

**Universidade Federal do Rio Grande do Sul**  
**Programa de Pós-Graduação em Ciências dos Materiais**



**FUNCIONALIZAÇÃO DE SUPERFÍCIES DE AZULEJOS HISTÓRICOS  
COM ORGANOSSILANO PARA A OBTENÇÃO DE SUPERFÍCIES  
HIDROFÓBICAS COM A FINALIDADE DE PRESERVAÇÃO E  
CONSERVAÇÃO DO VIDRADO**

**Renata Barbosa Ferrari Curval**

**Tese de Doutorado**

Porto Alegre, Agosto, 2015

**Universidade Federal do Rio Grande do Sul**  
**Programa de Pós-Graduação em Ciências dos Materiais**

**FUNCIONALIZAÇÃO DE SUPERFÍCIES DE AZULEJOS HISTÓRICOS  
COM ORGANOSSILANO PARA A OBTENÇÃO DE SUPERFÍCIES  
HIDROFÓBICAS COM A FINALIDADE DE PRESERVAÇÃO E  
CONSERVAÇÃO DO VIDRADO\***

**Renata Barbosa Ferrari Curval**

Tese realizada sob a orientação da Prof.<sup>a</sup> Dra. Naira Maria Balzaretto e a co-orientação da Prof.<sup>a</sup> Dra. Thais Alessandra Bastos Caminha Sanjad, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul em preenchimento parcial dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Ciências dos Materiais.

Porto Alegre, 2015

---

\* Trabalho financiado pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES).

*Aos meus pais Enilda e Renato Ferrari, ao meu esposo Alex  
Curval e as minhas filhas Carolina e Isabela Curval.*

## AGRADECIMENTOS

*Agradecer a todas as pessoas e entidades que apoiaram a realização desta tese é grande importância neste momento de finalização do trabalho, pois elas fizeram parte da concretização deste momento.*

*À Universidade Federal do Rio Grande do Sul pela oportunidade a mim oferecida.*

*À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela viabilização da bolsa de estudos nacional e pela bolsa de Doutorado-sanduíche em Portugal, junto ao Programa PDEE.*

*Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais e ao Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados (LAPMA) que permitiram e viabilizaram a execução deste trabalho.*

*Ao Laboratório Nacional de Engenharia Civil de Lisboa (LNEC) que me recebeu e auxiliou em parte da pesquisa, no período de doutorado-sanduíche.*

*Ao Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul que colaborou para a realização de parte dos testes da pesquisa.*

*À Prof.<sup>a</sup> Dra. Naira Maria Balzaretto que além de uma grande mestre soube conduzir como poucos a realização deste sonho desde o momento do aceite para a orientação da pesquisa, em 2011 até o fechamento do capítulo final desta tese. Além de profissional ímpar, uma pessoa humana, capaz de abraçar, entender e acolher de forma ética os obstáculos e problemas enfrentados no decorrer do caminho. Uma profissional aberta a novas propostas, que aceitou o desafio de orientar uma arquiteta em uma tese na área da ciência dos materiais, mesmo sabendo de todas as dificuldades que poderiam surgir no enfrentamento das disciplinas, da pesquisa, dos testes, da busca pelo conhecimento... Naira, o meu mais que Obrigada, a minha gratidão para todo o sempre por teres permitido a realização do meu sonho!*

*À Prof.<sup>a</sup> Thais Alessandra Bastos Caminha Sanjad pela dedicação e o pronto aceite para a orientação desta tese. Seus conhecimentos colaboraram de forma significativa para o desenvolvimento deste trabalho e suas palavras de apoio me confortaram nas horas mais necessárias. Teus incentivos foram essenciais! Muito Obrigada!*

*Ao Engenheiro João Mimoso pela oportunidade de realização da etapa Doutorado-sanduíche junto ao Laboratório Nacional de Engenharia Civil de Lisboa (LNEC), pela supervisão acadêmica, pela disponibilidade em me receber e explicar a história e a técnica do*

*rico acervo azulelar português e por abrir novos horizontes em relação a este estudo através de seus conhecimentos.*

*Ao Prof. Dr. Daniel Weibel por todo conhecimento, dedicação e assistência prestados durante o processo de desenvolvimento da tese e pela inspiração acadêmica que recebi dele ao ouvir suas explicações acerca da funcionalização de superfícies hidrofóbicas, foco da minha tese.*

*À Me. Gabriela Chagas, colega, amiga e profissional exemplar. Pessoa com quem tive a oportunidade de conviver, trabalhar e dividir muitos conhecimentos. Obrigada Gabriela por toda ajuda, pelas palavras, pelo carinho, pelo incentivo apesar da distância. Obrigada de coração por tudo! Sem teu apoio eu não chegaria até aqui!*

*A todos os funcionários e aos colegas da pós-graduação, em especial à Dra. Pamela Mantey, Dra Livia Elisabeth Brandão e Jackeline Barbosa, a quem hoje posso chamar amigas... Meninas, vocês fazem parte desta história! Obrigada!*

*À minha grande família... Aos meus pais Enilda e Renato Ferrari, por me proporcionarem ter um bom caráter, por me mostrarem as faces da vida e me abrirem as portas para as oportunidades... Aos meus avós José e Teresa Ferrari (in memoriam), Lidonez (in memoriam) e Maria Barbosa por fazerem de mim uma esperança de vida deles e torcerem por cada vitória e caminho percorrido. A minha tia Eneida Barbosa e meus primos Fernanda e Felipe Azevedo, por doarem grande parte do seu tempo a mim e a minha família e, principalmente por doarem amor, dedicação e carinho incondicional. Aos meus tios Maria Teresa e Antônio Maciel pelas palavras de apoio, incentivo e por todo carinho recebido na minha estada em Porto Alegre. Finalmente ao meu esposo Alex Curval e as minhas filhas Carolina e Isabela. Alex fostes meu porto seguro, meu amigo, meu companheiro e incentivador de todas as horas... Tuas palavras, conselhos, força e fé me mostraram como chegar até aqui... Obrigada! Carolina e Isabela saibam que vocês são o motivo real da concretização do meu sonho, pois são a minha vida! Uma pessoa só pode ser realizada quando pode ver a felicidade de todos aqueles que por ela torcem e, sou uma pessoa realizada porque vejo a minha felicidade em todos vocês. Obrigada pelo pedacinho de vida que recebi de cada um durante toda minha vida e em especial, nestes quatro anos.*

