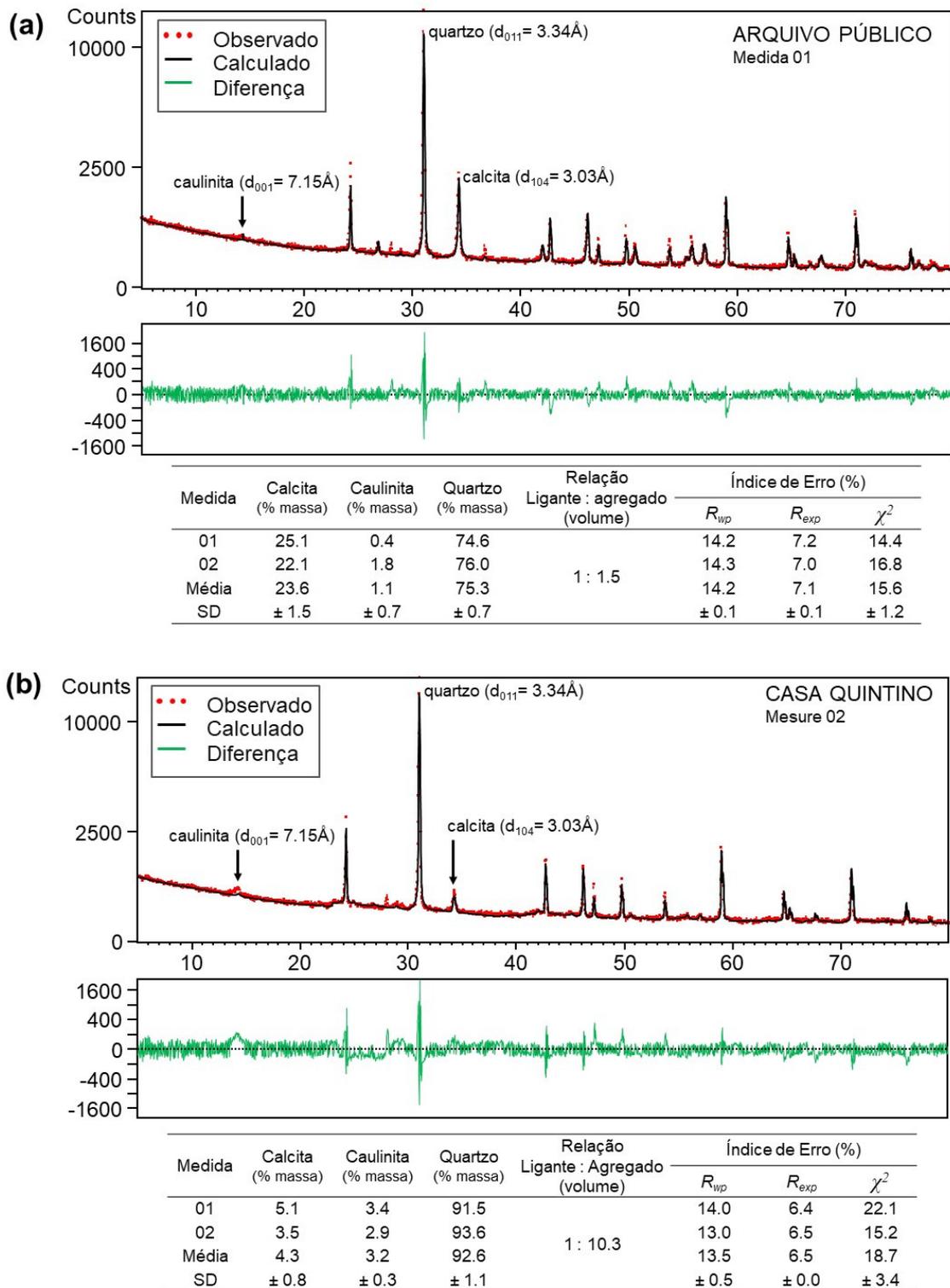


Fig. 3. Difratoograma das argamassas históricas e quantidade de cada mineral identificado: (a) Arquivo Público e (b) Casa Quintino.

A inserção do padrão interno tornou possível definir o teor de fase amorfa e, ainda, mostrou que os resultados não divergiram do que foi constatado na análise de DRX sem padrão interno, o que significa que os resultados foram iguais

estatisticamente. Assim, a quantificação apontou relação ligante:agregado igual a 1:1.7 e 1:12, Arquivo Público e Casa Quintino, respectivamente. Destaca-se que a inserção do padrão interno melhorou os valores dos índices de erro R_{wp} , R_{exp} e χ^2 , isto é, houve uma melhora no refinamento Rietveld, o que indica mais acurácia no resultado (Fig. 4).

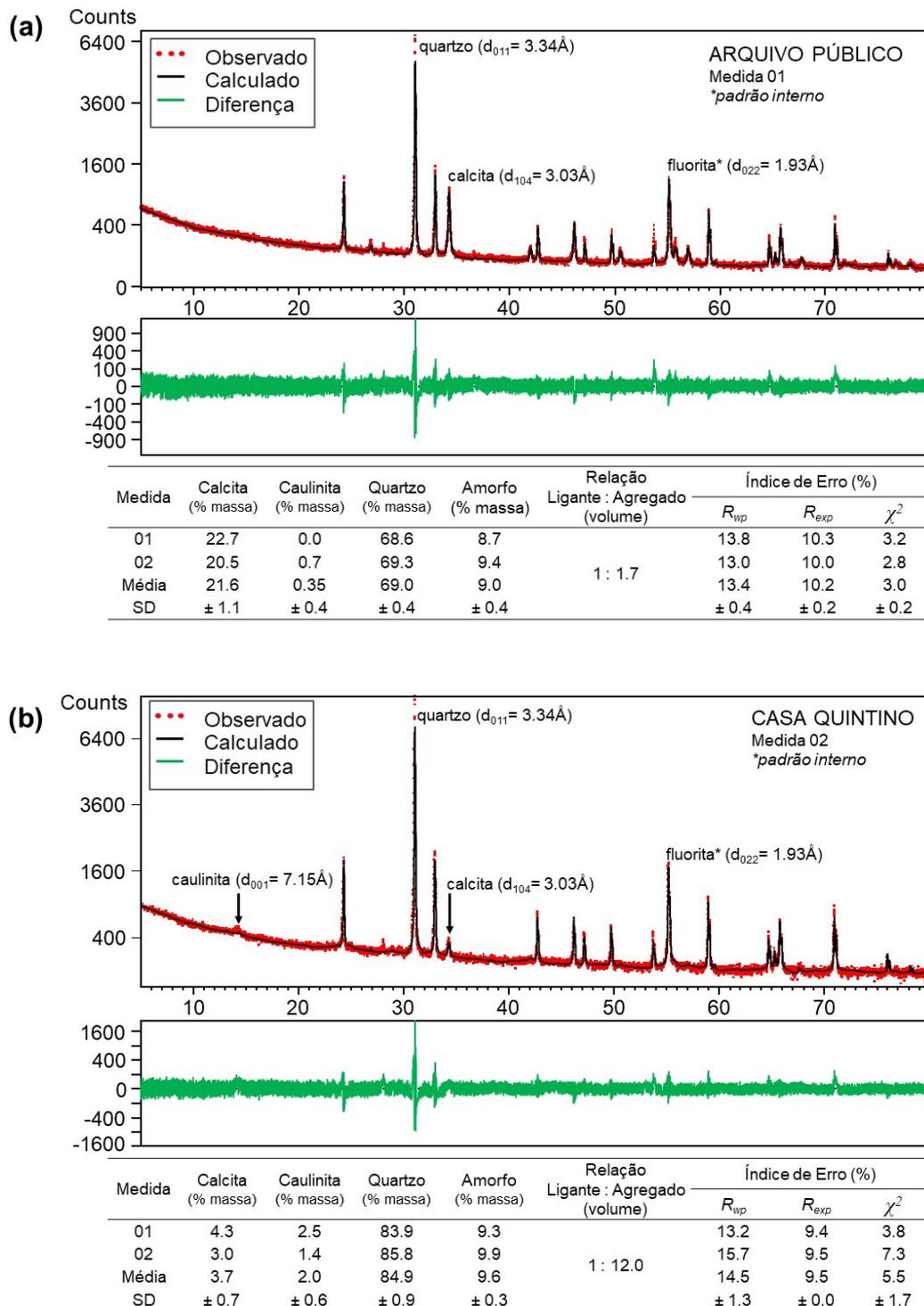


Fig. 4. Difratoograma das argamassas históricas com padrão interno e quantidade de cada mineral identificado: (a) Arquivo Público e (b) Casa Quintino.

A partir dos difratogramas com e sem padrão interno, notou-se que o gráfico calculado possui menor intensidade em relação ao observado, o que tem influência direta na quantificação. Isto pode ocorrer devido a defeitos na estrutura cristalina dos minerais, o que alarga e diminui a intensidade dos picos. Esta diferença acaba por subestimar os teores dos minerais que estão sendo quantificados [65].

Os valores de χ^2 podem ser considerados satisfatórios, com destaque para a quantificação via DRX com padrão interno, onde $\chi^2 < 5$ nas argamassas do Arquivo Público e $\chi^2 \sim 5$ nas argamassas da Casa Quintino. Os valores de R_{wp} e R_{exp} foram igualmente satisfatórios.

3.3. Difractometria de raios-X (DRX) combinado com Espectrometria de Fluorescência de Raios-X (FRX): Cálculo racional para quantificação mineralógica

A Fig. 5 mostra os principais elementos químicos (representação em óxidos totais) quantificados por FRX, os quais foram usados para a quantificação mineralógica pelo cálculo racional. O resultado indicou que os maiores teores de CaO estavam nas argamassas do Arquivo Público, enquanto os maiores teores de Al_2O_3 e SiO_2 estavam nas argamassas da Casa Quintino.

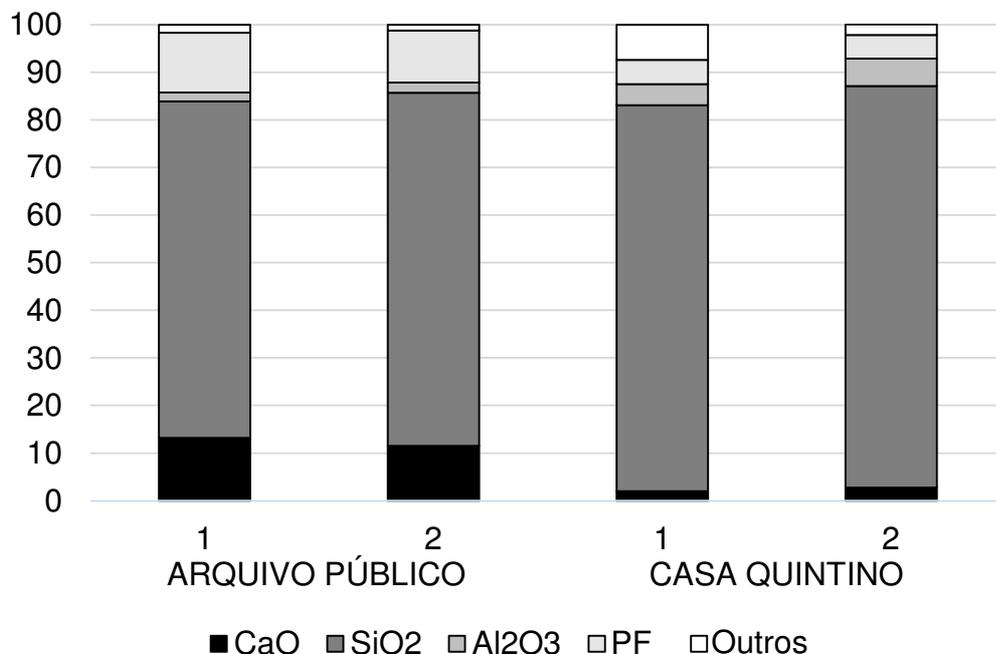
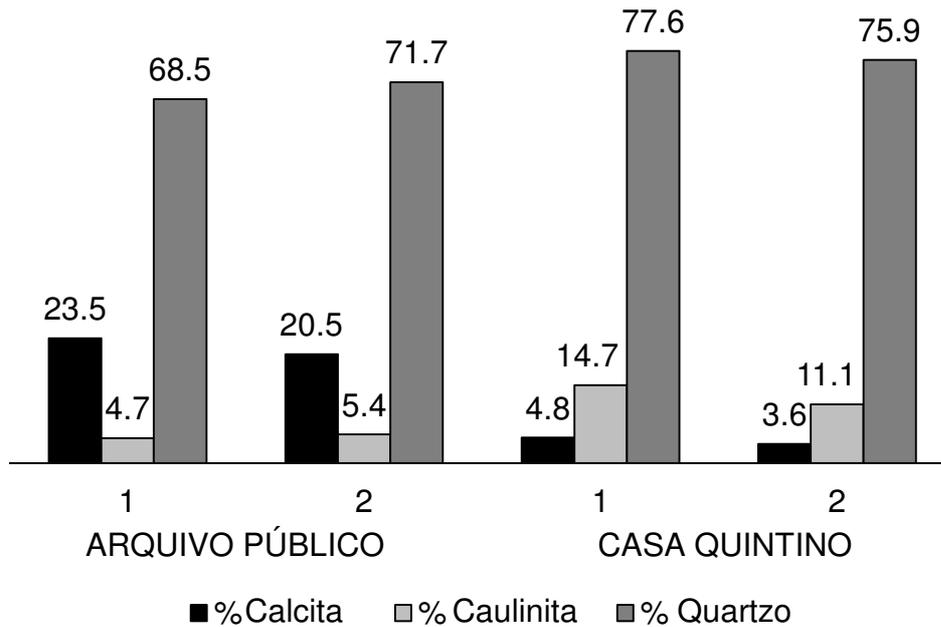


Fig. 5. Percentual dos elementos maiores e menores presentes nas amostras de argamassas históricas.

O cálculo racional mostrou a mesma tendência constatada pelos métodos e técnicas analíticas descritos anteriormente: predomínio de agregado em todas as amostras e maior relação ligante:agregado nas argamassas do Arquivo Público. Assim, a quantificação apontou relação ligante:agregado igual a 1:1.6 e 1:9.9, Arquivo Público e Casa Quintino, respectivamente (Figure 6).



| Amostra | Medida | Calcita (% massa) | Caulinita (% massa) | Quartzo (% massa) | Relação Ligante : Agregado (volume) |
|-----------------|--------|-------------------|---------------------|-------------------|-------------------------------------|
| Arquivo Público | Média | 22.0 | 5.0 | 70.1 | 1 : 1.6 |
| | SD | ± 1.5 | ± 0.4 | ± 1.6 | |
| Casa Quintino | Média | 4.2 | 12.9 | 76.7 | 1 : 9.9 |
| | SD | ± 0.6 | ± 1.8 | ± 0.8 | |

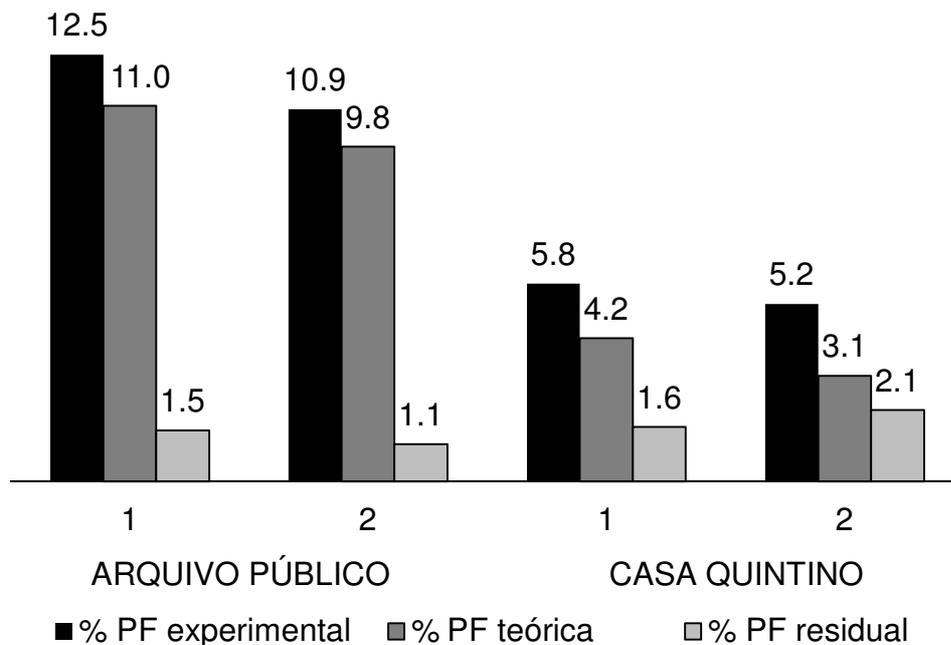
Fig. 6. Percentual de ligante e agregado identificado por meio do cálculo racional.

Levou-se em consideração no método de cálculo racional, que todo Al_2O_3 quantificado por FRX pertencia a caulinita, por isso, a possível presença de outro(s) mineral(is) com alumínio, desconsiderado(s) nessa estimativa, tenha superestimado a quantificação deste mineral, mas pela comparação entre os resultados nada tão significativo. A hipótese mais provável para a presença de uma outra fase contendo alumínio é atribuída a metacaulinita ($Si_2Al_2O_7$), pois este material amorfo podia estar

inserido nas argamassas históricas de Belém do Pará, conforme foi visto no primeiro artigo da tese.

No geral, o teor de caulinita determinado pelo cálculo racional foi superior aquele encontrado pelo método de Rietveld, o que pode ser atribuído à três fatores: 1) teor de caulinita subestimado pela quantificação Rietveld, como visto no item 3.2; 2) maior limite de detecção da FRX e; 3) teor de caulinita superestimado no cálculo racional devido a presença de metacaulinita.

Ressalta-se que foi constatado uma pequena diferença entre a perda ao fogo teórica e a perda ao fogo experimental, conforme pode ser visto na Fig. 7. Isso pode estar relacionado ao elevado limite de detecção do FRX e pela possível presença de matéria orgânica, que por vezes podia estar na matriz das argamassas históricas.



| Amostra | Medida | % PF experimental | % PF teórica | % PF residual |
|-----------------|--------|-------------------|--------------|---------------|
| Arquivo Público | Média | 11.7 | 10.4 | 1.3 |
| | SD | ± 0.8 | ± 0.6 | ± 0.2 |
| Casa Quintino | Média | 5.5 | 3.7 | 1.9 |
| | SD | ± 0.3 | ± 0.5 | ± 0.2 |

Fig. 7. Diferença entre perda ao fogo experimental e teórica.

Notou-se que o teor de ligante determinado pelo cálculo racional, combinando DRX e FRX, se manteve coerente com aquele determinado pelos outros métodos e

técnicas analíticas, o que tornou a relação ligante:agregado satisfatória, isto é, foi possível extrair a principal informação buscada neste trabalho.