*À Deus e meus protetores pela vida, saúde, fé, força e felicidade!*

# SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>4</b>
2.1 CONTEXTUALIZAÇÃO HISTÓRICA DO AZULEJO .....	4
2.1.1 Panorama de Estudos Históricos e Técnicos de Azulejos Históricos.....	10
2.2 AZULEJO HISTÓRICO: TÉCNICAS E MATERIAIS .....	16
2.2.1 Técnica de Fabricação de Azulejos Históricos .....	16
2.2.2 Caracterização Química e Mineralógica de Azulejos Portugueses.....	21
2.3 AÇÃO DEGRADATIVA DO AZULEJO HISTÓRICO.....	30
2.3.1 Processos Físicos de Degradação de Azulejos Históricos .....	30
2.3.2 Tipos de Degradação .....	34
2.3.2.1 Fissuração do Vidrado .....	34
2.3.2.2 Queda do Vidrado .....	35
2.3.3 A Desagregação do Biscoito .....	39
2.4 FUNCIONALIZAÇÃO DE SUPERFÍCIE DE VIDRADO DO AZULEJO HISTÓRICO .....	41
2.4.1 Molhabilidade de uma Superfície .....	42
2.4.2 Funcionalização de Superfícies.....	45
2.4.3 Produtos Comerciais Existentes para a Proteção de Azulejos .....	51
<b>3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....</b>	<b>54</b>
3.1 MAPEAMENTO E IDENTIFICAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	55
3.2 TÉCNICAS UTILIZADAS PARA CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E MINERALÓGICA DOS AZULEJOS ANTIGOS DE FACHADA .....	59
3.2.1 Difração de Raios X (DRX).....	59
3.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com EDS.....	59
3.3 FUNCIONALIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE VIDRADA DO AZULEJO.....	59
3.4 MEDIÇÃO DE ÂNGULO DE CONTATO.....	60
3.5 MEDIDA DE ABSORÇÃO.....	60

3.6 PERFILOMETRIA .....	61
3.7 TESTE DE RADIAÇÃO .....	61
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>62</b>
4.1 DEGRADAÇÃO FÍSICA .....	63
4.1.1 Craquelês.....	63
4.1.2 Queda do Vidrado .....	65
4.2 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E MINERALÓGICA.....	65
4.2.1 Caracterização Mineralógica .....	66
4.2.2 Caracterização Química.....	69
4.3 FUNCIONALIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE .....	72
<b>5 CONCLUSÕES .....</b>	<b>82</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>84</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Cúpula do Palácio Nacional de Sintra .....	5
Figura 2 - Marcação no tardo dos azulejos: identificação .....	6
Figura 3 - Fachadas azulejadas na cidade do Porto. Padrão em relevo nas cores amarelo e azul e padrão barba de gato em azul e branco .....	6
Figura 4 - Padrão de azulejo barba de gato e relevado, respectivamente. Parte do acervo da Casa Tait, da cidade do Porto, Portugal. ....	7
Figura 5 - Sobrado da esquina da Rua Benjamin Constant (Rio Grande, RS) com padrão barba de gato. ....	8
Figura 6 - Sobrado dos Azulejos, em Rio Grande, RS, com fachada em padrão barba de gato. ....	8
Figura 7 - Azulejo de caixilho no interior do Palácio Nacional de Sintra, Portugal. ....	11
Figura 8 - Azulejos em Figura de Convite exposta em fachada na Rua Luz Soriano, Bairro Alto, Lisboa, Portugal – uso de cores azul e branco .....	11
Figura 9 - Azulejos estilo tapete na Rua Luz Soriano, Bairro Alto, Lisboa, Portugal .....	12
Figura 10 - Azulejos de tapete simplificados em cor verde e branco presente em fachada na Calçada dos Cardeais, Lisboa, Portugal .....	12
Figura 11 - Azulejo de fachada presente em sobrado na Rua dos Teixeira, Lisboa, Portugal. ....	13
Figura 12 - Paineis de Maria Keil no interior do Metrô de Lisboa, Portugal .....	13
Figura 13 - Padrões de azulejos presentes nas diversas regiões brasileiras, dentre as quais norte e nordeste.....	14
Figura 14 - Azulejo padrão relevo e azulejo padrão barba de gato.....	14
Figura 15 - (a) biscoito cerâmico; (b) vidrado. ....	17
Figura 16 - Etapas envolvidas na produção de azulejos.....	17
Figura 17 - Preparação do barro para a produção do azulejo.....	18
Figura 18 - Barro estendido para adquirir a espessura desejada .....	19
Figura 19 - Peças secas e não vitrificadas da Fundação Odylo Costa Filho, São Luis do Maranhão.....	19
Figura 20 - Peças secas e não vitrificadas da Fundação Odylo Costa Filho, São Luis do Maranhão.....	20

Figura 21 - Técnica da estampilha após a primeira cozedura do azulejo – Fundação Odylo Costa Filho, São Luís do Maranhão. ....	20
Figura 22 - Observações macroscópicas do biscoito cerâmico .....	22
Figura 23 - Tabela com composição corporal analisada via FRX .....	22
Figura 24 - Vista esquemática da composição XRF dos biscoitos .....	23
Figura 25 - Análise semi-quantitativa dos minerais:+++ alto, médio ++, + baixos, vestígios "tr" e "-" não detectados. ....	24
Figura 26 - Curvas de distribuição de tamanho dos poros das amostras obtidas com MIP .....	25
Figura 27 - Curvas capilares de absorção de água .....	25
Figura 28 - Dilatação das amostras em função do tempo .....	26
Figura 29 - Curvas de expansão térmica das amostras.....	26
Figura 30 - Imagem de microscopia óptica de diferentes azulejos históricos de São Luís do Maranhão, MA, com identificação de grãos de quartzo (Q), calcita (C) .....	28
Figura 31 - Diagrama CaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> com a composição de azulejos históricos de São Luís do Maranhão representados por S-16 a S-19 .....	28
Figura 32 - Quedas de vidro cujas morfologias características indicam possíveis origens em diferentes níveis de agressão e defeitos de aderência .....	31
Figura 33 - Fachada na Rua da Alegria com muitas áreas em perda – através das lacunas azulejares é possível traçar um mapa das zonas mais úmidas, relacionando-as com infiltrações, por exemplo, pelos enquadramentos dos vãos de janelas e portas.....	32
Figura 34 - Instabilização de azulejos com formação das “barrigas”. Peças da Rua das Salgadeiras ao Bairro Alto e Rua da Alegria, respectivamente .....	32
Figura 35 - Revestimento cerâmicos e constituintes.....	33
Figura 36 - Edifício da Rua Atalaia ao Bairro Alto revestido de azulejo cerâmico. Atenta-se para o abundante crescimento vegetal.....	33
Figura 37 - Padrão de craquelê em azulejos de fachada .....	34
Figura 38 - Análise microscópica de propagação de fissuras (a) tipo I e (b) tipo II.....	35
Figura 39 - Destacamento de mosaicos de vidro com craquelê do Tipo II .....	36
Figura 40 - do mesmo painel mostrando uma falha típica deste tipo de degradação após a queda de parte do vidro .....	36
Figura 41 - Perda quase total do vidro em um azulejo com craquelê tipo II.....	36

Figura 42 - Queda em mosaico em que o vidro está completamente separado do biscoito.	37
Figura 43 - Queda generalizada do vidro a partir das arestas em um edifício da Rua das Salgadeiras .....	37
Figura 44 - Queda por descasque em zona úmida de uma fachada do Bairro Alto, Lisboa, Portugal .....	38
Figura 45 - Secção de um azulejo descascado, mostrando a separação local entre vidro (branco) e biscoito .....	38
Figura 46 - Exemplo de queda do vidro em partes salientes de azulejos cerâmicos do palácio da Pena, em Sintra, Portugal .....	39
Figura 47 - Queda do vidro afetando principalmente as áreas azuis .....	39
Figura 48 - Biscoito liso após a queda de vidro comparado com biscoitos em processo de desagregação em lâminas ou por aerização mais ou menos fina em casos em que pode também estar em curso uma alteração por cristalização em sais solúveis .....	40
Figura 49 - Desagregação do biscoito, possivelmente provocada por cristalização de sais solúveis em zona ribeirinha (Largo de Corpo Santo, Lisboa).....	41
Figura 50 - Estrutura hierárquica da flor de Lótus .....	43
Figura 51 - Flor de Lotus e sua superfície super hidrofóbica.....	43
Figura 52 - Tensão superficial em um líquido .....	43
Figura 53 - Forma da gota segundo o modelo de Wenzel (a) e segundo Cassier-Baxter (b) (adaptado).....	44
Figura 54 - Modelos de Histerese (a) substrato horizontal (b) substrato inclinado .....	45
Figura 55 - Fórmula estrutural típica de: (a) um monossilano, e (b) um bissilano .....	46
Figura 56 - Esquema simplificado do mecanismo de ligação entre as moléculas do organossilano e a camada superficial do óxido metálico, composta de grupos hidroxilas.....	46
Figura 57 - Fluxograma do processo de modificação de superfície de azulejo cerâmico.....	49
Figura 58 - Medidas de ângulo de contato de azulejos cerâmicos hidrofílicos e modificados com organossilanos .....	49
Figura 59 - Fluxograma de procedimento de modificação de superfície de porcelanato .....	50
Figura 60 - Fórmulas químicas dos organossilanos e siloxanos (adaptado) .....	52
Figura 61 - Produtos e aplicações WC.....	53
Figura 62 - Metodologia utilizada no trabalho demonstrada através de fluxograma.....	54

Figura 63 - Edificação escolhida para análise na cidade do Rio Grande, Rio Grande do Sul, Brasil .....	56
Figura 64 - Representação gráfica em AutoCad da amostra analisada em Rio Grande.....	56
Figura 65 - Azulejo padrão barba de gato retirado de um dos túmulos do Cemitério da Soledade em Belém do Pará .....	57
Figura 66 - Edificação com azulejos barba de gato no Largo de São Domingos, Porto, Portugal .....	57
Figura 67 - Representação gráfica em AutoCad da amostra analisada da cidade do Porto. ....	58
Figura 68 - Partes componentes de um azulejo.....	62
Figura 69 - Diferentes níveis de degradação de azulejos de fachada em Portugal. Craquelê (a), queda de vidro pelas arestas (b) e queda de vidro por mosaico (c). ....	63
Figura 70 - Imagem da edificação analisada em Rio Grande: maior degradação em zonas abaixo das janelas, com descolamento de peças.....	64
Figura 71 - Detalhe do azulejo da edificação do Rio Grande, com fissura do tipo II.....	65
Figura 72 - Difratoograma do biscoito da amostra de Rio Grande. ....	66
Figura 73 - Difratoograma do biscoito da amostra do Porto.....	67
Figura 74 - Difratoograma do biscoito da amostra da cidade de Belém do Pará.....	67
Figura 75 - Difratoograma do biscoito da amostra de cerâmica Eliane fabricada em 2013. ....	69
Figura 76 - Análise de EDS do biscoito das amostras do Porto, Belém do Pará e Rio Grande, respectivamente.....	70
Figura 77 - Análise de EDS do biscoito de azulejo marca Eliane, fabricado em 2013.....	71
Figura 78 - Estrutura do SiO <sub>2</sub> . Cada átomo de silício é ligado covalentemente a quatro átomos de oxigênio. ....	72
Figura 79 - Esquema simplificado do mecanismo de ligação entre as moléculas de organo silano e camada de hidróxido de superfície cerâmica, (a) antes da condensação: interface de ligação de hidrogênio, e (b) depois da condensação: Interface de ligação covalente.....	73
Figura 80 - Estruturas de moléculas de mono-silano (a), e de di-silano (b), onde R representa um radical.....	74
Figura 81 - Valores dos ângulos de contato medidos na superfície do vidro durante envelhecimento de até 1 ano em estufa (60°), água deionizada ou água do mar e ângulos de contato de amostras de Belém do Pará, Rio Grande e Porto.....	76

Figura 82 - Deposição de microrganismos sobre a superfície do vidrado da amostra de Belém do Pará.....	77
Figura 83 - Valores do ângulo de contato da água no vidrado em função do tempo de exposição ao simulador solar para amostra da Cerâmica Eliane .....	77
Figura 84 - Perfil de rugosidade do vidrado das amostras antes do recobrimento organo-silano. (a) azulejo histórico, Belém do Pará e (b) azulejo recente, Cerâmica Eliane .....	78
Figura 85 - Análise perfilométrica da amostra de Belém do Pará após funcionalização com organo-silano.....	79
Figura 86 - Análise perfilométrica da amostra de Belém do Pará recoberta com organo silano após 1 ano mantida a 60°C.....	80
Figura 87 - Análise perfilométrica da amostra de Belém do Pará recoberta com organo silano após 1 ano imersa em água deionizada .....	80
Figura 88 - Análise perfilométrica da amostra de Belém do Pará recoberta com organo silano após 1 ano imersa em água do mar .....	80