3.4. Calorimetria Explanatória Diferencial (DSC) combinada com DRX (Identificação de fases)

Na Fig. 8, tem-se a temperatura e a entalpia de descarbonatação do carbonato de cálcio padrão (concha), 736.7 °C e - 1322 J/g, respectivamente. Isto indica que este padrão está em conformidade com o que se encontra em argamassas históricas de cal aérea, pois nestas considera-se as reações endotérmicas acima de 500° C pertencentes à calcita, que nada mais é do que a cal carbonatada [9,10,39,66–68].

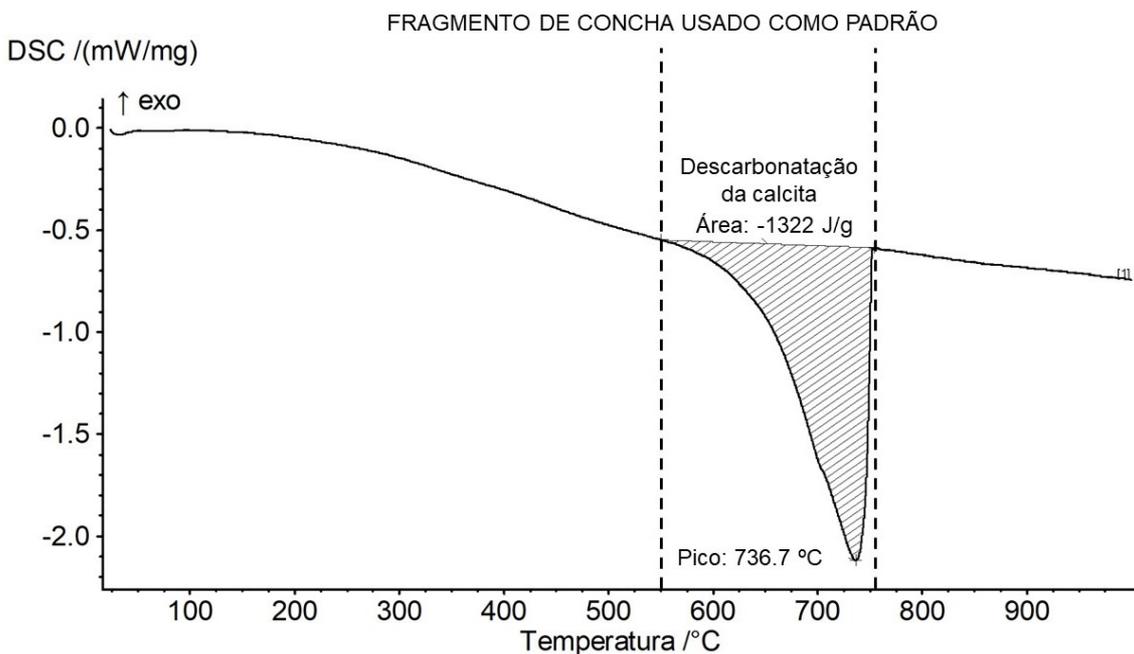
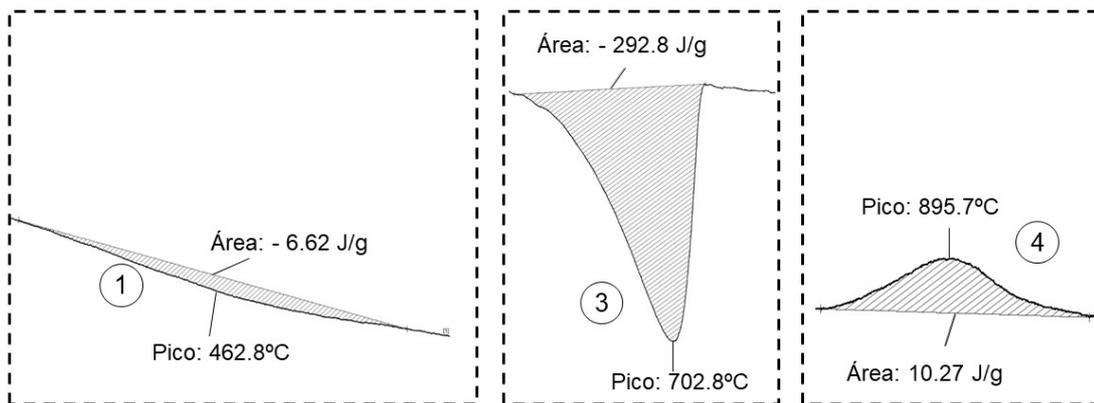
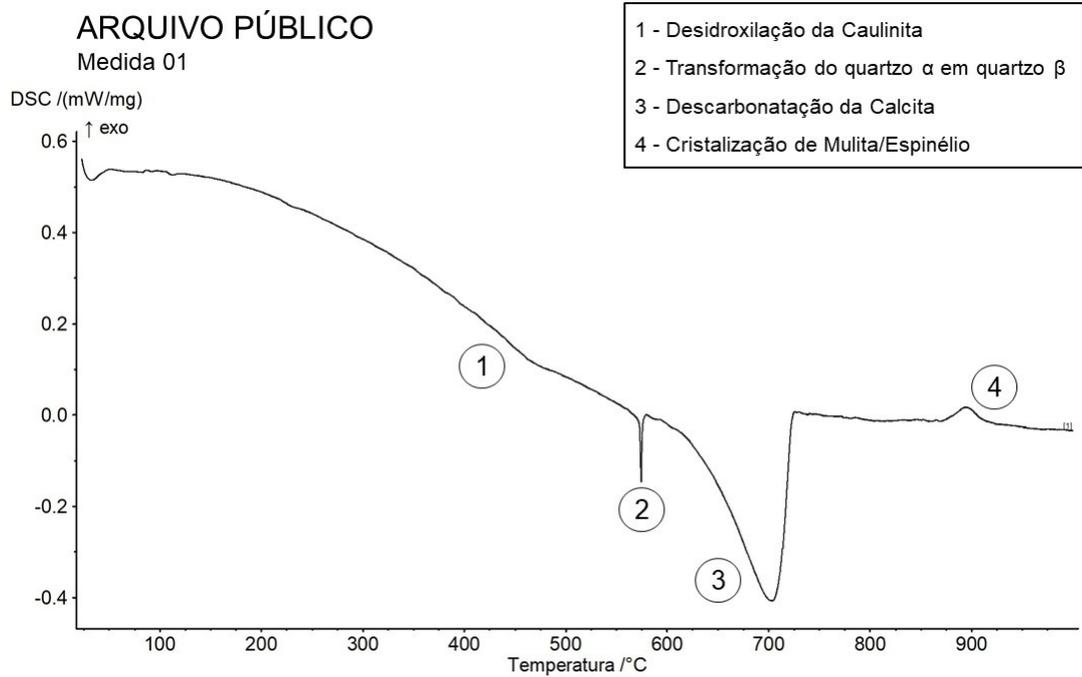


Fig. 8. Termograma do fragmento de concha usado como padrão para o cálculo da quantidade de ligante.

As Fig. 9 e 10 mostra os principais eventos ocorridos nas amostras durante a análise de DSC: 1) desidroxilação da caulinita, 2) transformação do quartzo alfa em quartzo beta, 3) descarbonatação da calcita, e 4) cristalização de mulita/espinélio. Destaca-se ainda nessa figura, a região térmica de descarbonatação e a área formada por essa reação endotérmica, área que é usada para a quantificação de calcita. Assim, estimou-se relação ligante:agregado igual a 1:1.6 e 1:41.6, Arquivo Público e Casa Quintino, respectivamente.



| Medida | Calcita (% massa) | Quartzo e Caulinita (% massa) | Relação Ligante : Agregado (volume) |
|--------|----------------------|----------------------------------|--|
| Média | 22.1 | 77.9 | 1 : 1.6 |
| SD | ± 0.1 | ± 0.1 | |

Fig. 9. Termograma da argamassa histórica do Arquivo Público.

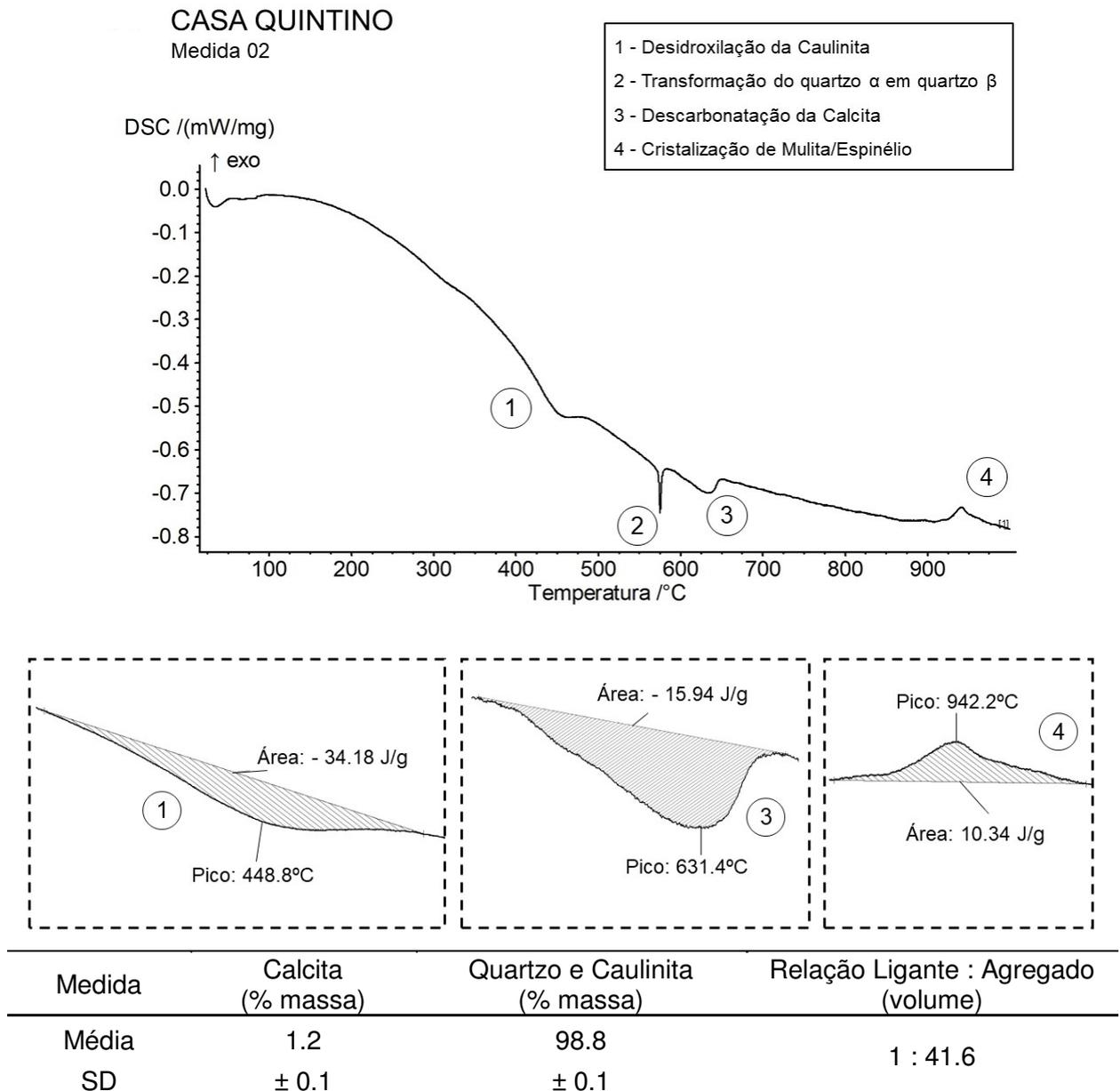


Fig. 10. Termograma da argamassa histórica da Casa Quintino.

Observa-se diferenças entre as temperaturas de descarbonatação entre as amostras. Isto ocorre por dois fatores: a) estrutura microcristalina com cristais de menor tamanho se comparada ao material natural (carbonato de cálcio padrão) e b) estado defeituoso da estrutura cristalina [11,12,37].

Embora o valor obtido para a calcita contida na amostra da Casa Quintino, usando DSC, tenha sido subestimado quando comparado com os resultados das outras técnicas, a tendência da relação ligante:agregado revelada por todas elas (análise em duplicata) foi igual: a argamassa do Arquivo Público tem pelo menos 3x mais de ligante que a argamassa da Casa Quintino.

Observou-se um evento endotérmico $\sim 450^\circ\text{C}$, nas duas amostras, o qual está relacionado a desidroxilação da caulinita, área menor na amostra do Arquivo Público. Também um evento exotérmico $\sim 900^\circ\text{C}$, atribuído a formação de mulita/espínélio a partir de metacaulinita, áreas semelhantes nas duas amostras, o que sinaliza possível presença de metacaulinita na amostra do Arquivo Público.

3.5. Comparação de métodos e técnicas

Destaca-se as seguintes observações e constatações gerais e específicas:

- 1) Predominância de agregado nas amostras estudadas;
- 2) Quantidade de ligante maior nas amostras do Arquivo Público;
- 3) Não houve discrepância significativa na relação ligante:agregado estimada pelas diferentes técnicas, a exceção da análise integrada DRX + DSC da argamassa da Casa Quintino, conforme pode ser visto na Fig. 11;
- 4) Na análise química via úmida considera-se como ligante tudo o que é dissolvido pelo ácido, o que pode envolver outros componentes solúveis diferentes da calcita e agregados carbonáticos; provavelmente por isso esta técnica possui a maior relação ligante:agregado. Tal análise demanda uma massa que por vezes pode ser inviável a depender do projeto de restauro. Uma outra observação acerca do uso dessa técnica - essa um pouco mais geral - envolve a segurança no ambiente de trabalho. O uso de ácido forte e concentrado torna o ambiente insalubre e perigoso. Trata-se de um reagente altamente controlado por órgãos de segurança pública (no Brasil é controlado pelo Exército), sendo necessária uma autorização específica para obtenção do produto. Por outro lado, este foi o único ensaio que permitiria a determinação do tamanho de partícula do agregado, pois não é necessário que a amostra seja pulverizada previamente;
- 5) Na análise por DRX, a inserção de padrão interno aumenta a acurácia do resultado; entretanto, para as amostras estudadas, não houve uma diferença significativa entre os resultados com e sem padrão interno;

- 6) A importância do padrão interno se dá pela possibilidade de detectar fase amorfa, por outro lado, uma vez inserido o padrão, não há a possibilidade de retirá-lo, o que inviabiliza a reutilização da argamassa para outras técnicas analíticas;
- 7) O cálculo racional apresentou concordância na relação ligante:agregado obtido pelas outras técnicas, porém apontou predomínio de caulinita sobre calcita na argamassa da Casa Quintino, o que indicou um teor de caulinita superestimado. Isso pode colocar em dúvida a quantificação dos minerais isoladamente, porém, houve uma boa acurácia na determinação da relação ligante:agregado, informação principal a ser determinada neste trabalho;
- 8) A análise por DSC permitiu validar a hipótese da presença de metacaulinita, diferentemente do DRX, o qual apenas assinalou a presença de fase amorfa. Por outro lado, quantitativamente, os resultados mostraram uma diferença significativa no valor de calcita na argamassa da Casa Quintino; ainda, apresentou compatibilidade com as outras técnicas na quantificação de calcita na argamassa do Arquivo Público. Isto pode ser um indício de que a quantificação se torna inviável no caso de argamassas de traço fraco, ou seja, argamassa com baixo teor de ligante;
- 9) Com base na relação ligante:agregado obtida por cada uma das técnicas, é possível afirmar que o Arquivo Público possui argamassa forte, pois a elevada quantidade de ligante garante melhor ligação entre os componentes e maior resistência mecânica, ao contrário do que ocorre com a argamassa da Casa Quintino. Além disso, por analogia com outras argamassas da mesma localidade e do mesmo período, é possível deduzir que a argamassa do Arquivo Público possui maior coeficiente de capilaridade e é mais deformável em relação as argamassas da Casa Quintino.

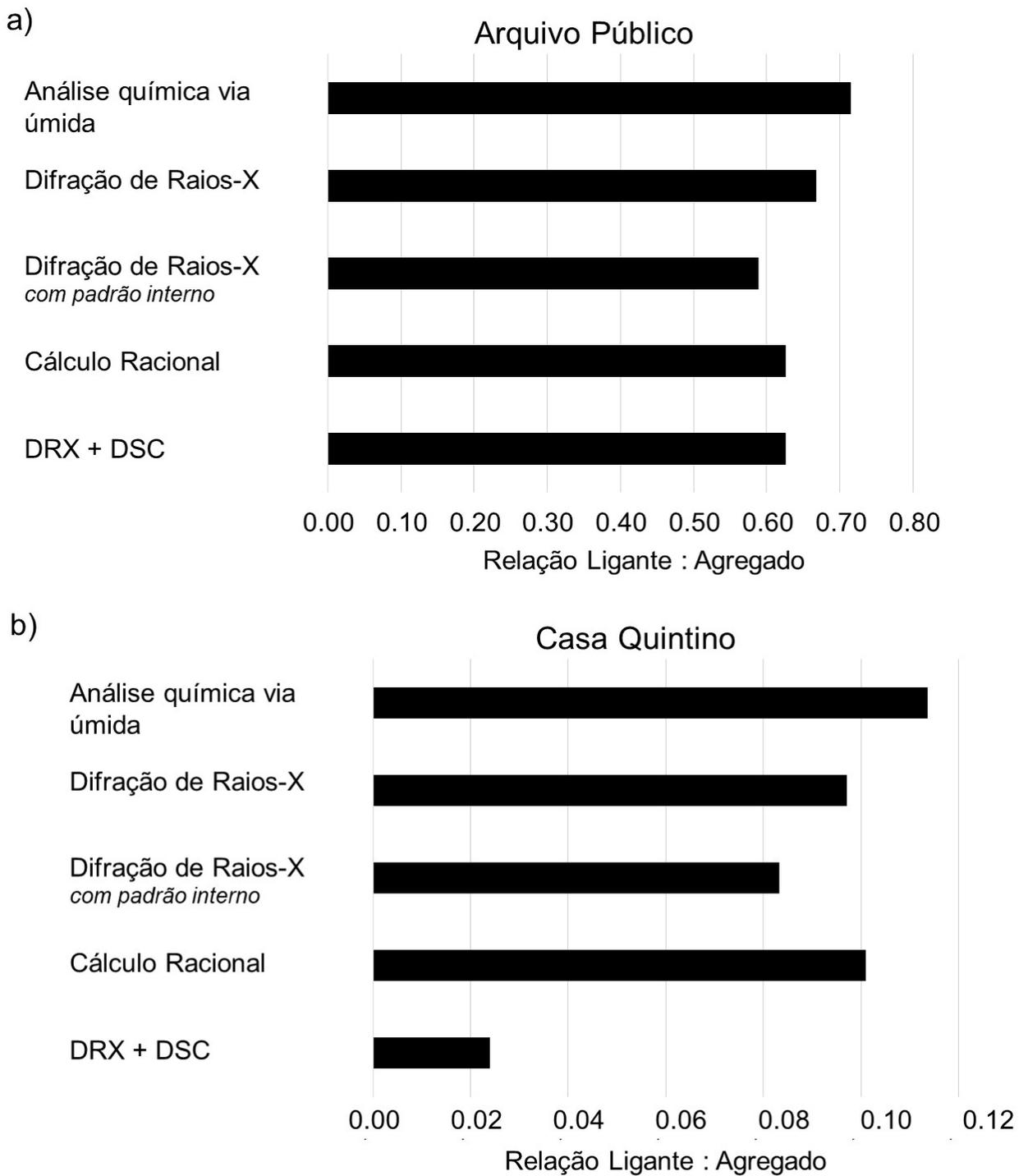


Fig. 11. Relação Ligante: Agregado identificada por todos os métodos e técnicas analíticas usados: a) Arquivo Público e b) Casa Quintino.