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Tabela com a representação da análise química realizada.....	29
Tabela 2 - Tabela da identificação mineralógica da base cerâmica estudada e a procedência das peças.....	30
Tabela 3 - Diagrama de gotas sobre superfícies de diferentes molhabilidades e seus respectivos ângulos de contato.....	44
Tabela 4 - Organossilanos modificadores de superfícies.....	47
Tabela 5- Classificação quanto à presença de craquelê nas edificações analisadas.....	64
Tabela 6 - Composição mineralógica das amostras analisada.....	66
Tabela 7 - Composição química (massa atômica %) do biscoito das amostras estudadas.....	70
Tabela 8 - Massa das amostras de azulejo antes e após a funcionalização com organo-silano.....	74
Tabela 9 - Resultados da medição de ângulos de contato com a água após a funcionalização da superfície e efeito de envelhecimento. As medidas foram realizadas na superfície do vidrado.....	75
Tabela 10 - Resultado de medição de ângulo de contato com a água para vidrado e biscoito de azulejo recentemente fabricado com e sem organo-silano e com verniz Stein.....	78
Tabela 11 - Resultados de perfilometria para as amostras de Belém do Pará.....	79

## RESUMO

Azulejos são largamente utilizados na construção civil nos tempos atuais, mas seu uso remonta a séculos passados, sobretudo com a utilização deles como revestimento parietal de fachadas antigas. Algumas fachadas que receberam azulejos antigos, em especial do século XIX, encontram-se tanto no Brasil como na Europa em um nível avançado de degradação. Os processos de restauro são pouco duráveis e pouco efetivos. A funcionalização da superfície vidrada dos azulejos surge como uma alternativa para minimizar e conter os processos degradativos oriundos da umidade.

Neste contexto, esse trabalho consistiu na funcionalização de superfícies de azulejos históricos com organossilano para a obtenção de superfícies hidrofóbicas com a finalidade de preservação e conservação do vidrado.

A microestrutura das amostras foi caracterizada por difração de raios-X e microscopia eletrônica de varredura com medida de espalhamento de elétrons por dispersão em energia, e o efeito da funcionalização foi avaliado através da medição de ângulo de contato, perfilometria e resistência à incidência de radiação ultravioleta.

Foram investigadas amostras de mesma época (século XIX) e mesmo padrão, provenientes de Porto (Portugal), Belém do Pará (PA) e Rio Grande (RS). Estas regiões apresentam condições atmosféricas e climáticas distintas. O estágio de degradação das amostras provenientes de Belém do Pará apresentou-se mais avançado em função da proliferação de microorganismos entre o vidrado e o biscuito. As amostras de Porto e Rio Grande apresentaram um grau menor e semelhante de degradação. Uma amostra de azulejo atual também foi investigada, para efeitos de comparação. Os resultados deste trabalho mostraram que foi possível tornar a superfície super hidrofílica de azulejos históricos em superfícies hidrofóbicas com a aplicação do organossilano, contribuindo de forma significativa para a preservação do patrimônio azulejar edificado através da contenção do processo de degradação física causado pela umidade. O tratamento com organo-silano foi aplicado em todas elas, e o ângulo de contato foi investigado periodicamente durante 1 ano, com amostras expostas à temperatura de 60°C, umidade e água salina. Observou-se que a água salina deteriorou o recobrimento de organo-silano após 1 ano de submersão. O tratamento térmico e a imersão em água não provocaram diminuição apreciável no ângulo de contato após 1 ano. O recobrimento, entretanto, sofre deterioração sob incidência de radiação ultravioleta.

## ABSTRACT

Tiles are widely used in construction nowadays, but its use dates back some centuries, particularly with the use of them as parietal coating in old facades. Some facades receiving old tiles, especially from the nineteenth century, are both in Brazil and in Europe at an advanced level of degradation. Restoration processes are rather durable and ineffective. The functionalization of the glass surface of the tiles is an alternative to minimize and contain the degradative processes arising from moisture.

In this context, this work consisted of the functionalization of surfaces of historical tiles with organosilane to obtain hydrophobic surfaces aiming to improve the preservation and conservation of the glaze.

The microstructure of the samples was characterized by X-rays diffraction and scanning electron microscopy with energy dispersive scattering, and the effect of functionalization was evaluated by contact angle measurement, profilometry and resistance to incidence of radiation ultraviolet.

The samples investigated were of approximately the same age and the same type coming from three regions: Porto (Portugal), Belem do Pará (PA) and Rio Grande (RS). These regions have different weather and climatic conditions. The degradation stage of samples from Belém do Pará was more advanced due to the proliferation of microorganisms between glaze and biscuit. Samples from Porto and Rio Grande presented a smaller, similar degree of degradation. A recent tile was also investigated for comparison. The results from this work showed that it was possible to change the super hydrophilic surface of historical tiles into hydrophobic surfaces with the application of organosilane, contributing significantly to the preservation of tile heritage through the hindering of the physical degradation process caused by moisture. Treatment with organosilane was applied to all of them, and the contact angle was investigated periodically for 1 year, with samples exposed to 60°C, humidity and salt water. It was observed that the hydrophobic coating deteriorated after 1 year of submersion in salt water. The heat treatment and immersion in water did not cause appreciable decrease in contact angle after 1 year. The coating, however, suffer deterioration under the effect of ultraviolet radiation.

# 1 INTRODUÇÃO

Desde os tempos mais remotos fazia-se a utilização de azulejos para os mais diversos fins, mas foi a partir do século XIX que ele alcançou a utilização em larga escala, como revestimento parietal, em diversos países, sobretudo em Portugal e no Brasil.

O termo azulejo ou cerâmica vidrada tem origem no árabe e significa pedra pequena polida. Conceitualmente o azulejo é uma peça de cerâmica pouco espessa, geralmente de forma quadrada, que possui uma das faces vitrificadas, resultado da cozedura de uma substância esmaltada que se torna impermeável e brilhante, podendo ser monocromática ou policromática, lisa ou relevada<sup>1</sup>.

A pesquisa com azulejos históricos, que está dentro da área de estudos da cerâmica, abrange claramente três linhas de investigação, aqui entendidas por pesquisa histórica, levantamento e catalogação do patrimônio azulejar existente, e diagnóstico de danos e restauração<sup>2</sup>.

O presente trabalho está inserido no contexto do diagnóstico de danos causados pelas intempéries em azulejos de fachada portugueses, do século XIX, bem como, na investigação de mecanismos capazes de minimizar/retardar a degradação das peças que ainda se encontram em bom estado.

A umidade é fator crucial e amplamente presente no desenvolvimento das patologias associadas às degradações físicas das peças. Pode-se afirmar que a totalidade das peças degradadas por ação física possuem microfissuras (craquelês) causadas e acentuadas em função da umidade. A agressão do meio junto a uma fragilidade da peça<sup>3</sup> torna o azulejo altamente suscetível a este tipo de patologia e consequente degradação.