5. CONCLUSÕES

A pesquisa mostrou que tanto via a tradicional análise química via úmida, quanto pelas outras técnicas analíticas propostas, a saber: DRX-Rietveld, DRX+FRX, DRX+DSC, as estimativas da relação ligante:agregado foram estatisticamente iguais, à exceção da quantificação por DSC de calcita na argamassa da Casa Quintino. Porém, utiliza-se mais que o dobro de massa na análise química via úmida quando comparada as outras técnicas.

É possível que um técnico experiente, somado a informações históricas complementares, deduza quais componentes estejam presentes em uma certa argamassa histórica sem que haja uma identificação de fases. Porém, recomenda-se a prévia análise de DRX para não haver dúvidas, já que se trata de uma análise não destrutiva.

As análises por DRX com padrão interno, é a única capaz de apontar quantitativamente o teor de material amorfo, porém somente o DSC é capaz de indicar de forma mais precisa qual o material amorfo presente.

No geral, constatou-se que com cerca de 3g de amostra é possível quantificar o teor dos componentes presentes em argamassas áreas a base de cal, fornecendo uma das principais informações necessárias para a produção de uma argamassas de restauro: a relação ligante:agregado.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem às agências brasileiras: CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) e CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico), pela bolsa de doutorado concedida ao primeiro autor deste artigo. Também agradecemos aos laboratórios onde as análises foram realizadas: a) Laboratório de Caracterização Mineral (LCM) e b) Laboratório de Conservação, Restauração e Reabilitação (LACORE). Agradecemos também ao DPHAC (Departamento de Patrimônio Histórico, Artístico e Cultural) pela permissão para coletar as amostras utilizadas nesta pesquisa. Os autores também agradecem à Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação (Universidade Federal do Pará) pela tradução do artigo pelo Programa de Apoio à Publicação Qualificada (EDITAL PAPQ 2019).

REFERÊNCIAS

- [1] J. Hormes, A. Diekamp, W. Klysubun, G.L. Bovenkamp, N. Börste, The characterization of historic mortars: A comparison between powder diffraction and synchrotron radiation based X-ray absorption and X-ray fluorescence spectroscopy, *Microchem. J.* 125 (2016) 190–195. doi:10.1016/j.microc.2015.11.034.
- [2] F. Pacheco-Torgal, J. Faria, S. Jalali, Some considerations about the use of lime-cement mortars for building conservation purposes in Portugal: A reprehensible option or a lesser evil?, *Constr. Build. Mater.* 30 (2012) 488–494. doi:10.1016/j.conbuildmat.2011.12.003.
- [3] M. del M. Barbero-Barrera, L. Maldonado-Ramos, K. Van Balen, A. García-Santos, F.J. Neila-González, Lime render layers: An overview of their properties, *J. Cult. Herit.* 15 (2014) 326–330. doi:10.1016/j.culher.2013.07.004.
- [4] M. Franzini, L. Leoni, M. Lezzerini, A procedure for determining the chemical composition of binder and aggregate in ancient mortars: Its application to mortars from some medieval buildings in Pisa, *J. Cult. Herit.* 1 (2000) 365–373. doi:10.1016/S1296-2074(00)01092-X.
- [5] B. Middendorf, J.J. Hughes, K. Callebaut, G. Baronio, I. Papayianni, Investigative methods for the characterisation of historic mortars - Part 2: Chemical characterisation, *Mater. Struct. Constr.* 38 (2005) 761–769. doi:10.1617/14281.
- [6] M.R. Veiga, J. Aguiar, A.S. SILVA, Conservação e renovação de revestimentos de paredes de edifícios antigos, LNEC. (2011). doi:10.1145/2505515.2507827.
- [7] P.B. Middendorf, J.J. Hughes, K. Callebaut, G. Baronio, I. Papayianni, Investigative methods for the characterisation of historic mortars - Part 1 : Mineralogical characterisation, 38 (2005) 761–769. doi:10.1617/14281.
- [8] A.L. Damas, M. do R. Veiga, P. Faria, A.S. Silva, Characterisation of old azulejos setting mortars: A contribution to the conservation of this type of coatings, *Constr. Build. Mater.* 171 (2018) 128–139. doi:10.1016/j.conbuildmat.2018.03.103.
- [9] S. Botas, R. Veiga, A. Velosa, Air lime mortars for conservation of historic tiles: Bond strength of new mortars to old tiles, *Constr. Build. Mater.* 145 (2017) 426–434. doi:10.1016/j.conbuildmat.2017.04.027.

- [10] M. Theodoridou, I. Ioannou, M. Philokyprou, New evidence of early use of artificial pozzolanic material in mortars, *J. Archaeol. Sci.* 40 (2013) 3263–3269. doi:10.1016/j.jas.2013.03.027.
- [11] G. Matias, P. Faria, I. Torres, Lime mortars with heat treated clays and ceramic waste: A review, *Constr. Build. Mater.* 73 (2014) 125–136. doi:10.1016/j.conbuildmat.2014.09.028.
- [12] M. Singh, S. Vinodh Kumar, S.A. Waghmare, P.D. Sabale, Aragonite-vaterite-calcite: Polymorphs of CaCO₃ in 7th century CE lime plasters of Alampur group of temples, India, *Constr. Build. Mater.* (2016). doi:10.1016/j.conbuildmat.2016.02.191.
- [13] K. Callebaut, J. Elsen, K. Van Balen, W. Viaene, Nineteenth century hydraulic restoration mortars in the Saint Michael's Church (Leuven, Belgium): Natural hydraulic lime or cement?, *Cem. Concr. Res.* 31 (2001) 397–403. doi:10.1016/S0008-8846(00)00499-3.
- [14] C. Borges, A. Santos Silva, R. Veiga, Durability of ancient lime mortars in humid environment, *Constr. Build. Mater.* 66 (2014) 606–620. doi:10.1016/j.conbuildmat.2014.05.019.
- [15] A. Ciarallo, F. Gazineo, D. Barca, G.M. Crisci, A. Bloise, T. De Rose, M.F. La Russa, D. Miriello, C. Gattuso, Characterisation of archaeological mortars from Pompeii (Campania, Italy) and identification of construction phases by compositional data analysis, *J. Archaeol. Sci.* 37 (2010) 2207–2223. doi:10.1016/j.jas.2010.03.019.
- [16] P. Adriano, A. Santos Silva, R. Veiga, J. Mirão, A.E. Candeias, Microscopic characterisation of old mortars from the Santa Maria Church in Évora, *Mater. Charact.* 60 (2009) 610–620. doi:10.1016/j.matchar.2008.11.008.
- [17] A.L. Velosa, J. Coroado, M.R. Veiga, F. Rocha, Characterisation of roman mortars from Conímbriga with respect to their repair, *Mater. Charact.* 58 (2007) 1208–1216. doi:10.1016/j.matchar.2007.06.017.
- [18] E. Aggelakopoulou, A. Bakolas, A. Moropoulou, Properties of lime-metakolin mortars for the restoration of historic masonries, *Appl. Clay Sci.* 53 (2011) 15–19. doi:10.1016/j.clay.2011.04.005.
- [19] A. Moropoulou, A.S. Cakmak, G. Biscontin, A. Bakolas, E. Zendri, Advanced Byzantine cement based composites resisting earthquake stresses: The crushed brick/lime mortars of Justinian's Hagia Sophia, *Constr. Build. Mater.* 16

- (2002) 543–552. doi:10.1016/S0950-0618(02)00005-3.
- [20] A. Moropoulou, A. Bakolas, K. Bisbikou, Investigation of the technology of historic mortars, *J. Cult. Herit.* 1 (2000) 45–58. doi:10.1016/S1296-2074(99)00118-1.
- [21] P. Maravelaki-Kalaitzaki, A. Bakolas, A. Moropoulou, Physico-chemical study of Cretan ancient mortars, *Cem. Concr. Res.* 33 (2003) 651–661. doi:10.1016/S0008-8846(02)01030-X.
- [22] J. Hughes, S. Cuthbert, The petrography and microstructure of medieval lime mortars from the west of Scotland : Implications for the formulation of repair and replacement mortars, *Mater. Struct.* 33 (2000) 594–600. doi:10.1007/BF02480541.
- [23] C. Fiori, M. Vandini, S. Prati, G. Chiavari, Vaterite in the mortars of a mosaic in the Saint Peter basilica, Vatican (Rome), *J. Cult. Herit.* 10 (2009) 248–257. doi:10.1016/j.culher.2008.07.011.
- [24] P.J.P. Gleize, E. V. Motta, D.A. Silva, H.R. Roman, Characterization of historical mortars from Santa Catarina (Brazil), *Cem. Concr. Compos.* 31 (2009) 342–346. doi:10.1016/j.cemconcomp.2009.02.013.
- [25] H. Böke, S. Akkurt, B. Ipekoğlu, E. Uğurlu, Characteristics of brick used as aggregate in historic brick-lime mortars and plasters, *Cem. Concr. Res.* 36 (2006) 1115–1122. doi:10.1016/j.cemconres.2006.03.011.
- [26] P. Gleize, D.A. Silva, S. Nappi, Â. De Pesquisa, Ancient rendering mortars from a Brazilian palace Its characteristics and microstructure, 30 (2000) 1609–1614.
- [27] J.I. Alvarez, A. Martín, P.J.G. Casado, I. Navarro, A. Zornoza, Methodology and validation of a hot hydrochloric acid attack for the characterization of ancient mortars, 29 (1999) 1061–1065.
- [28] A.M.S. Loureiro, R.S. Angélica, T.A.B.C. Sanjad, M.M. de Oliveira, M.L. da Costa, Eflorescência salina na igreja de Santo Alexandre, Belém - PA, *Ambient. Construído.* 15 (2015) 71–83. doi:10.1590/s1678-86212015000300027.
- [29] S.P.A. da Paz, Desenvolvimento e otimização de métodos de controle de qualidade e de processo de beneficiamento para bauxitas gibbsíticas tipo-Paragominas., Universidade de São Paulo, 2016. doi:10.11606/T.3.2016.tde-22092016-100712.

- [30] A.S. Silva, G. Borsoi, R. Veiga, A. Fragata, M. Tavares, F. Llera, Physico-chemical characterization of the plasters from the church of Santissimo Sacramento in Alcântara , Lisbon, (n.d.) 6.
- [31] A. Gameiro, A. Santos Silva, P. Faria, J. Grilo, T. Branco, R. Veiga, A. Velosa, Physical and chemical assessment of lime-metakaolin mortars: Influence of binder:aggregate ratio, *Cem. Concr. Compos.* 45 (2014) 264–271. doi:10.1016/j.cemconcomp.2013.06.010.
- [32] A. Bakolas, G. Biscontin, A. Moropoulou, E. Zendri, Characterization of the lumps in the mortars of historic masonry, *Thermochim. Acta.* 269–270 (1995) 809–816. doi:10.1016/0040-6031(95)02573-1.
- [33] A. Bakolas, G. Biscontin, V. Contardi, E. Franceschi, A. Moropoulou, D. Palazzi, E. Zendri, Thermoanalytical research on traditional mortars in venice, *Thermochim. Acta.* 269–270 (1995) 817–828. doi:10.1016/0040-6031(95)02574-X.
- [34] A. Bakolas, G. Biscontin, A. Moropoulou, E. Zendri, Characterization of structural byzantine mortars by thermogravimetric analysis, *Thermochim. Acta.* 321 (1998) 151–160. doi:10.1016/S0040-6031(98)00454-7.
- [35] A. Moropoulou, A. Bakolas, K. Bisbikou, Characterization of ancient, byzantine and later historic mortars by thermal and X-ray diffraction techniques, *Thermochim. Acta.* 269–270 (1995) 779–795. doi:10.1016/0040-6031(95)02571-5.
- [36] J.I. Alvarez, I. Navarro, A. Martín, P.J. García Casado, Study of the ancient mortars in the north tower of Pamplona's San Cernin church, *Cem. Concr. Res.* 30 (2000) 1413–1419. doi:10.1016/S0008-8846(00)00325-2.

4.3 O USO DE RESÍDUO INDUSTRIAL DA REGIÃO AMAZÔNICA EM ARGAMASSAS DE RESTAURO DE CAL-METACAULIM: AVALIAÇÃO DE COMPATIBILIDADE.

O USO DE RESÍDUO INDUSTRIAL DA REGIÃO AMAZÔNICA EM ARGAMASSAS DE RESTAURO DE CAL-METACAULIM: AVALIAÇÃO DE COMPATIBILIDADE

Alexandre M. S. Loureiro^{a,b,3}, Simone P. A. Paz^a, Maria do Rosário Veiga^c, Rômulo Simões Angélica^a

^a Laboratório de Caracterização Mineral (LCM), Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, Belém, Pará, Brasil

^b Laboratório de Conservação, Restauração e Reabilitação (LACORE), Instituto de Tecnologia, Universidade Federal do Pará, Belém, Pará, Brasil

^c Departamento de Edifícios, Laboratório Nacional de Engenharia Civil (LNEC), Lisboa, Portugal

RESUMO

Para evitar problemas em intervenções restaurativas, deve-se priorizar o uso de argamassas de mesma composição, pois estas são mais compatíveis e adequadas aos edifícios históricos. Nos últimos anos, diferentes trabalhos apontaram para o uso de aditivos pozolânicos provenientes de resíduos industriais em argamassas de restauro, os quais vem se mostrando compatível com alvenarias históricas. Assim, este artigo teve como objetivo principal avaliar a compatibilidade entre argamassas históricas e argamassas de cal-metacaulim, nas quais foi usado o metacaulim proveniente de resíduo industrial. Para isto, foram avaliadas as características mineralógicas e propriedades físicas e mecânicas das argamassas de restauro, visando obter dados para comparação entre estas e argamassas históricas de Belém. Os resultados mostram uma vasta gama de características e propriedades obtidas, que podem servir como parâmetro de comparação com outros estudos ou mesmo para aplicações práticas. Ao final foi possível identificar as argamassas de restauro mais compatíveis com as argamassas históricas de Belém do Pará, Norte do Brasil.

Palavras-chave: Argamassa de Cal-Metacaulim; Metacaulim; Argamassas de Restauro, Argamassas Históricas; Avaliação de Compatibilidade; Gráficos de Contorno; Caracterização Mineralógica; DRX; DSC; Argamassas Brasileiras.

³ E-mail: ams.loureiro1@gmail.com

Postal address: Universidade Federal do Pará, Laboratório de Caracterização Mineral, Av. Augusto Corrêa, 1, Guamá, Belém - PA, Brasil, Zip Code 66075-110.

1. INTRODUÇÃO

Ao longo da história da humanidade, diversos ligantes foram utilizados nas argamassas, dentre os quais destaca-se o gesso, a argila e a cal aérea, sendo este último o principal ligante usado até o surgimento do cimento Portland, no final do século XIX [1].

As argamassas de cal aérea têm características e propriedades que são típicas deste material como: alta porosidade, alta permeabilidade, baixo módulo de elasticidade e baixa resistência mecânica. Por isso, para evitar problemas em intervenções restaurativas, deve-se priorizar o uso de argamassas de mesma composição, pois estas são mais compatíveis e adequadas aos edifícios históricos, cujas alvenarias foram executadas com ligante à base de cal [2].

Alguns autores apontam resultados negativos quando a cal aérea é o único ligante usado na mistura, dentre os quais destaca-se a longa demora no tempo de cura [3] e a baixa durabilidade quando aplicada em revestimentos externos [4], sendo necessário a inserção de aditivos para melhorar o desempenho da argamassa.

Nos últimos anos, diferentes trabalhos apontaram para o estudo mais aprofundado acerca de aditivos pozolânicos, por exemplo, o metacaulim (MK). Quanto inserido em uma argamassa à base de cal aérea, o MK reage com a cal hidratada, resultando em geopolímeros de baixa retração e condutividade térmica; resistentes à ácidos, soluções salinas e umidade; além apresentarem uma melhora nas propriedades mecânicas e microestruturais à curto prazo, cujo produto vem se mostrando compatível com alvenarias históricas [5–11]. Estas melhoras podem ser desejáveis em obras de restauro, principalmente naquelas em que há pouco contato com CO₂ ou que estão na presença de umidade, condições nas quais muitas edificações históricas estão inseridas [10].

O tema sustentabilidade está cada vez mais presente na sociedade contemporânea e, por isso, diversas pesquisas tentam viabilizar o uso de resíduos industriais em materiais de construção. Neste cenário, o metacaulim aparece como um aditivo que pode ser obtido a partir de resíduos, isto é, matéria prima barata e processada sob condições brandas [11].

Barata and Angélica (2012) constataram que é possível obter metacaulim de alta reatividade a partir da calcinação de resíduos da indústria do caulim para cobertura de papel, abundantes na região amazônica, devido sua alta pureza e baixa granulometria. Assim, pode-se utilizá-lo como aditivo em argamassas e, desta forma, é dado um uso a este resíduo que pode provocar impactos ao meio físico e biótico e, ainda, que pode oferecer risco de vazamento e ruptura de suas barragens de contenção [12,13].

Neste contexto, o trabalho teve como objetivo principal avaliar a compatibilidade entre argamassas históricas de Belém do Pará e argamassas de restauro de cal-metacaulim, nas quais foi usado o metacaulim proveniente de resíduo industrial. Para isto, foram avaliadas as características mineralógicas e propriedades físicas e mecânicas das argamassas de restauro, visando obter dados para comparação entre estas e as argamassas históricas de Belém.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

A formulação das argamassas de restauro se baseou em argamassas dos séculos XVIII e XIX de Belém do Pará, Brasil, previamente caracterizadas no primeiro artigo da tese. Por outro lado, na medida do possível, buscou-se empregar as mesmas técnicas analíticas de caracterização usadas no trabalho supracitado, de modo a possibilitar a avaliação de compatibilidade dos seguintes itens: 1) Composição e 2) Propriedades.

2.1. Materiais

2.1.1. Materiais de Partida

As argamassas de restauro produzidas são compostas de ligante e agregado, com e sem a inserção de aditivo. O ligante usado nas misturas foi a cal hidratada em pó do tipo CH I, do fabricante SUPERMASSA, de massa volúmica de 510 kg/m³ e mineralogia composta apenas de portlandita. Antes de ser usado, o material foi passado por uma peneira de malha #230 (63µm).

O agregado usado, foi extraído das margens do Rio Guamá, situado em Belém do Pará - Brasil, de mineralogia composta por quartzo e traços de caulinita.

Antes de ser misturado aos outros componentes da argamassa, o agregado foi lavado e peneirado de modo a se obter uma curva granulométrica bem graduada, cuja massa volúmica foi de 1580 kg/m³. A distribuição do tamanho de partícula foi a seguinte: d(10%) = 0.15mm, d(60%) = 0.35mm e d(90%)= 0.85mm.

Por fim, o aditivo usado foi proveniente de resíduo da indústria de caulim para cobertura de papel, da empresa Imerys. O principal mineral deste resíduo é a caulinita, que foi calcinado em forno mufla por duas horas a 750° C, para obtenção de metacaulim. O difratograma do resíduo após a calcinação, mostrou uma elevação do background entre os ângulos 20 e 30 (°2Theta), o que indica que a estrutura cristalina da caulinita foi destruída e transformou-se em metacaulim, o aditivo pozolânico. Antes de ser usado, o aditivo foi passado por uma peneira de malha #230 (63µm).

2.1.2. Composições (Traços das Argamassas)

A composição das argamassas de restauro foi determinada a partir de um planejamento fatorial completo 2² duplicado e com três pontos centrais, cujas variáveis adotadas foram a cal e a areia. O metacaulim (MK) substituiu um percentual de cal nas argamassas e, por isso, este não é considerado uma variável independente na matriz experimental, mas é sabido que seu nível varia de acordo com o teor de cal empregado. Assim, os níveis adotados em cada variável independente foram os seguintes (Tabela 1):

| Variáveis independentes | Nível | | |
|-------------------------|-------|------|-----|
| | - | 0 | + |
| Cal | 0.5 | 0.75 | 1.0 |
| Areia | 1.0 | 2.0 | 3.0 |

Tabela 1. Variáveis independentes e níveis adotados no planejamento fatorial da composição das argamassas de restauro.

A Tabela 2 apresenta a matriz experimental com composição de cada argamassa de restauro produzida. O processo de mistura das argamassas se baseou no trabalho desenvolvido por Gameiro et al. (2014). Assim, durante o procedimento, foi adicionado água suficiente para se obter uma boa trabalhabilidade.

A consistência por espalhamento foi determinada com base na norma EN 1015-3 [15]. Ressalta-se que a produção dos corpos de prova e as medidas analíticas, foram realizadas de forma aleatória para minimizar erros devido a possíveis tendências sistemáticas nas variáveis.

| Argamassa | Nível das variáveis independentes | | Composição da Argamassa (em volume) | | | Relação Água/ligante | Consistência por Espalhamento (mm) | Nº de corpos de prova |
|-----------|-----------------------------------|-------|-------------------------------------|-------|------|----------------------|------------------------------------|-----------------------|
| | Cal | Areia | Cal | Areia | MK | | | |
| A1M50 - A | - | - | 0.5 | 1.0 | 0.5 | 0.9 | 195 | 04 |
| A1 - A | + | - | 1 | 1.0 | 0 | 0.9 | 185 | 04 |
| A3M50 - A | - | + | 0.5 | 3.0 | 0.5 | 2.1 | 210 | 04 |
| A3 - A | + | + | 1 | 3.0 | 0 | 2.1 | 210 | 04 |
| A1M50 - B | - | - | 0.5 | 1.0 | 0.5 | 0.9 | 195 | 04 |
| A1 - B | + | - | 1 | 1.0 | 0 | 0.9 | 185 | 04 |
| A3M50 - B | - | + | 0.5 | 3.0 | 0.5 | 2.1 | 210 | 04 |
| A3 - B | + | + | 1 | 3.0 | 0 | 2.1 | 210 | 04 |
| A2M25 - A | 0 | 0 | 0.75 | 2.0 | 0.25 | 1.4 | 205 | 04 |
| A2M25 - B | 0 | 0 | 0.75 | 2.0 | 0.25 | 1.4 | 205 | 04 |
| A2M25 - C | 0 | 0 | 0.75 | 2.0 | 0.25 | 1.4 | 205 | 04 |

Tabela 2. Matriz experimental do planejamento fatorial 2^2 para as argamassas de restauro: fatorial duplicado e três pontos centrais.

De cada tipo de argamassa, foram produzidos 04 corpos de prova prismáticos de 4 x 4 x 16 cm em moldes de madeira, nos quais as argamassas permaneceram durante 7 dias antes de serem desmoldadas. Optou-se pelo armazenamento em ambiente externo e protegido contra a água da chuva, desde a moldagem até a finalização do tempo de cura, aos 90 dias.

2.2. Técnicas Analíticas

2.2.1. Caracterização Mineralógica

Um corpo de prova de cada argamassa foi selecionado para a caracterização por DSC e DRX e, assim, foi possível acompanhar as transformações mineralógicas ao longo do tempo de cura. Nos dias 7, 14, 28, 42, 56, 70 e 90 de cura, foram extraídos 2 cm de cada amostra, as quais foram desagregadas com o auxílio de um martelo de borracha, evitando partir os grãos de areia. Em seguida, o material foi passado por uma peneira de malha #230 (63 μ m) para concentrar o ligante e para ser analisado pelas técnicas supracitadas.

Para a análise via DRX, foi utilizado um difratômetro modelo EMPYREAN, da PANalytical, com goniômetro θ/θ , tubo de raios X cerâmico e anodo de Co ($K\alpha_1 = 1.789 \text{ \AA}$), com foco fino (2200 W/60 kV), e filtro $K\beta$ de níquel. A aquisição dos dados foi feita com o software X'Pert HighScore Plus da PANalytical.

Para as análises de DSC, foi utilizando aproximadamente 30mg de amostra em um cadinho de platina em um equipamento modelo NETZSCH STA 449F3 Júpiter, equipado com forno cilíndrico vertical de platina, faixa de temperatura de 25°C até 1000°C, sob fluxo de nitrogênio 50mL/min, razão de aquecimento de 5°C/min e cadinho de platina como referência. A interpretação dos resultados foi realizada por meio do software Proteus, da NETZSCH.

2.2.2. Propriedades Físicas e Mecânicas

Os resultados de cada ensaio físico e mecânico foram dados pela média aritmética dos valores obtidos em três corpos de prova de cada argamassa.

Módulo de Elasticidade

O módulo de elasticidade foi determinado a partir da medição da frequência fundamental de ressonância de cada corpo de prova posto em vibração longitudinal, conforme recomendações da NP EN 14146 [16].

Resistência à Flexão

O ensaio seguiu a recomendação da norma EN 1015-11 [17] e foi realizado no equipamento ETI HM-S com célula de carga de 2KN, em uma velocidade de 50N/s.

Após o ensaio de resistência à flexão, restaram 6 fragmentos de 4x4x8 de cada argamassa, dos quais 3 foram para o ensaio de resistência à compressão e os outros 3 foram para os seguintes ensaios, respectivamente: 1) absorção de água por capilaridade, 2) secagem da água absorvida e, 3) porosidade aberta.

Resistência à Compressão

O ensaio seguiu a recomendação da norma EN 1015-11 [17] e foi realizado no equipamento ETI HM-S com célula de carga de 200KN, em uma velocidade de 50N/s.

Coefficiente de Absorção Capilar por Contato e Taxas de Secagem D1 e D2

O ensaio seguiu as recomendações da norma EN 15801 [18] e ocorreu em sala acondicionada com temperatura de 20 ± 2 °C e umidade relativa de 65 a $\pm 5\%$. A massa das argamassas foi aferida por meio de balança de precisão de 0.01g a cada minuto durante os primeiros 10min; a cada 5min até os 40min; posteriormente aos 60, 90, 180, 300, 480 e 1440min; em seguida as medições ocorreram a cada 24h até a saturação.

Ao final do experimento foi possível determinar o coeficiente de absorção capilar por contato (C_{cc} em $\text{Kg/m}^2\text{min}^{1/2}$), que diz respeito a taxa inicial de absorção de água, aferido pela inclinação da fase inicial da curva, com base na regressão linear, conforme determina a norma EN 15801 [18].

Dentro do mesmo ambiente, após a saturação, as amostras foram colocadas sobre tiras de acrílico para secagem. No primeiro dia, as medições ocorreram a 30, 60, 90, 270, 450 e 1440min, sendo posteriormente feita pesagem a cada 24h até massa constante, conforme determina a norma EN 16322 [19]. Assim, definiu-se a taxa de secagem por transporte de água líquida, D1 ($\text{Kg/m}^2\text{min}$), e a taxa de secagem mista por transporte de água líquida e por vapor d'água, D2 ($\text{Kg/m}^2\text{min}^{1/2}$).

Porosidade Aberta

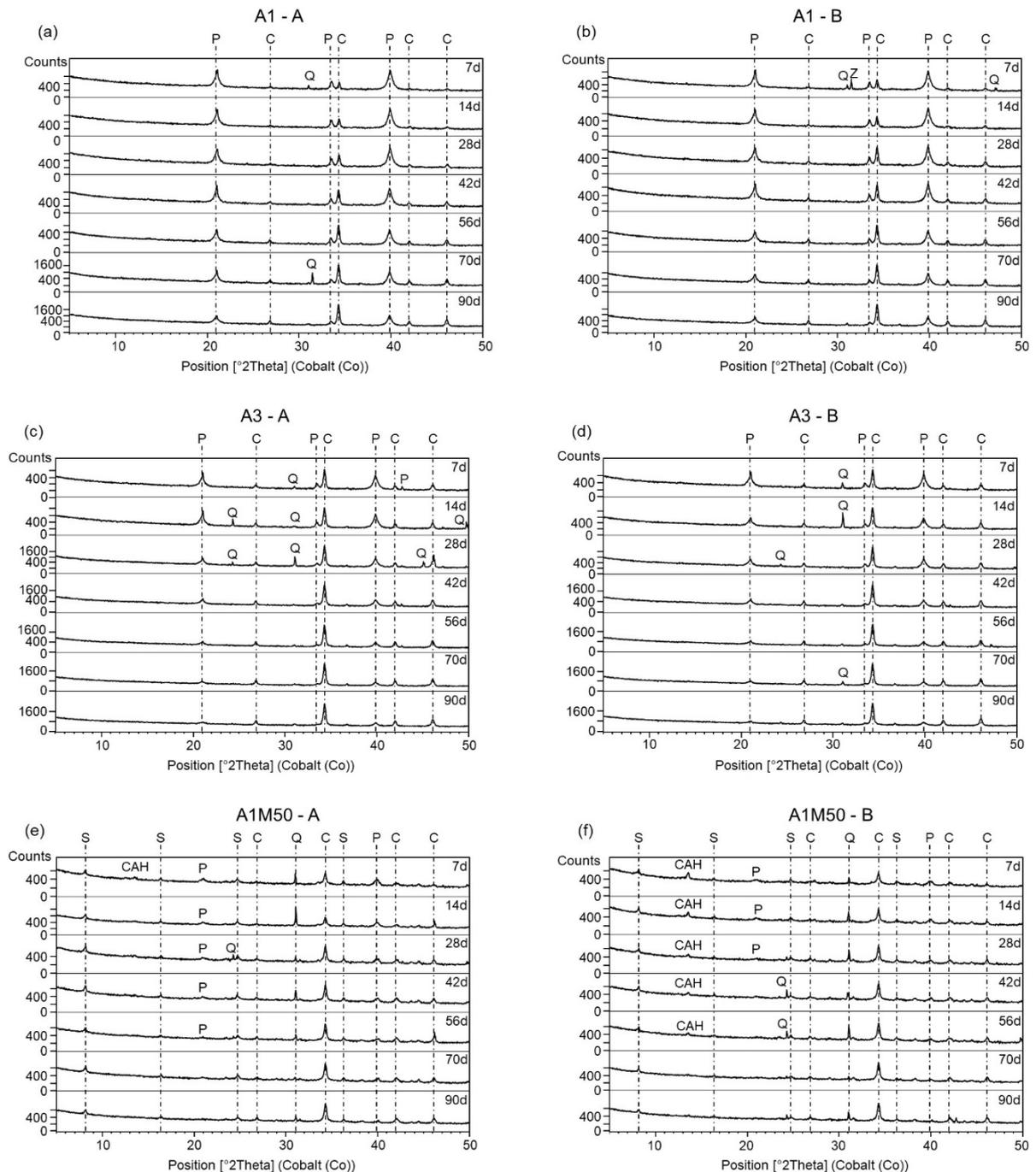
Este experimento seguiu as recomendações da norma EN 1936 [20], no qual utilizou-se um dessecador acoplado a uma bomba de vácuo para eliminar o ar dos poros das argamassas durante 24h. Em seguida, ainda com a bomba de vácuo ligada, adicionou-se água até que as amostras estivessem submersas e assim permaneceram por mais 24h, para que os poros fossem preenchidos. Ao final do período supracitado, realizou-se a pesagem hidrostática e da massa saturada das amostras em balança de precisão de 0.01g.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. Caracterização Mineral

3.1.1. DRX

A Fig. 1 (a-k) mostra os principais minerais identificados nas argamassas de restauro por meio da DRX, nas quais foram detectados: calcita (C), portlandita (P), vaterita (V), aluminato de cálcio hidratado (CAH), stratlingita (S) e quartzo (Q).



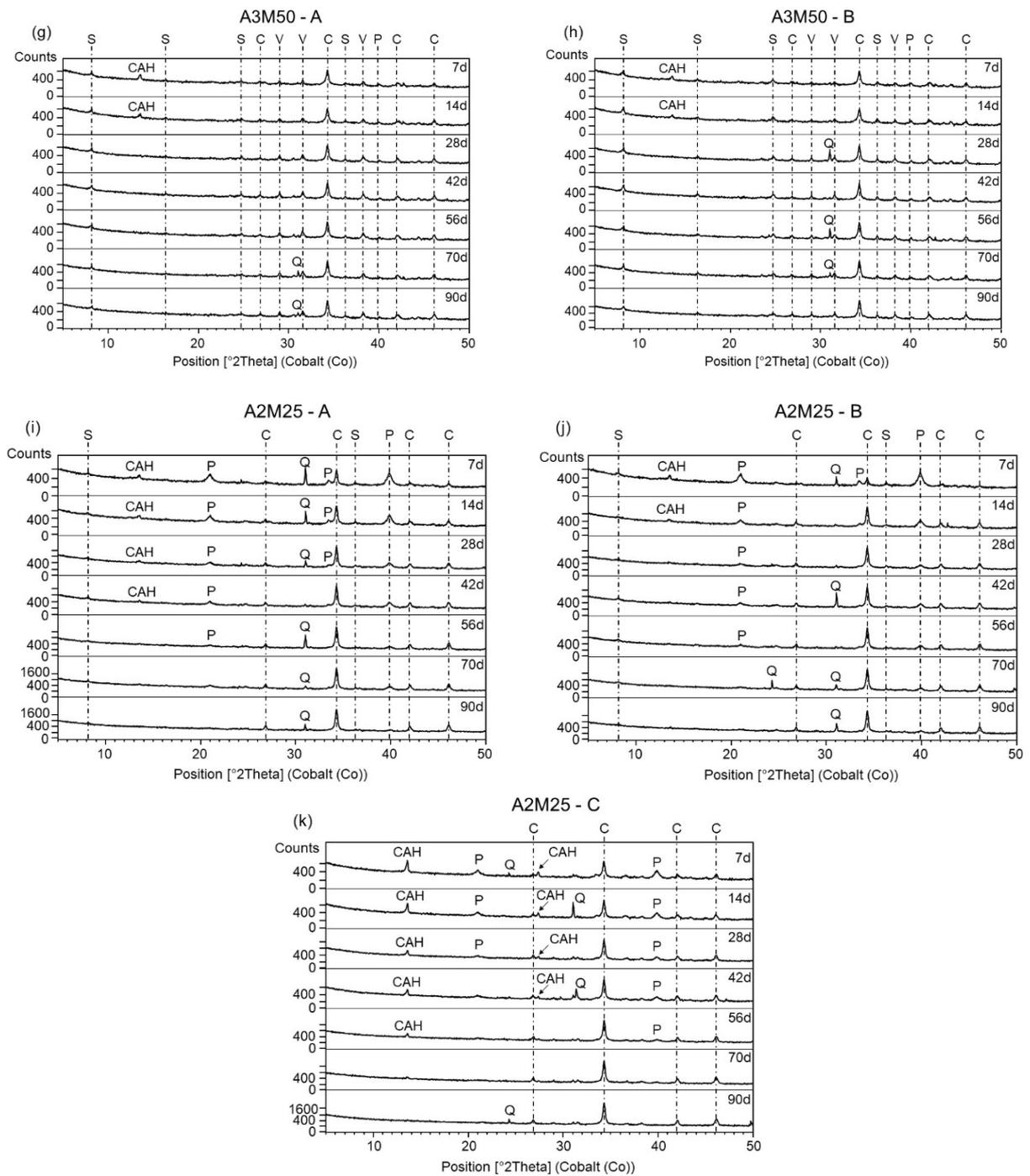


Fig. 1. Difratomogramas das argamassas de restauro ao longo do tempo de cura.

3.1.1. Argamassas de Cal Aérea

As argamassas A1 e A3, apresentaram comportamento característico de argamassas de cal aérea, nas quais a portlandita foi consumida ao longo do tempo de cura e, conseqüentemente, houve o aumento do teor de calcita, o que denota a

evolução do processo de carbonatação. Este processo ocorreu de forma mais rápida na argamassa A3, cujos picos de calcita eram os mais intensos nos primeiros dias de cura. A razão para tal comportamento está relacionado à presença de poros de maior dimensão na argamassa 1:3 (A3), se comparada à argamassa 1:1 (A1), o que favorece a carbonatação mais efetiva, principalmente nas regiões mais internas do material.

Constatou-se que, aos 90 dias, o teor de calcita era semelhante nas argamassas A1 e A3. Por outro lado, a portlandita estava praticamente exaurida na argamassa A3, enquanto na A1 ainda havia uma pequena quantidade do mineral e continuou em processo de carbonatação após os 90 dias de cura.

3.1.2. Argamassas de Cal-MK

Nas argamassas de cal-MK, os compostos hidráulicos formados foram stratlingita e aluminato de cálcio hidratado (CAH), os quais são produto da interação entre o MK, portlandita e água. A stratlingita é um dos principais minerais responsáveis pelo incremento da resistência mecânica nestas argamassas, cujo teor seguiu a seguinte ordem: A1M50 > A3M50 > A2M25. Isto é, as reações pozolânicas foram maiores naquelas com maior teor de MK em sua composição.

A formação de CAH pode ter prejudicado a formação de stratlingita nos primeiros dias de cura, uma vez que ambos são produto de hidratação e podem ter “competido” entre si. Outra observação interessante foi a instabilidade do CAH, cuja concentração diminuiu ao longo do tempo de cura, o que pode ocasionar a diminuição da resistência mecânica das argamassas [10,14,21,22].

A instabilidade de aluminatos de cálcio hidratados pode resultar na formação de portlandita e, conseqüentemente, novas reações pozolânicas e de carbonatação podem ocorrer [10]. Tal comportamento justifica o aumento tardio da quantidade de stratlingita, principalmente nas amostras A2M25, a qual tinha maior teor de CAH nos primeiros dias de cura, uma vez que a portlandita neoformada poderia interagir com o MK que ainda estava disponível.