Cidades de norte a sul do Brasil, assim como as cidades de Lisboa, Porto, Ovar, Sintra, dentre outras portuguesas, apresentam seu patrimônio azulejar degradado em função da umidade, que pode ser por água advinda do suporte ou de intempéries.

As microfissuras existentes no vidrado das peças facilitam a entrada de água por capilaridade, tornando a peça úmida e, por conseguinte, favorecendo o surgimento de sérias patologias. A superfície do vidrado do azulejo é super hidrofílica, ou seja, capaz de absorver na totalidade uma gota de água quando esta entra em contato com a superfície, o que é extremamente prejudicial à peça.

Neste contexto, a funcionalização de superfícies de azulejos históricos com organossilano para a obtenção de superfícies hidrofóbicas com a finalidade de preservação e conservação do vitral é uma alternativa interessante e torna-se grande aliada no processo de contenção e minimização dos processos degradativos dos azulejos. O organossilano, ao ser utilizado em determinadas condições e concentrações, apresenta-se como um material hidrofóbico, o que impede a propagação da água por capilaridade para o interior da peça.

Desta forma, os objetivos deste trabalho são:

I - Mapear e identificar os principais tipos de degradação física presentes nos azulejos de fachada do século XIX, no Brasil e em Portugal, através da visitação in loco de cidades escolhidas para o estudo;

II - Identificar os agentes causadores das degradações encontradas nas peças e propor ações para minimizá-las, levando-se em consideração estudos e pesquisas já realizadas acerca do assunto, sobretudo em Portugal;

III - Caracterizar química e mineralogicamente as amostras de azulejos escolhidas para o estudo, oriundas das regiões norte e sul do Brasil e de Portugal, a fim de realizar-se uma análise comparativa com a bibliografia já estudada;

IV - Funcionalizar a superfície das amostras de azulejo através da aplicação de organossilanos a fim de evitar a penetração de água através da superfície da peça.

Os objetivos acima apresentados têm como meta responder as seguintes perguntas:

- Os azulejos portugueses históricos presentes nas fachadas brasileiras do norte e sul do Brasil tem a mesma origem? Porque estes azulejos se degradam de forma mais acentuada no Brasil do que em Portugal? Existe alguma relação com a composição química e mineralógica?

- Quais são as principais causas das degradações dos azulejos históricos de fachada no Brasil e em Portugal? Quais fatores são responsáveis por estes tipos de degradação? É possível conter ou minimizar este processo de degradação?

O mapeamento e identificação dos principais tipos de degradação física presentes nos azulejos de fachada, além de terem sido desenvolvidos através de viagens às cidades de Rio

Grande-RS e Belém do Pará-PA, também integrou a etapa do Doutorado-sanduíche, realizado no Laboratório Nacional de Engenharia Civil de Lisboa, Portugal, durante os meses de janeiro e fevereiro de 2012.

O trabalho está organizado da seguinte forma: no capítulo II é apresentada uma revisão bibliográfica que aborda os conceitos e estudos imprescindíveis à compreensão do tema escolhido. O procedimento experimental e a descrição das técnicas analíticas utilizadas neste estudo estão descritas nos capítulos III. No capítulo IV apresenta-se e discute-se os resultados obtidos e, por fim, no capítulo V são apresentadas as conclusões e as perspectivas futuras para a continuidade desta linha de pesquisa.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 CONTEXTUALIZAÇÃO HISTÓRICA DO AZULEJO

Os azulejos de fachada são utilizados no Brasil desde o século XIX para o revestimento de edificações. Esse hábito, muito provavelmente, foi oriundo de Portugal, país berço da azulejaria e de quem o Brasil herdou em quantidade e magnitude os exemplares.

Estudos acerca de azulejos portugueses em terras brasileiras foram marcantes, no Brasil, com Santos Simões, museólogo português responsável pela fundação do Museu Nacional do Azulejo, Lisboa, que em suas obras abordou aspectos relativos à historicidade, estilos e técnicas da azulejaria portuguesa e lançou, em 1965, a mais completa obra acerca da azulejaria portuguesa no Brasil<sup>4</sup>. Entretanto não foi o precursor nestes estudos no Brasil, visto que Mário Barata publicou, em 1955, a obra “Azulejos no Brasil”, esta sim, pioneira nos estudos azulejares brasileiros<sup>5</sup>.

Seguindo a linha de estudo de Santos Simões, pesquisadores portugueses como Ana Margarida Portella Domingues abordaram em história da arte, a questão do surgimento do uso de fachadas azulejadas no Brasil e em Portugal<sup>6</sup>. Qual país teria sido o precursor? Por que se fez uso das peças em exterior e em fachadas?

Santos Simões afirmava que a azulejaria de fachada no Brasil ocorreu em função do clima, sendo o azulejo um material adequado à proteção de fachadas das intempéries<sup>4</sup>. Domingues questiona Simões quanto ao fator relacionado ao clima, pois acredita que sendo somente este o motivo, tal ação de uso deveria ter ocorrido em uma época temporal anterior, visto que o clima e a proveniência das peças não se modificaram do século XVII ao XIX.

Afirma ainda que o azulejo de fachada não foi proveniente do Brasil, mas de Portugal, em cúpulas e torres de igrejas, que os utilizavam para fins decorativos uma vez que nem todas as igrejas recebiam o mesmo tratamento, fato que deveria ser uniforme se fosse pela ação do clima (Figura 1). Concluiu que esse fato, tanto em Portugal como no Brasil, foi uma questão estética, mental e social e que o clima não foi fator primordial, sendo o romantismo, o grande responsável.



Figura 1 - Cúpula do Palácio Nacional de Sintra<sup>7</sup>.

Outro ponto que Domingues discorda de Simões é quanto ao uso do azulejo no Brasil por seu baixo custo. Segundo a autora, inexistente pesquisa que comprove no Brasil que o ato de azulejar e o rebocar custassem determinado valor de mercado, provando que um ou outro fosse mais acessível de preço.

Por qual tenha sido a veia do surgimento do hábito de azulejar fachadas, o que se pode concluir é que ambos os países ganharam em riqueza histórica e estética e podem repassar aos seus sucessores a herança da cultura luso-brasileira.

Outros autores fazem um retrocesso da história do azulejo em seu âmbito histórico, em Portugal, percorrendo um caminho que estuda peças produzidas até final do século XVIII, enfatizando suas fábricas<sup>8,9</sup>.