A portlandita foi rapidamente consumida nas argamassas de cal-MK, se comparada às argamassas A1 e A3, o que ocorre devido a formação de produtos

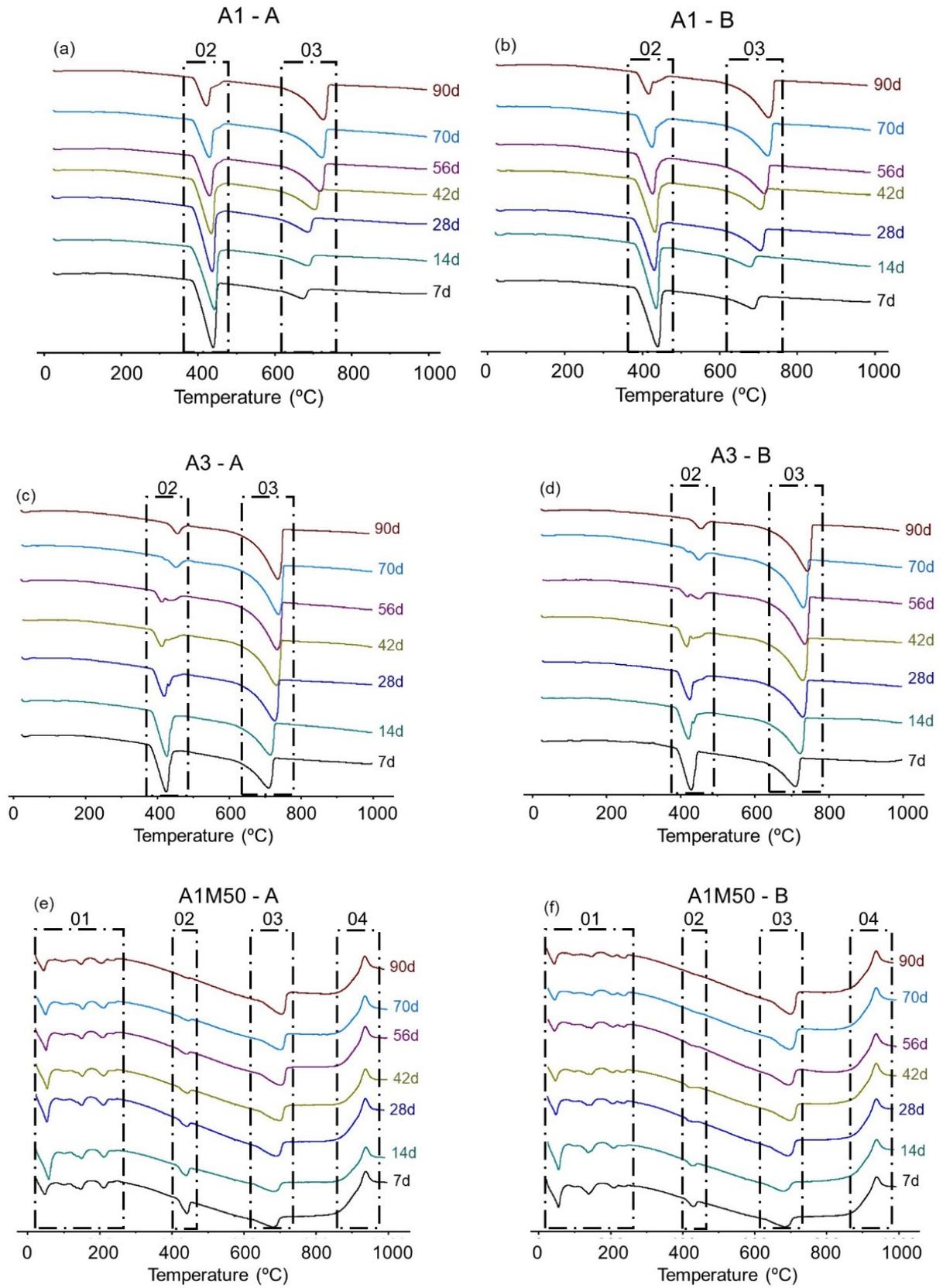
hidráulicos e de carbonatação, concomitantemente [14]. Na argamassa A3M50, a portlandita foi quase completamente convertida em calcita e vaterita logo nos primeiros dias de cura, o que resultou na formação de baixos teores de compostos hidráulicos. Nestas argamassas, o elevado teor de agregado favoreceu a presença de poros de grande dimensão, o que facilitou o processo de carbonatação. Nas argamassas A1M50, a portlandita esteve em maior quantidade e por mais tempo para reagir com o MK, justificando o elevado teor de produtos hidráulicos, principalmente a stratlingita.

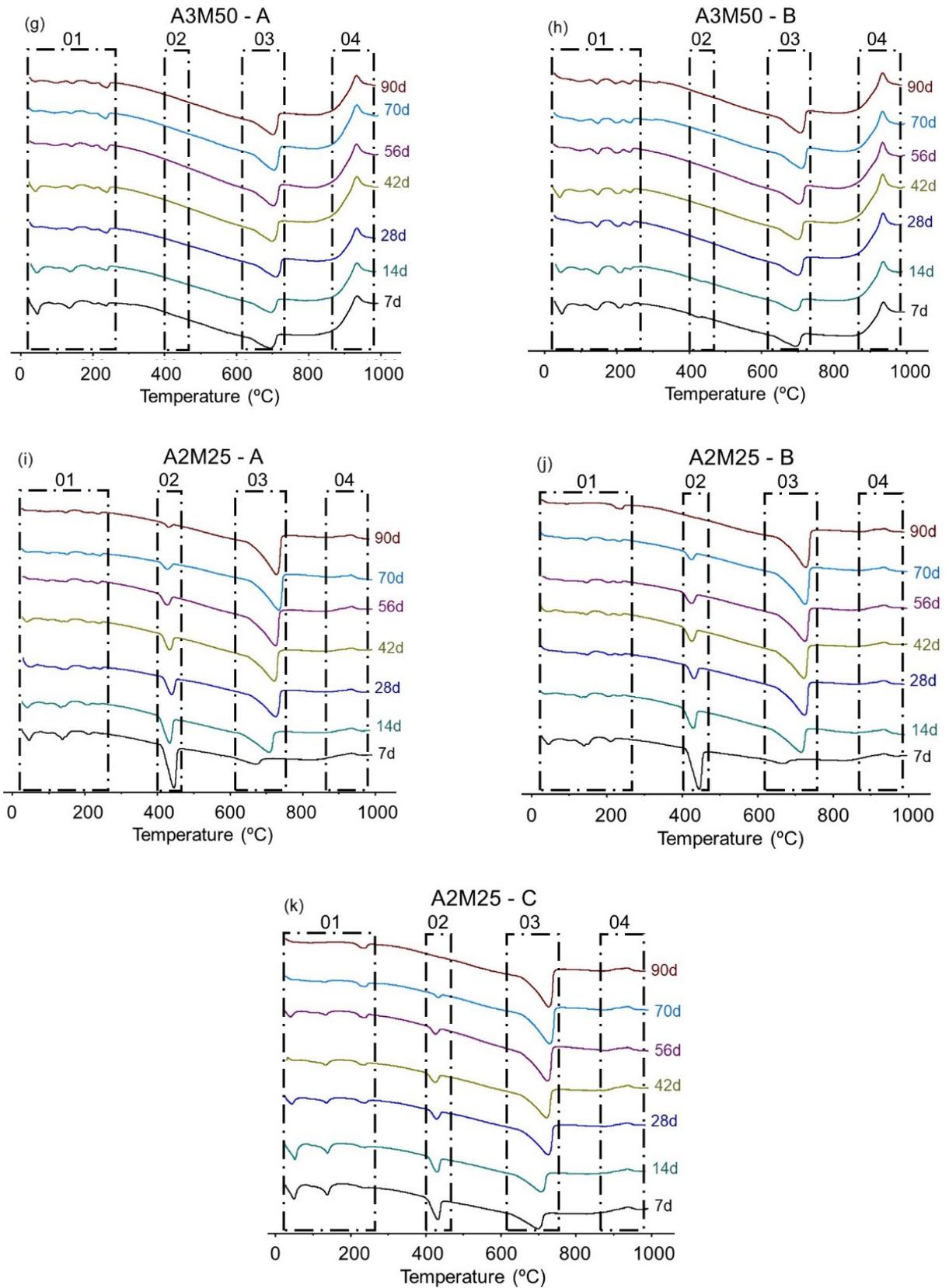
A vaterita foi detectada somente nas argamassas A3M50. Trata-se um polimorfo metaestável do CaCO_3 que, em alguns casos, precipita juntamente com a calcita, podendo estabilizar ou não a depender das condições de cura da argamassa (pH, temperatura, umidade, etc.) [1,23].

No geral, constatou-se que a portlandita foi praticamente toda convertida em calcita, vaterita, stratlingita e CAH, ao longo do tempo de cura, o que pode denotar que a maioria das reações de carbonatação e hidratação das argamassas de cal-MK ocorreram em 90 dias.

3.2. DSC

A Fig. 2 (a-k) mostra os gráficos de DSC das argamassas, expondo o comportamento do ligante ao longo do tempo de cura. As argamassas apresentaram 4 regiões distintas, onde ocorreram os seguintes eventos: 01) entre 25-280° C: desidratação dos produtos hidráulicos; 02) entre 400-500° C: desidroxilação da portlandita; 03) entre 600-750° C: descarbonatação da cal e; 04) entre 880-1000° C: formação exotérmica de fases cristalinas tipo mulita e espinélio. Tais eventos foram atribuídos a estas faixas de temperatura baseado em trabalhos similares, que envolvem argamassas de cal-MK [6,10,14,24–28].





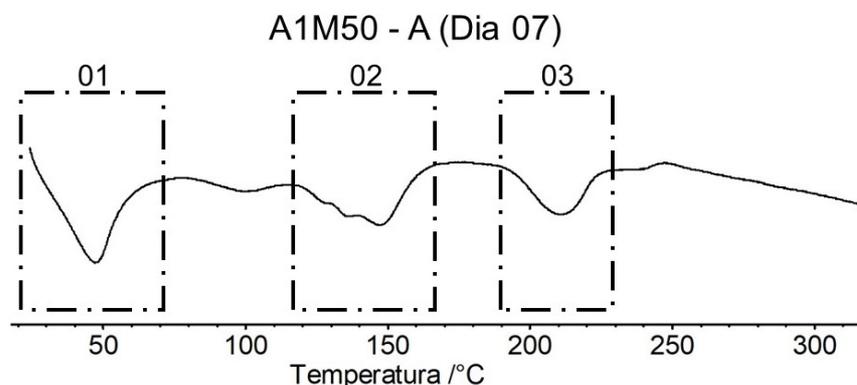
01 = desidratação dos produtos hidráulicos; 02 = desidroxilação da portlandita; 03 = descarbonatação da cal e; 04 = formação exotérmica de fases cristalinas tipo mulita e espinélio.

Fig. 2. Termograma das argamassas de restauro ao longo do tempo de cura.

A faixa de temperatura entre 800-1000° C mostrou que parte do MK não reagiu, principalmente nas argamassas A1M50 e A3M50. Por outro lado, na argamassa A2M25, praticamente todo MK foi consumido nas reações pozolânicas. Entretanto, houve pouca formação de stratlingita, principal composto cristalino hidratado estável. Isto significa que, para a formação de stratlingita, é necessária a inserção de grande quantidade de MK, mesmo que apenas parte dele participe da reação pozolânica.

De um modo geral, os resultados de DSC confirmaram as constatações apontadas pelos resultados de DRX. Porém, informações adicionais podem ser extraídas por meio desta técnica, principalmente relacionadas aos produtos hidráulicos, como por exemplo, a identificação do gel de silicato de cálcio hidratado (CSH). Este é comumente formado em um sistema de argamassa de cal e MK, porém é difícil de ser detectado via DRX, pois geralmente está em baixa concentração, apresenta baixa cristalinidade e seu pico principal se sobrepõe ao pico principal da calcita, $d_{104} = 3,03 \text{ \AA}$ [10,22,24,27,29].

Observando os termogramas na faixa entre 25-280° C, notou-se a formação de três picos principais, os quais estão relacionados aos produtos de reações entre cal, MK e água, conforme pode ser visto na Fig. 3. O primeiro pico, em ~50° C, está relacionado à dessorção de água superficial e do interlayer da stratlingita e do gel CSH. O segundo pico, em ~140° C, corresponde a desidratação do gel CSH, do CAH e de ânions inseridos no interlayer da stratlingita. O terceiro pico, em ~210° C, está relacionado a desidratação da stratlingita e do CAH. Estas constatações estão baseadas em trabalhos análogos realizados por outros autores [10,22,24,30–33].



01 = dessorção de água superficial e do interlayer da stratlingita e do gel CSH; 02 = desidratação do gel CSH, do CAH e de ânions inseridos no interlayer da stratlingita e; 03 = desidratação da stratlingita e do CAH.

Fig. 3. Termograma da argamassa A1M50-A, aos 07 dias de cura, mostrando os principais eventos ocorridos entre 25-280° C.

Por fim, verificou-se que os picos que possuem relação com CSH e CAH apresentam variações ao longo do tempo de cura, isto é, são produtos hidráulicos instáveis. Por outro lado, o pico de desidratação da stratlingita se mantém relativamente estável. Estas constatações influenciaram diretamente nas características físicas e mecânicas das argamassas, conforme será visto no item seguinte.

3.2. Propriedades Físicas e Mecânicas

A Tabela 3 apresenta os resultados dos ensaios das propriedades físicas e mecânicas das argamassas de restauro estudadas neste trabalho.

| Argamassa | Me (Mpa) | Rf (Mpa) | Rc (Mpa) | Deformação (mm) | Pa (%) | Ccc _{0-60min} (Kg/m ² min ^{1/2}) | D1 (Kg/m ² min) | D2 (Kg/m ² min ^{1/2}) |
|-----------|-------------|-------------|-------------|--------------------|-----------|---|-------------------------------|---|
| A1M50 - A | 10485 | 2,72 | 12,63 | 1,40 | 30 | 0,95 | 0,0043 | 0,0393 |
| A1 - A | 4345 | 0,72 | 1,26 | 1,00 | 29 | 1,72 | 0,0019 | 0,0158 |
| A3M50 - A | 3955 | 0,81 | 2,02 | 1,35 | 29 | 1,33 | 0,0047 | 0,0438 |
| A3 - A | 4837 | 0,55 | 1,10 | 0,80 | 28 | 1,27 | 0,0035 | 0,0267 |
| A1M50 - B | 9332 | 2,51 | 12,05 | 1,40 | 31 | 1,16 | 0,0045 | 0,0386 |
| A1 - B | 3932 | 0,56 | 1,11 | 1,00 | 31 | 2,14 | 0,0015 | 0,0148 |
| A3M50 - B | 4547 | 0,82 | 2,27 | 1,00 | 29 | 1,3 | 0,0051 | 0,0467 |
| A3 - B | 4970 | 0,54 | 1,05 | 0,60 | 27 | 1,17 | 0,0035 | 0,0256 |
| A2M25 - A | 6690 | 1,22 | 3,25 | 1,00 | 26 | 1,26 | 0,0048 | 0,0395 |
| A2M25 - B | 6804 | 1,35 | 3,51 | 1,10 | 27 | 1,33 | 0,0042 | 0,0391 |
| A2M25 - C | 6771 | 1,28 | 3,70 | 1,15 | 27 | 1,19 | 0,0045 | 0,0398 |

Me: Módulo de elasticidade; Rf: Resistência à flexão; Rc: Resistência à compressão; Pa: Porosidade aberta; Ccc: Coeficiente de capilaridade por contato; D1: Taxa de secagem por transporte de água líquida; D2: Taxa de secagem mista por transporte de água líquida e por vapor d'água.

Tabela 3. Propriedades físicas e mecânicas das argamassas de restauro.

3.2.1. Argamassas de Cal Aérea

As argamassas de cal aérea (A1 e A3) apresentaram comportamento físico e mecânico típico deste material: resultados elevados para o coeficiente de secagem, porosidade aberta e coeficiente de capilaridade; e baixos valores para o módulo de elasticidade, resistência à flexão e resistência à compressão. Estas constatações podem denotar que se trata de um material com fraca coesão e elevada deformabilidade.

Aos 90 dias, as argamassas A1 e A3 apresentaram concentrações similares de calcita, o que refletiu em resultados mecânicos igualmente similares, sendo as pequenas diferenças relacionadas a quantidade de agregado e a sua curva granulométrica bem graduada. Ressalta-se que a argamassa A1 continuou em processo de carbonatação após os 90 dias, o que refletirá em pequenas alterações futuras em suas características e propriedades.

Como esperado, a argamassa com maior teor de agregado (A3), apresentou menor porosidade aberta devido ao melhor empacotamento de seus componentes, o que também reflete a pequena elevação no módulo de elasticidade. Por outro lado, a argamassa A1, apresentou maior porosidade aberta e menor módulo de elasticidade, devido ao maior teor de ligante, o que torna a matriz da argamassa muito porosa e bastante deformável.

Ainda, a argamassa A1 apresentou o maior $C_{cc0-60min}$ e o menor coeficiente de secagem dentre todas as argamassas. Este resultado indicou que a elevada quantidade de cal favoreceu a presença de poros capilares, porém, a taxa de secagem pode ter sido prejudicada por serem poros capilares de pequena dimensão, próximos à $0.01 \mu m$, os quais funcionaram muito bem para a absorção capilar, mas proporcionaram uma secagem lenta ao material. Ressalta-se que apesar de ser o menor D1 e D2, ainda assim é um coeficiente que favorece uma boa secagem do material.

A argamassa A3 apresentou menor coeficiente de capilaridade e maior D1 e D2, em relação às argamassas A1, o que indicou a presença de poros de maior dimensão, fato que pode ter contribuído para a carbonatação mais acelerada destas argamassas, como foi constatado pelos resultados de DRX.

3.2.2. Argamassas de Cal-MK

Conforme apresentado no item 3.1., a mineralogia das argamassas de cal-MK apresentou baixos teores de produtos hidráulicos, os quais foram suficientes para elevar os módulos de elasticidade e as resistências à flexão e à compressão. Isto indicou que as reações pozolânicas conferiram uma melhor coesão e ligação entre as partículas, em comparação às argamassas de cal aérea. Tais propriedades

seguiram a seguinte ordem: A1M50 > A2M25 > A3M50, sugerindo que há uma relação direta com o teor de ligante empregado: Quanto maior o teor de ligante, maior a resistência mecânica e módulo de elasticidade, independente da relação cal/MK. Por exemplo, as argamassas A1M50 e A3M50, com mesma relação cal/MK, apresentaram características antagônicas no que diz respeito as propriedades supracitadas.

A porosidade aberta das argamassas de cal-MK (26 a 31%) ficou próxima daquela obtida nas argamassas de cal aérea (27 a 31%), isto é, apesar de serem argamassas mais coesas, apresentaram quantidade de vazios similares às argamassas sem adição de MK. Entretanto, tal coesão teve grande influência na absorção capilar, pois o de saturação é duplicado nas argamassas A3M50 e A2M25 (180min), e seis vezes maior nas argamassas A1M50 (480min), se comparado às argamassas de cal aérea A1 e A3 (60min).

O MK que não participou das reações pozolânicas se comportou como agregado fino nas misturas e, por isso, pode ter preenchido os vazios das argamassas e diminuído suas dimensões, embora a quantidade de poros não tenha sido influenciada. Este fato pode ter tornado as argamassas mais impermeáveis, o que também contribuiu para o elevado tempo de saturação.

No geral, o coeficiente de capilaridade e os coeficientes de secagem foram similares entre as argamassas de cal-MK. Com isso, verifica-se que são argamassas com baixa absorção e que demoram a saturar, entretanto secam rapidamente devido a elevada porosidade e conseqüentemente elevados valores de D1 e D2. Este comportamento pode ser interessante para argamassas de restauro, principalmente em cidades com grande volume de chuva, como a cidade de Belém do Pará. Isto porque, as argamassas de revestimento externo poderiam receber por horas a água da chuva sem saturar e secariam facilmente quando não estivessem recebendo água da chuva. Adicionalmente, o elevado coeficiente de secagem favorece as trocas gasosas, sendo uma característica desejável em argamassas de restauro.

3.3. Avaliação de Compatibilidade: Argamassas de Restauro e Argamassas Históricas.

3.3.1. Composição

Um dos requisitos levado em conta foi a escolha do tipo de aglomerante e agregado a ser empregado, os quais foram os mais próximo possíveis do material original no que diz respeito a natureza, granulometria e cor. Como foi detectado que tratava-se de argamassas históricas de cal e agregado quartzoso com pequeno teor de argila, foram usados materiais de composição mineralógica similar, sendo inclusive feito o peneiramento do agregado empregado de modo a obter uma curva granulométrica bem graduada, tal qual à das argamassas originais.

Conforme foi visto no primeiro artigo da tese, constatou-se a presença de material amorfo (possivelmente MK) e produtos hidráulicos nas argamassas históricas, o que justificou a inserção de MK nas argamassas de restauro para se atingir a compatibilidade. Entretanto, o principal objetivo da inserção de MK foi melhorar o comportamento e a durabilidade das argamassas de restauro em comparação com as argamassas históricas, de modo a verificar se as mudanças implementadas favoreciam tais melhoras sem prejudicar a compatibilidade física e mecânica, o que será avaliado no item 3.3.2.

A relação ligante/agregado foi um dos principais requisitos levado em consideração na proposição das argamassas de restauro, pois isto tem influência direta nas características e comportamento do material [34]. Assim, os traços propostos para as argamassas de restauro abrangeram a gama de traços identificados nas argamassas históricas.

A mineralogia das argamassas de restauro de cal aérea (A1 e A3) se mostrou compatível com a mineralogia das argamassas históricas, cuja composição revelou uma matriz carbonática na qual está imerso pequeno teor de caulinita e elevado teor de agregado quartzoso. Entretanto, talvez fosse necessário a inserção de maior teor de argila caulínica de coloração amarronzada, uma vez que este mineral foi detectado nas argamassas históricas por DRX e DSC. A ausência deste componente resultou em argamassas de restauro de coloração muito clara (branco a marrom claro), as quais não atingiram os tons amarronzados das argamassas originais.

As argamassas de restauro de cal-MK se diferenciaram das argamassas históricas em relação aos produtos hidráulicos formados, como era esperado. O teor destes minerais foi relativamente elevado quando comparado ao teor detectado nas argamassas históricas de Belém de Pará, entretanto, a calcita permaneceu sendo o principal ligante presente na matriz da argamassa.

A mineralogia apontou a ausência de sais solúveis prejudiciais às estruturas antigas, por exemplo, halita (NaCl), thenardita (Na₂SO₄), nitrato (NaNO₃) e gipsita (CaSO₄.2H₂O). Esta ausência é um requisito desejado em argamassas de restauro, pois as novas argamassas não devem contribuir para acelerar a degradação do substrato e das argamassas preexistentes [35], o que pode não ocorrer caso haja formação de sais solúveis. Isto porque os sais causam danos por meio da pressão de cristalização, pressão de hidratação e expansão térmica diferencial, resultando em pulverização, arenização, destacamento de camadas, entre outros danos [36–38].

No geral, a composição das argamassas de restauro atendeu os critérios de compatibilidade abordados nesta sessão, sendo a única discrepância relacionada aos produtos hidráulicos das argamassas de cal-MK, o que já era previsto desde o início do planejamento experimental, pois busca-se verificar quais as consequências da inserção do aditivo MK.

3.3.2. Propriedades

Para avaliar a compatibilidade das propriedades, foram utilizados gráficos de contorno (cal versus areia) das propriedades obtidas nas argamassas de restauro e, no mesmo gráfico, foram inseridas a gama de valores das propriedades obtidas nas argamassas históricas (pontos vermelhos). Deste modo, tornou-se mais prático visualizar e comparar os resultados obtidos e os resultados aos quais se buscou a compatibilidade.

Ressalta-se que alguns ensaios realizados nas argamassas de restauro não foram possíveis nas argamassas históricas, nomeadamente o módulo de elasticidade e a resistência à flexão, assim, inviabilizando a avaliação de compatibilidade de tais propriedades.

A resistência à compressão das argamassas de restauro apresentou valores similares ou inferiores aqueles identificados nas argamassas históricas (Fig. 4), o que torna a maioria delas compatíveis neste requisito. Apenas a argamassa A1M50 apresentou valor relativamente elevado, o que pode contribuir para degradar os elementos pré-existentes, porque a elevada resistência mecânica pode introduzir tensões excessivas nos materiais históricos [35], o que torna esta amostra incompatível.

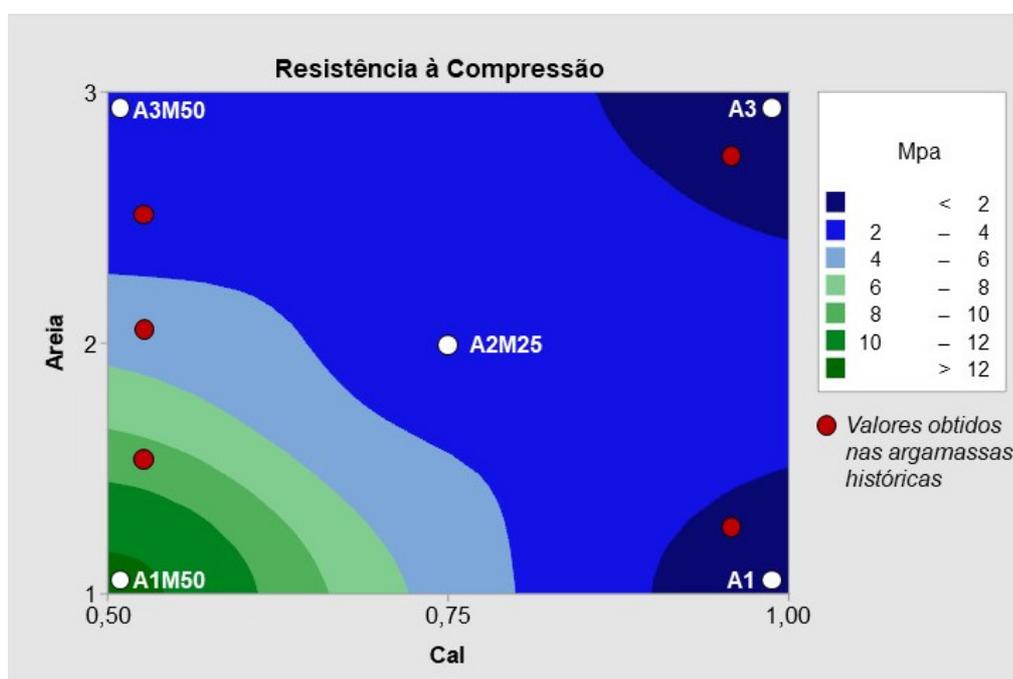


Fig. 4. Gráfico de contorno para resistência à compressão das argamassas de restauro, com inserção dos valores obtidos nas argamassas históricas de Belém (pontos vermelhos).

A porosidade aberta das argamassas de restauro atingiu valores relativamente elevados e compatíveis com argamassas históricas (Fig. 5), o que denota que se trata de um material bastante poroso. Tal característica é imprescindível para facilitar a secagem do material e diminuir o tempo de permanência da umidade no interior da estrutura.

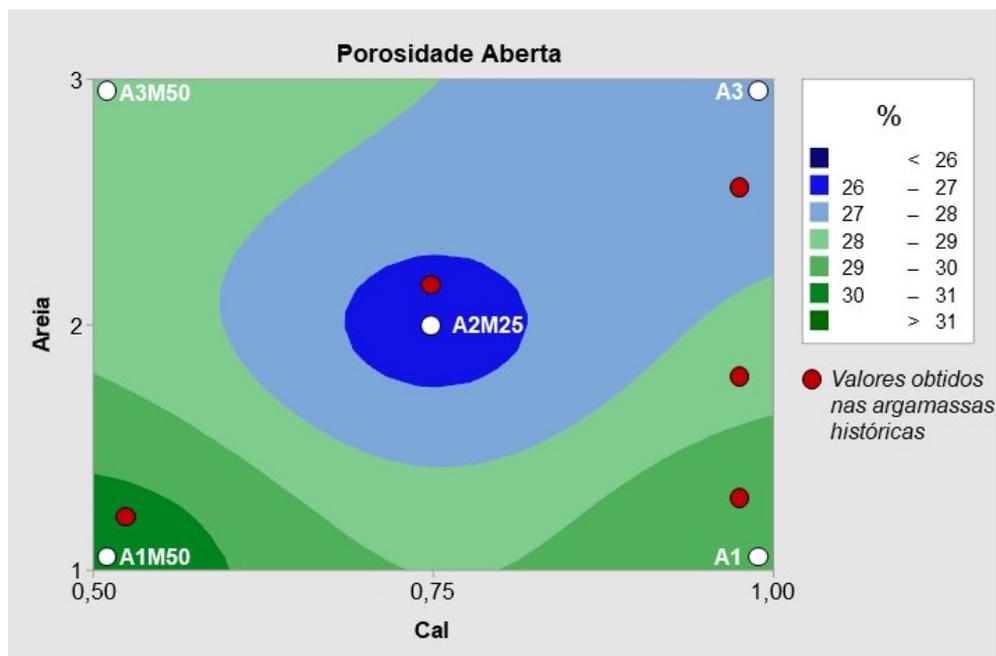


Fig. 5. Gráfico de contorno para porosidade aberta das argamassas de restauro, com inserção dos valores obtidos nas argamassas históricas de Belém (pontos vermelhos).

O coeficiente de capilaridade por contato também apresentou valores compatíveis com aqueles encontrados nas argamassas históricas de Belém (Fig. 6). Vale destacar a baixa absorção capilar e demora no tempo de saturação das argamassas de cal-MK, comportamento que pode favorecer proteção e conservação do substrato no qual o revestimento de restauro poderá ser aplicado.

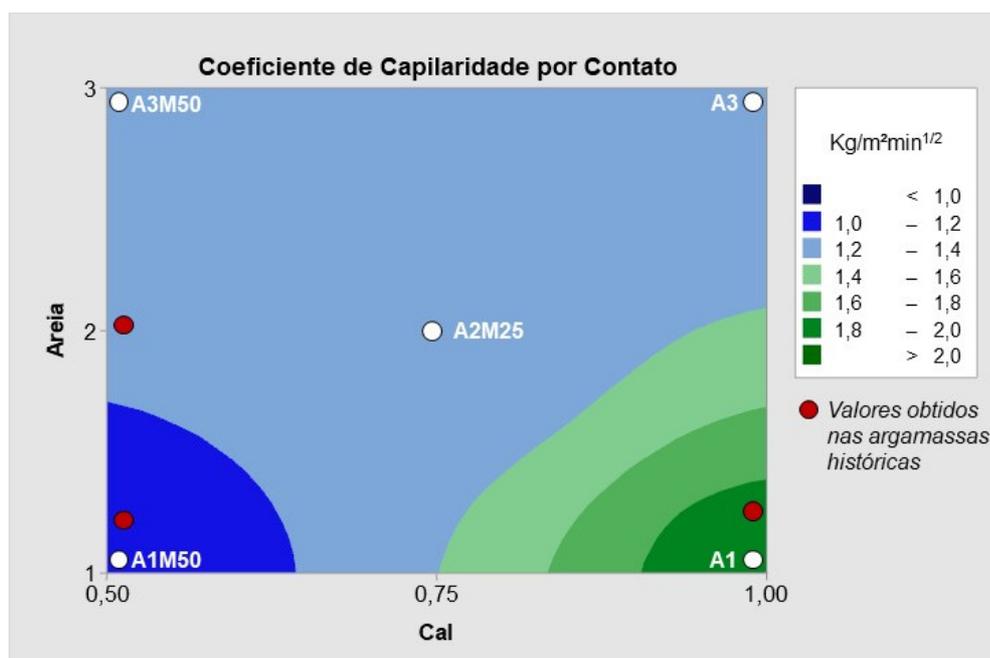


Fig. 6. Gráfico de contorno para coeficiente de capilaridade por contato das argamassas de restauro, com inserção dos valores obtidos nas argamassas históricas de Belém (pontos vermelhos).

Quanto à secagem, apenas a argamassa A1 apresentou taxa de secagem D1 similar aquelas encontradas nas argamassas históricas de Belém. As demais argamassas atingiram valores superiores, o que diminuiria o tempo de permanência da água na estrutura da alvenaria e favoreceria as trocas gasosas, comportamento desejável em uma argamassa de restauro e que favorece a proteção, conservação e durabilidade dos materiais (Fig. 7). Assim, foi considerado que todas as argamassas atingiram valores compatíveis com o material histórico do qual se procura a reprodução.

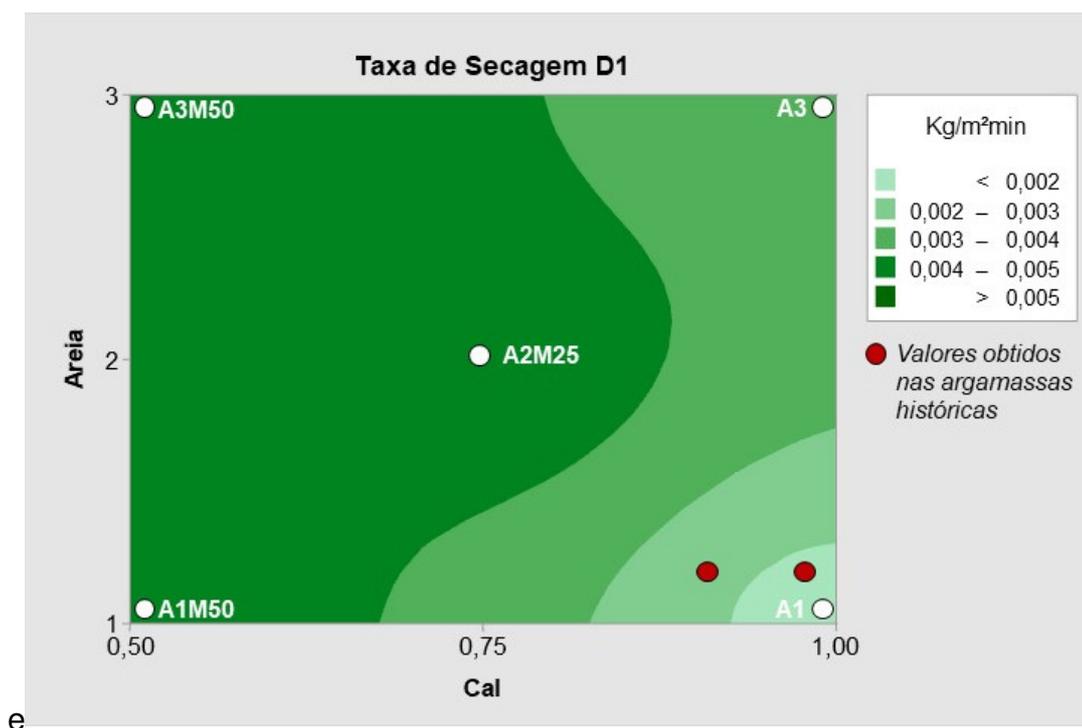


Fig. 7. Gráfico de contorno para taxa de secagem D1 argamassas de restauro, com inserção dos valores obtidos nas argamassas históricas de Belém (pontos vermelhos).

Por outro lado, apenas a argamassa A3 apresentou taxa de secagem D2 similar aquelas obtidas nas argamassas históricas de Belém, enquanto as demais argamassas apresentaram valores inferiores, indicando uma demora maior na secagem durante a fase D2 se comparada ao material histórico (Fig. 8).

Entretanto, constatou-se que nas amostras A1, A3M50 e A2M25 apenas 5 a 15% de umidade ainda estava presente no interior do material nesta fase, valor inferior se comparado às argamassas históricas de Belém do Pará, uma vez que constatou que cerca de 25% de umidade ainda estava presente na fase D2 do material original, cujo maior percentual já havia sido perdido na fase D1 (75%). Isto

pode indicar que, mesmo com D2 menor, as argamassas de restauro podem ter um tempo de secagem, nesta fase, compatível com o material histórico. Na amostra A1M50, cerca de 30% umidade ainda estava presente na mesma durante a fase D2, o que denota um comportamento não desejável.

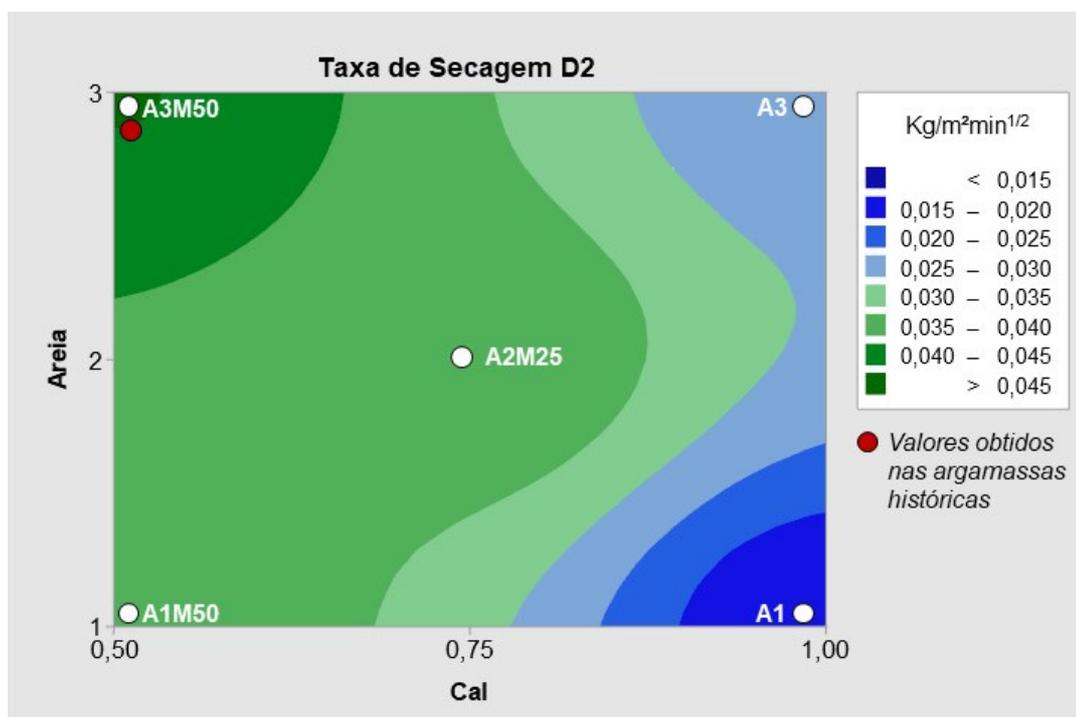


Fig. 8. Gráfico de contorno para taxa de secagem D2 argamassas de restauro, com inserção dos valores obtidos nas argamassas históricas de Belém (pontos vermelhos).