Abordam características das peças e afirmam que em Portugal há o predomínio de certas tendências, tanto nos tipos de azulejos como no tipo de aplicação dos mesmos, o que resulta em um estilo particular da paisagem urbana. A localização das fábricas influenciou nos padrões de distribuição dos azulejos. As fábricas destinadas à exportação e maiores em tamanho, ficaram mais limitadas ao mercado externo, enquanto outras tiveram maior expansão interna.

A abordagem dos autores acerca das fábricas é importante fonte de informação sobre o histórico das peças, visto que através delas pode-se saber a procedência e a data aproximada de fabricação, assim como a técnica e material construtivo de época, dados importantíssimos para a salvaguarda e restauro da azulejaria de fachada (Figura 2).



Figura 2 - Marcação no tardo dos azulejos: identificação<sup>7</sup>.

No Brasil a arquiteta brasileira, pesquisadora do Instituto do Patrimônio Histórico e Artístico Nacional, Dora Monteiro e Silva de Alcântara, abordou em seus estudos de muitas décadas, a evolução estilística dos painéis azulejares e dos azulejos de fachada portugueses aplicados no país, mostrando a trajetória dos mesmos desde o período Barroco até o século XX, enfatizando o azulejo como documento da cultura brasileira, destacando sua origem e evolução cronológica<sup>10</sup> e dedicou grandes estudos à cidade de Belém do Pará.

Portugal, em especial a cidade do Porto, possui uma vasta gama de fachadas azulejadas, com os mais diversos padrões. Pode-se afirmar que 90% das edificações presentes na cidade, de alguma forma, receberam o azulejo como revestimento parietal nos séculos XVIII e XIX (Figura 3).



Figura 3 - Fachadas azulejadas na cidade do Porto. Padrão em relevo nas cores amarelo e azul e padrão barba de gato em azul e branco<sup>7</sup>.

As edificações, em geral de dois ou três pavimentos, se distribuem ao longo das ruas e formam um estilo peculiar para apreciação de turistas e visitantes. Infelizmente a grande parte destas edificações encontra-se mal conservada, onde seus azulejos apresentam-se em grande parte craquelados, descolados e com lacunas a serem preenchidas no suporte. A sujeira das edificações e a poeira existente dificultam a análise minuciosa das peças.

Pode-se afirmar que são predominantes os padrões relevado e barba de gato, padrões estes dos mais antigos aplicados em fachadas e, em sua grande maioria, fabricados na própria cidade ou redondeza (Figura 4).



Figura 4 - Padrão de azulejo barba de gato e relevado, respectivamente. Parte do acervo da Casa Tait, da cidade do Porto, Portugal.

A cidade do Porto é muito similar em hábitos, costumes e estilo de vida com a cidade sul brasileira de Rio Grande. A cidade situada ao noroeste de Portugal possui uma população estimada em mais de 250 mil habitantes.

De acordo com dados da classificação climática de Köppen, a cidade possui clima temperado úmido, com precipitação anual entre 380 e 760 mm e temperaturas que variam entre 6° a 26°C ao longo das estações do ano<sup>11</sup>.

Rio Grande, cidade portuária localizada no extremo sul do Brasil, foi colonizada por portugueses<sup>12</sup> que trouxeram com eles as heranças da pátria-mãe e a presença da azulejaria portuguesa de fachada. É notório, porém, que a magnitude e beleza dos exemplares nada deve as aplicadas às fachadas do Porto ou Belém do Pará, porém a relativa escassez de edificações se faz presente.

Ao percorrer-se as ruas da cidade não se observam edificações azulejadas dispostas lado a lado como na cidade do Porto ou Belém do Pará. Poucas são as edificações que ainda podem

ser visualizadas com fachadas azulejadas. Relatos orais de moradores da cidade descrevem que em épocas passadas existiam muitos sobrados e casas azulejadas nas fachadas, porém com o crescimento do mercado imobiliário na cidade, essas foram sendo descaracterizadas.

Pode-se afirmar que existem duas edificações simbólicas atualmente na cidade onde o azulejo padrão barba de gato se faz presente nas fachadas: um sobrado de esquina na Rua Benjamin Constant (Figura 5), em péssimo estado de conservação, cuja principal alteração são as grandes fissuras decorrentes da umidade que adentrou em função do craquelê e destacamento do suporte<sup>14</sup>. Não há nenhum intuito de preservação deste imóvel (indicação para tombamento, inventário), o qual é de propriedade particular. A outra edificação é o renomado Sobrado dos Azulejos, na Rua Marechal Floriano Peixoto, em bom estado de conservação, tombado pelo IPHAE (Instituto do Patrimônio Histórico e Artístico Nacional) e que sofreu intervenção através de Projeto de Restauro coordenado pelo então arquiteto William Pavão Xavier, na década de 90. Esse relatou oralmente que as peças danificadas foram substituídas por novas peças encomendadas diretamente de uma fábrica na cidade do Porto. Atualmente essa edificação pertence ao Município (Figura 6). Após o processo de restauro as principais alterações visíveis nas peças são os craquelês, embora que em bem menor proporção de tamanho que os encontrados no sobrado anterior e em bem menor quantidade.



Figura 5 - Sobrado da esquina da Rua Benjamin Constant (Rio Grande, RS) com padrão barba de gato.



Figura 6 - Sobrado dos Azulejos, em Rio Grande, RS, com fachada em padrão barba de gato.

Rio Grande, de acordo com a classificação climática de Köppen<sup>11</sup> possui clima temperado com chuvas bem distribuídas ao longo do ano, chegando a 600 mm anuais. Já a temperatura varia entre 10° a 26°C e há presença de grande umidade atmosférica, o que indica uma situação climática bem similar à encontrada na cidade do Porto, Portugal.

Belém do Pará é uma cidade situada na região norte do Brasil, denominada de “Cidade das Fachadas Azulejadas” diante das informações de pesquisadores de azulejos que estiveram presentes em terras belenenses no transcorrer da segunda metade do século XX.

Os azulejos chegaram a Belém ainda nos meados de 1700 e foram sendo aplicados em interiores e fachadas de edificações, porém inicialmente em igrejas e casas muito simples. O avanço quantitativo no uso dos azulejos de fachada remeteu a prosperidade da cidade belenense, o que também se retratou nas novas casas e sobrados construídos com fachadas azulejadas, que demonstravam o aumento do poder aquisitivo da população<sup>2</sup>.

Outros autores atribuem que o Solar dos Guajarás foi a primeira edificação residencial a receber azulejaria de fachada em Belém<sup>4</sup>. Atualmente esse Solar é a atual sede do Instituto Histórico e Geográfico do Pará.

O mesmo autor ainda afirma que Belém é uma cidade muito similar (exceto pelo índice de temperatura anual) à cidade do Porto e que, certamente, a maior parte dos azulejos de fachada da cidade são provenientes da cidade do Porto, em Portugal.

Além do Solar dos Guajarás, Belém é contemplada com inúmeras fachadas postadas lado a lado com a utilização do azulejo de fachadas. Derenji cita os palacetes Pinho e Faciola como as principais edificações representativas do uso do azulejo no ecletismo, em Belém<sup>14</sup>.

O padrão barba de gato também é bastante significativo na cidade e pode ser encontrado em diversas fachadas. Para esse estudo referencia-se os azulejos que revestem o mausoléu do cemitério da Soledade.

Não diferente das outras cidades, principalmente brasileiras, os azulejos de fachada também entraram em declínio (desuso), principalmente com o fim do ciclo da borracha, onde a economia entrou em colapso. Muitas edificações foram vendidas e hoje dão lugar a estacionamentos na cidade, o que acabou por descaracterizar boa parte do patrimônio azulejar.

Atualmente a grande maioria dos azulejos de fachada encontra-se degradada, onde a principal alteração identificada corresponde a manchas escuras, localizadas entre o biscoito e o vidro, causada pela infiltração de microrganismos nas fendas dos craquelês<sup>15,16</sup>.

Em relação à classificação climática de Köppen, a cidade de Belém tem um clima tropical chuvoso, com temperaturas médias anuais sempre superiores a 18°C e a precipitação pluviométrica chega a ser entre 1500 a 2000 mm anuais<sup>17</sup>. As condições climáticas apresentadas, portanto, diferem completamente das apresentadas para as cidades do Rio Grande e do Porto.

A escolha das três cidades investigadas neste trabalho: Porto (Portugal), Rio Grande (RS) e Belém do Pará (PA), baseou-se no fato delas possuírem uma precipitação pluviométrica anual considerável, que incide sobre as fachadas azulejadas, e fachadas com o padrão barba de gato oriundo da cidade de Porto, além da umidade alta.

### **2.1.1 Panorama de Estudos Históricos e Técnicos de Azulejos Históricos**

Muitos autores portugueses e alguns brasileiros dedicaram-se ao estudo histórico dos azulejos antigos.

No século XIV os azulejos possuíam formação artesanal e eram fabricados com a utilização de técnicas de origem chinesa, que se valiam do processo de recobrimento com o barro ainda cru com sobreposição de uma camada de óxido de estanho, a fim de criar uma superfície branca e opaca que permitisse decoração policromática<sup>10</sup>. Ao desenvolver essa técnica os artífices verificaram que as argilas avermelhadas não eram as mais indicadas para a obtenção da tonalidade branca e opaca e passaram a utilizar uma argila menos avermelhada, com menor teor de ferro.

O processo de fabricação dos azulejos em Portugal começou no século XVI. Neste período são encontrados registros da fabricação de azulejos portugueses na cidade de Lisboa, com evidente influência do estilo ítalo-flamengo. Os azulejos eram fabricados artesanalmente em oficinas existentes em tendas que também eram utilizadas para a venda do produto ao público. Cada tenda constituía uma pequena unidade artesanal, onde os aprendizes submetiam-se aos ensinamentos dos mestres, também chamados de artífices. Nos grandes centros produtores, tais como Lisboa e Porto, as tendas alinhavam-se uma ao lado da outra.

No século XVII então, há o uso dos azulejos enxadrezados dispostos na diagonal (azulejos de caixilho) (Figura 7). No final deste século o uso do policromático cede lugar ao branco e azul. (Figura 8). O surgimento dos artífices especialistas no início deste século, a venda cada vez maior de peças e o crescimento econômico de Portugal e de outros países europeus,

resultantes da descoberta do ouro brasileiro e da rota do vinho do Porto, gerou um avanço tecnológico que impulsionou a manufatura das peças.



Figura 7 - Azulejo de caixilho no interior do Palácio Nacional de Sintra, Portugal<sup>7</sup>.



Figura 8 - Azulejos em Figura de Convite exposta em fachada na Rua Luz Soriano, Bairro Alto, Lisboa, Portugal – uso de cores azul e branco<sup>7</sup>.

No caso dos azulejos ocorreu o crescimento da produção a partir da ampliação das fábricas, a inserção de mais operários e de fornos maiores. O processo de fabricação não foi alterado. A produção manufatureira resultou no barateamento das peças e na simplificação dos modelos de azulejos produzidos, prevalecendo os de padrões mais singelos de tapete (Figura 9) ou a adoção de desenhos repetidos, os quais para a sua produção, não precisavam de maiores cuidados e podiam ser fabricados em série<sup>18</sup>.



Figura 9 - Azulejos estilo tapete na Rua Luz Soriano, Bairro Alto, Lisboa, Portugal<sup>7</sup>.

No século XVIII houve a necessidade de reconstrução de Lisboa em função do abalo sísmico de 1755 e a produção do azulejo ganha força com a construção de novos edifícios, passando a produção da artesanal à semi-industrial. Há o uso do tapete bem simplificado com desenhos e algumas variantes de cor (Figura 10).



Figura 10 - Azulejos de tapete simplificados em cor verde e branco presente em fachada na Calçada dos Cardeais, Lisboa, Portugal<sup>7</sup>.

A industrialização começa no século XIX e tem como resultado a criação de novas fábricas em Portugal. É o período marcado pela produção em grande escala dos azulejos de fachada, que segundo Alcântara refletem o gosto das camadas emergentes da população<sup>18</sup> (Figura 11).



Figura 11 - Azulejo de fachada presente em sobrado na Rua dos Teixeira, Lisboa, Portugal<sup>7</sup>.

É, por fim, a partir do século XX que se dá início a utilização de outras técnicas, a realização de novos experimentos. Assiste-se após 1950 à renovação do azulejo, que correspondeu à inequívoca adesão a parâmetros funcionalistas internacionais na arquitetura e, para muitos dos edifícios e espaços urbanos construídos então, foi solicitada pela nova geração de arquitetos a participação de jovens artistas plásticos como Júlio Resende, Júlio Pomar, Sá Nogueira, dentre outros, a criação de novos azulejos.

O desenvolvimento urbano levou igualmente à introdução de novos equipamentos como o Metrô de Lisboa cujas estações, praticamente até 1972, foram cobertas com composições de azulejo segundo projetos desenhados por Maria Keil (Figura 12), em uma linguagem fundamentalmente abstrata, renovando moderna e definitivamente a tradição portuguesa do gosto por revestimentos cerâmicos envolventes e totais, logo após a nova filosofia da pequena placa, compreendida não mais como fato histórico, mas como exemplo inserido no contexto urbano.