Sabe-se que apenas com poros de dimensão relativamente maior, se conseguiria aumentar a taxa de secagem D2, porém isto poderia implicar na elevação do coeficiente de capilaridade, o que não é desejável, pois deve-se priorizar uma estrutura porosa com predominância de poros pequenos, de modo a limitar a entrada de água e sais solúveis na estrutura [35].

A Tabela 4 resume os resultados de compatibilidade das propriedades físicas e mecânicas, na qual é possível verificar que apenas a argamassa A3 apresentou todos os valores similares aqueles identificados nas argamassas históricas de Belém. Entretanto, considerando que a taxa de secagem D2 apresentou teor de umidade relativamente baixo nas amostras A1, A3M50 e A2M25 e, ainda, que os valores D2, ainda assim, favorecem uma boa secagem, pode-se considerar que estas amostras teriam comportamento compatível com algumas das argamassas históricas de Belém.

| Argamassa | Compatibilidade das Propriedades Físicas e Mecânica | | | | |
|-----------|---|--------|--|----------------------------|--|
| | Rc (Mpa) | Pa (%) | CCC _{0-60min} (Kg/m ² min ^{1/2}) | D1 (Kg/m ² min) | D2 (Kg/m ² min ^{1/2}) |
| A1M50 | - | + | + | + | - |
| A1 | + | + | + | + | + |
| A3M50 | + | + | + | + | + |
| A3 | + | + | + | + | + |
| A2M25 | + | + | + | + | + |

+ : compatível

- : não compatível

Tabela 4. Resumo dos resultados de compatibilidade das propriedades físicas e mecânicas.

3.3.3. Aplicação

Como aplicação prática, foi escolhida uma amostra de argamassa histórica para avaliar individualmente suas características e propriedades e, assim, indicar qual argamassa seria mais compatível, levando em conta as propriedades físicas e mecânicas. Deste modo, a Tabela 5 mostra as propriedades da argamassa histórica CCA-RIN 4 (caracterizada no primeiro artigo da tese) e as propriedades das argamassas de restauro, à exceção da argamassa A1M50, uma vez que já foi constatado que esta não é uma argamassa compatível.

| CCA-RIN 4 | Compatibilidade das Propriedades Físicas e Mecânica | | | | |
|-----------|---|---------|--|----------------------------|--|
| | Rc (Mpa) | Pa (%) | CCC _{0-60min} (Kg/m ² min ^{1/2}) | D1 (Kg/m ² min) | D2 (Kg/m ² min ^{1/2}) |
| | 3.25 | 27 | 1.0 | 0.0019 | 0.23 |
| A1 | 1.11 - 1.26 | 29 - 31 | 1.72 - 2.14 | 0.0015 - 0.0019 | 0.015 |
| A3M50 | 2.02 - 2.27 | 29 | 1.30 - 1.33 | 0.0047 - 0.0051 | 0.046 |
| A3 | 1.10 - 1.05 | 27 - 28 | 1.17 - 1.27 | 0.0035 | 0.026 |
| A2M25 | 3.25 - 3.70 | 26 - 27 | 1.19 - 1.33 | 0.0042 - 0.0048 | 0.039 |

Tabela 5. Matriz experimental do planejamento fatorial 2² para as argamassas de restauro: fatorial duplicado e três pontos centrais.

A argamassa A2M25 pode atingir resistências mecânicas superiores à da argamassa histórica, podendo ocasionar tensões excessivas e, conseqüentemente, danos aos materiais históricos. Ao mesmo tempo, verifica-se que a porosidade aberta desta argamassa de restauro pode atingir níveis inferiores ao da argamassa histórica, sendo mais um ponto de incompatibilidade da amostra A2M25.

A argamassa A1 apresentou coeficiente de capilaridade elevado, quando comparado à argamassa CCA-RIN 4 e, por outro lado, apresentou taxas de secagem baixas, o que pode favorecer a absorção de água e dificultar a saída de umidade, comportamento não compatível com o material original e de consequências não desejáveis para estruturas históricas. Além disso, a baixa taxa de secagem não favorece as trocas gasosas, o que também não é um comportamento adequado às estruturas históricas.

As argamassas A3 e A3M50 apresentam valores compatíveis com o material histórico. A resistência mecânica destas amostras é inferior à argamassa CCA-RIN 4 e, assim, não ocasionará tensões excessivas e ao mesmo tempo pode tornar possível a reversibilidade sem ocasionar danos aos materiais históricos.

O coeficiente de capilaridade por contato das argamassas de restauro A3 e A3M50 atingiu níveis levemente superiores aqueles encontrados no material histórico, o que poderia ser prejudicial às estruturas, pois facilitaria uma maior presença de umidade. Entretanto a taxa de secagem D1 pode compensar essa maior capilaridade, uma vez que a argamassa A3 tem D1 quase duas vezes maior do que material histórico, enquanto a argamassa A3M50 tem valores superiores ao dobro do encontrado no material histórico. Ainda, a taxa de secagem D2 também se mostrou superior nestas argamassas de restauro, se comparada à argamassa histórica. Com isso, a compatibilidade se torna possível frente ao comportamento na presença de umidade, uma vez que as argamassas A3 e A3M50 tem elevada capacidade de trocas gasosas e conseqüentemente não favorece a permanência excessiva de umidade no interior das estruturas, apesar de seu coeficiente de capilaridade levemente superior.

É provável que a argamassa A3M50 tenha uma maior durabilidade e resistência às intempéries e, conseqüentemente, possibilite uma maior proteção das alvenarias na qual poderá ser aplicado. Isto porque a hidraulicidade fornecida pela presença de MK torna o material mais resistente à presença de água, um dos agentes mais ocasiona danos nas estruturas históricas. Ainda, a resistência por meio da hidraulicidade desta argamassa pode ser desejável em regiões de elevada umidade relativa ou que estejam em ambiente salino, porém são necessários estudos mais aprofundados sobre a durabilidade destas argamassas frente à estes agentes intempéricos tornaria possível determinar tal hipótese.

4. CONCLUSÕES

O baixo teor de portlandita, ou mesmo a sua ausência em determinadas amostras, indica que as reações de hidratação e/ou carbonatação estão praticamente finalizadas aos 90 dias, uma vez que este mineral é um dos principais responsáveis por estas duas reações. Entretanto, é possível que o pequeno teor de CAH e portlandita aos 90 dias, em algumas amostras, ainda alterem seu comportamento físico e mecânico, porém não serão mudanças drásticas, o que torna os resultados confiáveis a nível de avaliação de compatibilidade.

Como o esperado, as argamassas de cal apresentaram composição mineralógica mais compatível com aquela encontrada no material histórico. Por outro lado, a mineralogia das argamassas de cal-MK indicou a formação de produtos hidráulicos logo nos primeiros dias de cura, o que denota um rápido endurecimento e elevada resistência mecânica inicial, o que pode ser desejável em obras de restauro hoje em dia.

O metacaulim proveniente da calcinação de um resíduo industrial se mostrou eficiente no fornecimento de hidraulicidade às argamassas e, como dito anteriormente, não favorece a formação de sais solúveis, podendo ser uma alternativa ao emprego de cimento Portland, o qual muitas vezes é usado com este intuito, porém a presença de sulfatos em sua composição acaba por favorecer a formação de eflorescências.

A coloração amarronzada das argamassas históricas é proveniente de agregados com presença de O-OH de Fe, especialmente associada a caulinita de solos e sedimentos superficiais. Entretanto, neste trabalho usou-se caulinita cuja aplicação industrial (cobertura de papel) almeja uma coloração extraordinariamente branca e, por isso, requer a retirada do O-OH de Fe, durante o processo de beneficiamento. Por esta razão as argamassas de cal-MK não obtiveram coloração satisfatória.

No geral, as diferentes misturas apresentaram similaridades com as propriedades físicas e mecânicas encontradas nas argamassas históricas, indicando que a diferente gama de comportamentos identificados nas argamassas de restauro pode ser compatível com diferentes tipos de argamassas históricas e alvenarias antigas, o que torna o presente trabalho válido como referência para outros estudos

e para aplicações práticas na área da conservação e restauro de alvenarias históricas.

Um dos comportamentos mais interessantes identificados nas argamassas de cal-MK foi a sua elevada capacidade secagem e de trocas gasosas, representada pelas boas taxas de secagem, o que é bastante bem-vindo em sistemas construtivos históricos.

O emprego de gráficos de contorno foi útil para identificar as compatibilidades entre as argamassas históricas e as argamassas de restauro, e também para prever o comportamento de misturas diferentes daquelas apresentadas. Além disso, é possível identificar as tendências dos valores que podem ser alcançados usando níveis abaixo ou acima das variáveis independentes adotados neste trabalho.

É provável que as argamassas de restauro com MK sejam mais resistentes ao intemperismo em relação aquelas de cal aérea, porém somente a aplicação prática ou um ensaio de envelhecimento acelerado indicaria se tal hipótese pode ser confirmada.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem às agências brasileiras: CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) e CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico), pela bolsa de doutorado concedida ao primeiro autor. Também agradecemos aos laboratórios onde a pesquisa foi desenvolvida e pelo suporte pessoal: a) Laboratório de Caracterização Mineral (LCM); b) Laboratório de Conservação, Restauração e Reabilitação (LACORE); c) Departamento de Edifícios do Laboratório Nacional de Engenharia Civil (LNEC); d) Laboratório de Sedimentologia (LABSED) e; e) Laboratório de Engenharia Civil (LEC); em especial ao técnico Aldemir Sotero (LCM), ao técnico Everaldo Cunha (LABSED); às técnicas Anabela Manteigas e Dora Santos (LNEC), às professoras doutoras Rose Norat e Thais Sanjad (LACORE). Agradecemos também ao DPHAC (Departamento de Patrimônio Histórico, Artístico e Cultural) pela permissão para coletar as amostras utilizadas nesta pesquisa. Os autores também agradecem à Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação (Universidade Federal do Pará) pela tradução do artigo pelo Programa de Apoio à Publicação Qualificada (EDITAL PAPQ 2019).

REFERÊNCIAS

- [1] M. Singh, S. Vinodh Kumar, S.A. Waghmare, P.D. Sabale, Aragonite-vaterite-calcite: Polymorphs of CaCO₃ in 7th century CE lime plasters of Alampur group of temples, India, *Constr. Build. Mater.* (2016). doi:10.1016/j.conbuildmat.2016.02.191.
- [2] M.R. Veiga, Air lime mortars: What else do we need to know to apply them in conservation and rehabilitation interventions? A review, *Constr. Build. Mater.* 157 (2017) 132–140. doi:10.1016/j.conbuildmat.2017.09.080.
- [3] F. Pacheco-Torgal, J. Faria, S. Jalali, Some considerations about the use of lime-cement mortars for building conservation purposes in Portugal: A reprehensible option or a lesser evil?, *Constr. Build. Mater.* 30 (2012) 488–494. doi:10.1016/j.conbuildmat.2011.12.003.
- [4] A. Jornet, G. Cavallo, M. Technology, M. Technology, Comparison between Traditional , Lime Based , and Industrial , Dry Mortars, (2012). doi:10.1007/978-94-007-4635-0.
- [5] P. Maravelaki-Kalaitzaki, A. Bakolas, I. Karatasios, V. Kilikoglou, Hydraulic lime mortars for the restoration of historic masonry in Crete, *Cem. Concr. Res.* 35 (2005) 1577–1586. doi:10.1016/j.cemconres.2004.09.001.
- [6] E. Aggelakopoulou, A. Bakolas, A. Moropoulou, Properties of lime-metakaolin mortars for the restoration of historic masonries, *Appl. Clay Sci.* 53 (2011) 15–19. doi:10.1016/j.clay.2011.04.005.
- [7] R.J. Ball, G.L.A. Pesce, C.R. Bowen, G.C. Allen, Characterisation of Lime/Metakaolin Paste Using Impedance Spectroscopy, *Key Eng. Mater.* 517 (2012) 487–494. doi:10.4028/www.scientific.net/KEM.517.487.
- [8] G. Matias, P. Faria, I. Torres, Lime mortars with heat treated clays and ceramic waste: A review, *Constr. Build. Mater.* 73 (2014) 125–136. doi:10.1016/j.conbuildmat.2014.09.028.
- [9] M.R. Veiga, A. Santos Silva, M. Tavares, A.R. Santos, N. Lampreia, Characterization of renders and plasters from a 16th century Portuguese military structure: chronology and durability, *Restor. Build. Monum. an Int. J. = Bauinstandsetz. Und Baudenkmalpf. Eine Int. Zeitschrift.* 19 (2013) 223–238.

- [10] A.S. Silva, A. Gameiro, J. Grilo, R. Veiga, A. Velosa, Long-term behavior of lime-metakaolin pastes at ambient temperature and humid curing condition, *Appl. Clay Sci.* 88–89 (2014) 49–55. doi:10.1016/j.clay.2013.12.016.
- [11] M. Clausi, S.C. Tarantino, L.L. Magnani, M.P. Riccardi, C. Tedeschi, M. Zema, Metakaolin as a precursor of materials for applications in Cultural Heritage: Geopolymer-based mortars with ornamental stone aggregates, *Appl. Clay Sci.* 132–133 (2016) 589–599. doi:10.1016/j.clay.2016.08.009.
- [12] M.S. Barata, R.S. Angélica, Caracterização dos resíduos caulíníticos das indústrias de mineração de caulim da amazônia como matéria-prima para produção de pozolanas de alta reatividade, *Cerâmica.* 58 (2012) 36–42. doi:10.1590/s0366-69132012000100007.
- [13] M.L. de S. Rezende, R.R. Menezes, G. de A. Neves, J.W.B. Nascimento, A.F. Leal, Utilização do resíduo de caulim em blocos de vedação, *Rem Rev. Esc. Minas.* 61 (2010) 285–290. doi:10.1590/s0370-44672008000300004.
- [14] A. Gameiro, A. Santos Silva, P. Faria, J. Grilo, T. Branco, R. Veiga, A. Velosa, Physical and chemical assessment of lime-metakaolin mortars: Influence of binder:aggregate ratio, *Cem. Concr. Compos.* 45 (2014) 264–271. doi:10.1016/j.cemconcomp.2013.06.010.
- [15] CEN, Methods of test for mortars for masonry. Part 3: determination of consistency of fresh mortar (by flow table), (2006).
- [16] I. Instituto Português da Qualidade, NP EN 14146 - Métodos de ensaio para pedra natural: Determinação do módulo de elasticidade dinâmico (através da medição da frequência de ressonância fundamental), (2006).
- [17] CEN, EN 1015-11: 1999: Methods of test for mortar for masonry – Part 11: Determination of flexural and compressive strength of hardened mortar. European Committee for Standardization, Brussels., 1999.
- [18] CEN, Conservation of cultural property. Test methods. Determination of water absorption by capillarity., En 15801. (2009).
- [19] CEN, Conservation of cultural heritage - Test, methods - Determination of drying properties., EN 16322:2013. (2013).

- [20] I. Instituto Português da Qualidade, Métodos de ensaio para pedra natural. Determinação das massas volúmicas real e aparente e das porosidades total e aberta., Np En 19362008. (2008).
- [21] V. Pavlík, M. Užáková, Effect of curing conditions on the properties of lime, lime–metakaolin and lime–zeolite mortars, *Constr. Build. Mater.* 102 (2016) 14–25. doi:10.1016/j.conbuildmat.2015.10.128.
- [22] A. Gameiro, A. Santos Silva, P. Faria, J. Grilo, T. Branco, R. Veiga, A. Velosa, Physical and chemical assessment of lime–metakaolin mortars: Influence of binder:aggregate ratio, *Cem. Concr. Compos.* 45 (2014) 264–271. doi:10.1016/j.cemconcomp.2013.06.010.
- [23] C. Fiori, M. Vandini, S. Prati, G. Chiavari, Vaterite in the mortars of a mosaic in the Saint Peter basilica, Vatican (Rome), *J. Cult. Herit.* 10 (2009) 248–257. doi:10.1016/j.culher.2008.07.011.
- [24] A. Gameiro, A. Santos Silva, R. Veiga, A. Velosa, Hydration products of lime–metakaolin pastes at ambient temperature with ageing, *Thermochim. Acta.* 535 (2012) 36–41. doi:10.1016/j.tca.2012.02.013.
- [25] C. Borges, A. Santos Silva, R. Veiga, Durability of ancient lime mortars in humid environment, *Constr. Build. Mater.* 66 (2014) 606–620. doi:10.1016/j.conbuildmat.2014.05.019.
- [26] A. Bakolas, G. Biscontin, V. Contardi, E. Franceschi, A. Moropoulou, D. Palazzi, E. Zendri, Thermoanalytical research on traditional mortars in Venice, *Thermochim. Acta.* 269–270 (1995) 817–828. doi:10.1016/0040-6031(95)02574-X.
- [27] A. Bakolas, E. Aggelakopoulou, A. Moropoulou, S. Anagnostopoulou, Evaluation of pozzolanic activity and physicochemical characteristics in metakaolin–lime pastes, *J. Therm. Anal. Calorim.* 84 (2006) 157–163. doi:10.1007/s10973-005-7262-y.
- [28] A. Shvarzman, K. Kovler, G. Grader, G. Shter, The effect of dehydroxylation/amorphization degree on pozzolanic activity of kaolinite, *Cem. Concr. Res.* 33 (2003) 405–416. doi:10.1016/S0008-8846(02)00975-4.
- [29] A. Arizzi, G. Cultrone, Aerial lime-based mortars blended with a pozzolanic

additive and different admixtures: A mineralogical, textural and physical-mechanical study, *Constr. Build. Mater.* 31 (2012) 135–143. doi:10.1016/j.conbuildmat.2011.12.069.

[30] G. Jiang, Z. Rong, W. Sun, Effects of metakaolin on mechanical properties, pore structure and hydration heat of mortars at 0.17 w/b ratio, *Constr. Build. Mater.* 93 (2015) 564–572. doi:10.1016/j.conbuildmat.2015.06.036.

[31] N. Ukrainczyk, T. Matusinovic, S. Kurajica, B. Zimmermann, J. Sipusic, Dehydration of a layered double hydroxide — C₂AH₈, *464 (2007) 7–15*. doi:10.1016/j.tca.2007.07.022.

[32] Ö. Cizer, K. Van Balen, D. Van Gemert, Competition between Hydration and Carbonation in Hydraulic Lime and Lime-Pozzolana Mortars, *Adv. Mater. Res.* 133–134 (2010) 241–246. doi:10.4028/www.scientific.net/AMR.133-134.241.

[33] A. Sciences, A. Sciences, Historic Mortars, *Hist. Mortars.* (2012). doi:10.1007/978-94-007-4635-0.

[34] M. do R. Veiga, Argamassas de cal para conservação e reabilitação de edifícios: conhecimento consolidado e necessidades de investigação, *Ambient. Construído.* 18 (2018) 85–96. doi:10.1590/s1678-86212018000400295.

[35] M. do R. Veiga, J. Aguiar, A. Santos Silva, F. Carvalho, *Conservação e renovação de revestimentos de paredes de edifícios antigos*, 1st ed., 2004.

[36] T. Diaz Gonçalves, V. Brito, Differential thermal expansion as a cause of salt decay: literature review, experiments, and modelling of micro and macro effects on Ançã limestone, *Stud. Conserv.* 62 (2017) 310–328. doi:10.1080/00393630.2016.1140860.

[37] A.M.S. Loureiro, R.S. Angélica, T.A.B.C. Sanjad, M.M. de Oliveira, M.L. da Costa, Eflorescência salina na igreja de Santo Alexandre, Belém - PA, *Ambient. Construído.* 15 (2015) 71–83. doi:10.1590/s1678-86212015000300027.

[38] A.E. Charola, Salts in the Deterioration of Porous Materials: An Overview, *J. Am. Inst. Conserv.* 39 (2000) 327–343. doi:10.1179/019713600806113176.

5 CONCLUSÕES

A tese culminou na determinação das principais características e propriedades das argamassas históricas de Belém do Pará dos séculos XVIII e XIX, as quais tinham como principal ligante a cal obtida a partir da calcinação de conchas de sambaquis. Devido às técnicas rudimentares de produção da cal, foram identificados fragmentos de conchas e nódulos brancos ao longo da matriz da argamassa. Tais fragmentos foram diminuindo de dimensão e quantidade com o passar dos anos, o que indica uma evolução no processo de produção de cal e/ou o esgotamento da matéria-prima utilizada, resultando, por conseguinte, em uma diminuição do teor de ligante nas argamassas.

Nestas argamassas, o agregado oriundo de sedimentos fluviais ou de solo pantanoso possibilitou a presença de um agregado bem graduado e resistente que, juntamente com o alto teor de ligante, resultou em uma argamassa resistente e deformável, o que reflete o ótimo estado de conservação em que este material se encontrava nas edificações, mesmo aquelas abandonadas por muitos anos.

Os resultados mostraram que, apesar de os relatos históricos não mencionarem o uso de argamassas com aditivos pozolânicos, foram identificados produtos hidráulicos na matriz da argamassa, o que pode ter influenciado na sua elevada resistência mecânica. É provável que as matérias primas calcinadas para obtenção de cal ou mesmo os fornos onde o material era calcinado, tenham fornecido acidentalmente aditivos pozolânicos, conforme descrito no primeiro artigo da tese.

O emprego de técnicas construtivas portuguesas com adaptações ao que a região amazônica oferecia como matéria-prima, resultou em uma textura rudimentar aos rebocos locais, bem como comportamentos diferenciados, quando comparados às argamassas de outras localidades. É possível afirmar que o uso de materiais locais acarretou uma regionalização das edificações belenenses que as diferenciam de edificações portuguesas e de outras regiões do mundo, as tornando exemplares únicos da arquitetura luso-brasileira.

As alternativas propostas para estimar a relação ligante:agregado mostraram resultados estatisticamente iguais, à exceção da quantificação por DSC de argamassas que possuem baixo teor de ligante. Com isso, constatou-se que com cerca de 3g de amostra é possível quantificar o teor dos componentes presentes sem recorrer à análise química via úmida, o que pode ser útil quando há apenas uma pequena quantidade de material disponível para coleta.

Além disso, a tese comprovou que é possível elaborar argamassas de cal-metacaulim compatíveis com as argamassas históricas de Belém, utilizando resíduos da indústria do caulim para cobertura de papel. Os resultados mostraram que são argamassas com elevada

capacidade de trocas gasosas, o que é bastante desejável em sistemas construtivos históricos. Ademais, os valores de capilaridade e taxa de secagem destas argamassas indicam que se trata de um material durável, uma vez que este demora a saturar e favorece a secagem, limitando o tempo de permanência da umidade no interior das argamassas.

Apesar de as argamassas de restauro apresentarem mineralogia diferente das argamassas históricas, tais minerais não influenciaram negativamente no seu comportamento, garantindo a compatibilidade com o material histórico. Não foram detectados sais solúveis na mineralogia, o que poderia ocasionar eflorescências salinas e, conseqüentemente, danos às alvenarias históricas.

Os resultados apresentados mostram uma vasta gama de características e propriedades obtidas por meio das propostas de argamassas de restauro, que podem servir como parâmetro de comparação com outros estudos ou mesmo para aplicações práticas em alvenarias históricas. Ao final foi possível identificar as argamassas de restauro mais compatíveis com as argamassas históricas de Belém do Pará, Norte do Brasil, usadas neste estudo.

Entretanto, no quesito coloração as argamassas de restauro não apresentaram compatibilidade satisfatória. Desta forma, salienta-se a busca de meios para atingir a cor amarronzada, típica das argamassas históricas, seja por meio de pigmentos ou mesmo por meio de outros resíduos industriais caulíníticos com maior teor de O-OH de Fe, em pesquisas futuras.

Ressalta-se ainda a necessidade de realização de trabalhos com aplicações *in loco*, para verificação do comportamento das argamassas compatíveis em situações reais, isto é, aplicadas em alvenarias históricas dos séculos XVIII e XIX, como continuidade da presente tese.

REFERÊNCIAS

- Adriano P., Santos Silva A., Veiga R., Mirão J., Candeias A. 2009. Microscopic characterisation of old mortars from the Santa Maria Church in Évora. *Materials Characterization*, **60**: 610-620.
- Aggelakopoulou E. Bakolas A., Moropoulou A. 2011. Properties of lime-metakaolin mortars for the restoration of historic masonries. *Applied Clay Science*, **53**: 15-19.
- Associação dos Arquitectos Portugueses. 1980. *Arquitectura popular em Portugal*. Lisboa, Fundação Calouste Gulbenkian , 139p.
- Ball R., Pesce G., Bowen C., Allen G. 2012. Characterisation of lime/metakaolin paste using impedance spectroscopy. *Key Engineering Materials*, **517**: 487-494.
- Barata M. & Angélica R. 2012. Caracterização dos resíduos caulíníticos das indústrias de mineração de caulim da Amazônia como matéria-prima para produção de pozolanas de alta reatividade. *Cerâmica*, **58**: 36-42.
- Barbero-Barrera M., Maldonado-Ramos L., Balen K., García-Santos A., Neila-González F. 2014. Lime render layer: An overview of their properties. *Journal of Cultural Heritage*, **15**: 326-330.
- Biscontin G., Birelli M., Zendri E. 2002. Characterization of binder employed in the manufacture of Venetian historical mortar. *Journal of Cultural Heritage*, **3**: 31-37.
- Borges C., Santos Silva A., Veiga R. 2014. Durability of ancient lime mortars in humid environment. *Construction and Building Materials*, **66**: 606-620.
- Callebaut K., Elsen J., Van Balen K., Viaene W. 2001. Nineteenth century hydraulic restoration mortar in the Saint Michael's Church (Leuven, Belgium) Natural hydraulic lime or cement? *Cement and Concrete Research*, **31**: 397-403.
- Clausi M., Tarantino S., Magnani L., Riccadi M., Tedeschi C., Zema M. 2016. Metakaolin as a precursor of materials for applications in cultural heritage: Geopolymer-based mortar with ornamental stone aggregates. *Applied Clay Science*, **132-133**: 589-599.
- Colantuono A., Dal Vecchio S., Marina O., Mascolo G., Vitale A. 1996. Cement-lime mortar joining porous stones of masonries able to stop the capillary rise of water. *Cement and Concrete Research*, **26**: 861-868.
- Colleparidi M. 1990. Degradation and restoration of masonry walls of historical buildings. *Materials and Structures*, **23**: 81-102.
- Cruz E. 1973. *História de Belém*. Belém, Universidade Federal do Pará, 343p.
- Damas A., Veiga R., Faria P., Santos Silva A. 2018. Characterisation of old azulejos setting mortars: A contribution to the conservation of this type of coatings. *Construction and Building Materials*, **171**: 128-139.
- Degryse P., Elsen J., Waelkens M. 2002. Study of ancient mortars from Sagalassos (Turkey) in view of their conservation. *Cement and Concrete Research*, **32**: 1457-1463.
- Elsen J. Microscopy of historic mortars - a review. 2006. *Cement and Concrete Research*, **36**: 1416-1424.
- Elsen J., Brustsaert A., Deckers M., Brulet R. 2004. Microscopical study of ancient mortars from Tournai (Belgium). *Materials Characterization*, **53**: 289-294.

- Ferreira A. 1983. *Viagem filosófica ao Rio Negro*. Belém, Museu Paraense Emílio Goeld, 119p.
- Fiori C., Vandini M., Prati S., Chiavari G. 2009. Vaterite in the mortars of a mosaic in the Saint Peter basilica, Vatican (Rome). *Journal of Cultural Heritage*, **10**: 248-257.
- Gameiro A., Santos Silva A., Veiga R., Velosa A. 2012. Hydration products of lime-metakaolin pastes at ambient temperature with ageing. *Thermochimica Acta*, **535**: 36-41.
- García-Esparza J., Pardo F., Palmero L. 2017. A multi-analysis characterization of medieval and vernacular coating mortars in rural Valencia (Spain): An experimental study for a Heritage Action Plan. *Journal of Cultural Heritage*, **31**: 83–96.
- Gleize P., Motta E., Silva D., Roman H. 2009. Characterization of historical mortars from Santa Catarina (Brazil). *Cement and Concrete Composites*, **31**: 342-36.
- Hormes J., Diekamp A., Klysubun W., Bovenkamp G., Börste N. 2016. The characterization of historic mortars: A comparison between powder diffraction and synchrotron radiation based X-ray absorption and X-ray fluorescence spectroscopy. *Microchemical Journal*, **125**: 190–195.
- Instituto Português do Património Arquitectónico. 2002. *Património estudos: ciências e técnicas aplicadas ao património*. Lisboa, IPPAR, 69p.
- İpekoglu B., Böke H., Çizer Ö. 2007. Assessment of material use in relation to climate in historical buildings. *Building and Environment*, **42**: 970-978.
- Jornet A., Mosca C., Cavallo G., Corredig G. 2010. Comparison between traditional, lime based, and industrial, dry mortar. In: 2nd Historic Mortar Conference, Prague. *Anais*. p. 227-237.
- Kanan M. 2008. *Manual de conservação e Intervenção em argamassas e revestimentos à base de cal*. Brasília, DF, IPHAN, 172p.
- Maravelaki-Kalaitzaki P., Bakolas A., Karatasios I., Kilikoglou V. 2005. Hydraulic lime mortars for the restoration of historic masonry in Crete. *Cement and Concrete Research*. **35**: 1577-1586.
- Maravelaki-Kalaitzaki P., Bakolas A., Moropoulou A. 2003. Physico-chemical study of Cretan ancient mortars. *Cement and Concrete Research*, **33**: 651-661.
- Maria S. 2010. Methods for porosity measurement in lime-based mortars. *Construction and Building Materials*, **24**: 2572-2587.
- Matias G., Faria P., Torres I. 2014. Lime mortars of heat treated clays and ceramic waste: A review. *Construction and Building Materials*, **73**: 125-136.
- Menezes M., Veiga R., Santos A. 2012. *Técnicas tradicionais de revestimentos históricos exteriores: Relatos de entrevistas com artífices sobre técnicas tradicionais de revestimentos de cal*. Lisboa, LNEC, 59p.
- Middendorf B., Hughes J., Callebaut K., Baronio G., Papayianni I. 2005. Investigative methods for the characterisation of historic mortars - Part 2: Chemical characterisation, *Materials and Structures*, **38**: 761–769.
- Miriello D., Barca D., Bloise A., Ciarallo A., Crisci G., Rose T., Gattuso C., Gazineo F., Russa M. 2010. Characterisation of archaeological mortars from Pompeii (Campania, Italy) and identification of construction phases by compositional data analysis. *Journal of Archaeological Science*, **37**: 2207-2223.

- Moropoulou A., Bakolas A., Bibikou K. 2000. Investigation of the technology of historic mortars. *Journal of Cultural Heritage*, **1**: 45-58.
- Mosquera M., Benitez D., Perry S. 2002. Pore structure in mortar applied on restoration: effect on properties relevant to decay of granite buildings. *Cement and Concrete Research*, **32**: 1883-1888.
- Nijland T., Larbi J., van Hees R., Lubelli B., Rooij M. 2007. Self healing phenomena in concretes and masonry mortars: a microscopic study. *In: 1^o International Conference On Self-Healing Materials*, Noordwijk. *Anais....* p.01-09.
- Oliveira M. 2006. *Tecnologia da conservação e da restauração: materiais e estruturas*. Salvador, EDUFBA, 244p.
- Paama L., Pitkanen I., Rönkkömäki H., Perämäki P. 1998. Thermal and infrared spectroscopic characterization of historical mortars. *Thermochimica Acta*, **320**: 127-133.
- Pacheco-Torgal F., Faria J., Jalali S. 2012. Some considerations about the use of lime–cement mortars for building conservation purposes in Portugal: A reprehensible option or a lesser evil? *Construction and Building Materials*, **30**: 488-292.
- Petrucci E. 1978. *Materiais de Construção*. Porto Alegre, Editora Globo, 435p.
- Rezende M., Menezes R., Neves G., Nascimento J., Leal A. 2008. Utilização do resíduo do caulim em blocos de vedação. *REM: Revista Escola de Minas*, **61** (3): 285-290.
- Santiago C. 2007. *Argamassas tradicionais de cal*. Salvador, EDUFBA, 202p.
- Santiago C. 2012. O restauro de argamassa de cal no Brasil. *Construindo*, **04**: 67-78.
- Santos Silva A., Gameiro A., Grilo J., Veiga R., Velosa A. 2014. Long-term behavior of lime-metakaolin pastes at ambient temperature and humid curing condition. *Applied Clay Science*. **88-89**: 49-55.
- Santos Silva A. & Reis M. 2011. *Caracterização de argamassas antigas*. Lisboa, LNEC, 16p.
- Schueremans L., Cizer Ö., Janssens E., Serré G., Van Balen K. 2011. Characterization of repair mortars for the assessment of their compatibility in restoration projects: Research and practice. *Construction and Building Materials*, **25**: 4338-4350.
- Silva F. & Pereira O. 1998. *Arquitetura luso-brasileira no maranhão*. Belo Horizonte, Ed. Formato, 177p.
- Singh M., Kumar S., Waghmare S., Sabale P. Aragonite–vaterite–calcite: Polymorphs of CaCO₃ in 7th century CE lime plasters of Alampur group of temples, India. *Construction and Building Materials*, **112**: 386-397.
- Theodoridou M., Ioannou I., Philokyrou M. 2013. New evidence of early use of artificial pozzolanic material in mortar. *Journal of Archaeological Science*, **40**: 3263-3269.
- Thomsom M., Lindqvist J., Elsen J., Groot C. 2004. Porosity of historic Mortars. *In: XIII International Brick And Block Masonry Conference*, Amsterdam. *Anais*. p.1-10.
- Van Balen K., Papayianni I., Van Hees R., Binda L., Waldum A. 2005. Introduction to requirements for and functions and properties of repair mortars. *Materials and Structures*, **38**: 781-785.
- Vasconcellos S. 1979. *Arquitetura no Brasil: sistemas construtivos*. Belo Horizonte, Rona Editora, 186p.

- Vegas F., Mileto C., Fratini F., Rescic S. 2010. May a building stand upon gypsum structural wall and pillars? The use of masonry made of gypsum in traditional architecture in Spain. *International Masonry Conference*, **8**: 1-9.
- Veiga R. 2006. *Argamassas de Cal na Conservação de Edifícios Históricos*. Lisboa, LNEC, 24p .
- Veiga R. 2009. *Argamassas na Conservação*. Lisboa, LNEC, 26p.
- Veiga R. 2017. Air lime mortars: What else do we need to know to apply them in conservation and rehabilitation interventions? A review. *Construction and Building Materials*. **157**: 132–140.
- Veiga R., Aguiar J., Santos Silva A., Carvalho F. 2004. *Conservação e renovação de revestimentos de paredes de edifícios antigos*. Lisboa, LNEC, 126p.
- Veiga R., Santos Silva A., Tavares M., Santos A., Lampreia N. 2013. Characterization of renders and plasters from a 16th century Portuguese military structure: chronology and durability. *Restoration of Buildings and Monuments*, **19**: 223–238.
- Velosa A., Coroado J., Veiga R., Rocha F. 2007. Characterisation of roman mortars from Conímbriga with respect to their repair. *Materials Characterization*, **58**: 1208-1216.



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA E GEOQUÍMICA

PARECER

Sobre a Defesa Pública da Tese de Doutorado de ALEXANDRE MÁXIMO SILVA LOUREIRO

A banca examinadora da Tese de Doutorado de **ALEXANDRE MÁXIMO SILVA LOUREIRO** orientando do Prof. Dr. Rômulo Simões Angélica (UFPA), composta pelos professores doutores Thais Alessandra B. C. Sanjad (UFPA), Cybèle Celestino Santiago (UFBA), Marcelo de Souza Picanço (UFPA), e Roberto de Freitas Neves (UFPA), após apresentação da sua tese intitulada “**ARGAMASSAS HISTÓRICAS DE BELÉM DO PARÁ**”, emite o seguinte parecer:

O candidato realizou sua apresentação de forma clara, bem organizada e com segurança no tempo estipulado. Durante a arguição, demonstrou domínio da temática abordada e respondeu às perguntas formuladas pela banca. O trabalho escrito foi apresentado na forma de três artigos, sendo um já aceito para publicação em periódico de impacto internacional. Os artigos correspondem a importantes contribuições do conhecimento da geologia e geoquímica para a ciência da conservação e do restauro, pel(o)a: possibilidade de identificar a relação ligante:agregado das argamassas antigas com quantidade mínima de amostra; entendimento sobre a relação da presença de areia com o processo de carbonatação da cal; caracterização do tempo das reações da argamassa de restauro e; possibilidade de avaliar o comportamento da argamassa de restauro antes da sua aplicação por meio das análises laboratoriais.

Finalmente, a banca examinadora decidiu por unanimidade aprovar a tese de doutorado.

Belém, 16 de setembro de 2019.

Prof. Dr. Rômulo Simões Angélica (Orientador – UFPA)

Prof.ª Dr.ª Thais Alessandra B. C. Sanjad (UFPA)

Prof.ª Dr.ª Cybèle Celestino Santiago (UFBA)

Prof. Dr. Marcelo de Souza Picanço (UFPA)

Prof. Dr. Roberto de Freitas Neves (UFPA)