Figura 12 - Painel de Maria Keil no interior do Metrô de Lisboa, Portugal<sup>7</sup>.

Durante a realização do Mestrado, foi realizado estudo em relação aos azulejos portugueses em terras brasileiras através de abordagem da historicidade e tipologia azulejar<sup>13</sup>, contendo as principais tipologias de azulejos de fachada encontradas no Rio Grande do Sul e no norte do país, estabelecendo entre elas uma análise comparativa de padrões.

A análise mostra que as regiões norte e nordeste são as regiões brasileiras detentoras do maior número de exemplares de azulejos de fachada (Figura 13), seja pela proximidade com o litoral, seja por sua idade cronológica (bem maior que a da região sul do Brasil). Assim sendo, a região sul apresenta escassa tipologia de padrões e, na maior parte das vezes, os padrões existentes apresentam-se como variantes dos padrões originais. Todos os padrões encontrados no Rio Grande do Sul foram também encontrados nas regiões norte, nordeste e sudeste do Brasil, sendo os padrões conhecidos como Barba de Gato e Relevado os mais frequentes encontrados no sul (Figura 14).

Pombalino	XVIII		Norte Nordeste Sudeste
Textura	XVIII e XIX		Norte Nordeste Sudeste
Relevo	XVIII		Norte Nordeste Sudeste
Geométrico	XVIII		Nordeste
Particulares	XVIII		Norte, Nordeste, Sudeste
Ferradura	XVIII		Norte
Francês	XIX		Norte Nordeste Sudeste
Tulipa	XIX		Nordeste Sudeste

Figura 13 - Padrões de azulejos presentes nas diversas regiões brasileiras, dentre as quais norte e nordeste<sup>13</sup>.



Figura 14 - Azulejo padrão relevo e azulejo padrão barba de gato<sup>7</sup>.

Já em relação aos estudos tecnológicos, afirma-se que no Brasil são poucos os estudos voltados para o conhecimento tecnológico, destacando-se Sanjad que investigou a constituição dos azulejos da região norte do Brasil, bem como, os fatores que levam à sua degradação e os meios técnicos adequados à sua intervenção<sup>15</sup>. De acordo com a autora existem diversos fatores associados à conservação do azulejo, que envolvem basicamente três etapas de estudo: a matéria-prima, os agentes de degradação e os materiais e procedimentos de restauro. A argamassa de assentamento é de suma importância nos estudos, por ser o azulejo um material poroso. Assim, Sanjad afirmou ser essencial remover o azulejo de seu suporte de origem para tratamento, uma vez que a argamassa de assentamento permite a migração dos sais solúveis para o biscoito do azulejo, devendo o suporte e azulejo estarem livres de sais<sup>15</sup>. Além do conhecimento acerca da argamassa é importante conhecer as características das argamassas antigas de assentamento: primeira etapa do referido trabalho.

A segunda etapa do trabalho de Sanjad correspondeu ao estudo da matéria prima do azulejo: a cerâmica, cuja análise permitiu a constatação da presença de calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) no biscoito que pode ter migrado da argamassa de assentamento para o biscoito poroso ou ser proveniente do próprio material cerâmico do azulejo.

Quanto à verificação dos materiais de restauro, a terceira etapa do trabalho da autora, os resultados observados não foram satisfatórios quanto à busca de um material mais resistente ao intemperismo.

Posteriormente, Sanjad em sua tese de doutorado, tratou as questões relativas ao intemperismo tropical nas fachadas azulejares de Belém do Pará e mostrou o quanto é importante o conhecimento acerca das características físicas, químicas e mineralógicas da peça para a conservação dos azulejos<sup>2</sup>.

Ela afirma que os azulejos após mais de cem anos de exposição ao intemperismo começam a apresentar alterações. Analisou as questões relativas ao intemperismo aplicado às fachadas azulejadas de Belém do Pará, estudando o Palacete Pinho e o Solar do Barão de Guajará, detentores de azulejos de origem alemã e portuguesa. Estes apresentam manchas escuras localizadas entre o vidrado e o biscoito, sem a perda do vidrado nos azulejos alemães e com perda de vidrado nos azulejos portugueses.

A autora caracterizou fisicamente as peças e concluiu que os azulejos alemães têm menor porosidade acessível e maior densidade que os portugueses. Quanto à espessura do vidrado, os portugueses apresentam valores entre 0,06-0,54 mm e os alemães entre 0,04-0,20 mm.

Da mesma forma, verificou que o vidrado dos azulejos portugueses tem uma interface abrupta com o biscoito enquanto os alemães apresentam uma zona de transição entre as duas camadas, provavelmente devido a diferentes temperaturas de cozedura.

As análises mineralógicas dos biscoitos foram realizadas utilizando difração de raios-X e microscopia eletrônica de varredura. As principais fases identificadas no biscoito foram: quartzo, mulita e cristobalita nos azulejos alemães, e quartzo, ghelenita, diopsídio e calcita nos azulejos portugueses. Quartzo, cassiterita e apatita foram encontradas nos vidrados de ambos os azulejos, alemães e portugueses.

A análise química total do biscoito dos azulejos alemães indicou uma quantidade maior de  $\text{SiO}_2$  (75%) e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (18%). No caso dos azulejos portugueses além de  $\text{SiO}_2$  (46%) e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (15%), a autora encontrou concentrações elevadas de  $\text{CaO}$  (22%). Em relação aos vidrados, a composição química de ambos é formada principalmente por Si e Pb.

Manchas escuras e verdes encontradas embaixo do vidrado estão relacionadas a microrganismos das divisões Cyanophyta e Bacillariophyta, agentes também responsáveis pela degradação dos azulejos.

Alguns autores ainda estudam técnicas para preservação de azulejos históricos considerando as argamassas de assentamento<sup>19</sup>, o descolamento de peças<sup>20</sup> e a degradação física<sup>3</sup>, principalmente de azulejos de fachada.

## **2.2 AZULEJO HISTÓRICO: TÉCNICAS E MATERIAIS**

### **2.2.1 Técnica de Fabricação de Azulejos Históricos**

O azulejo é constituído por duas faces: a superfície decorada e vitrificada (vidrado), que serve como impermeabilizante à parte cerâmica e é formada por fases amorfas que variam conforme as cores de sua decoração, e o biscoito, composto por fases cristalinas cerâmicas, que geralmente apresenta um tratamento específico de modo a permitir uma boa aderência quando fixado à parede ou suporte (Figura 15).

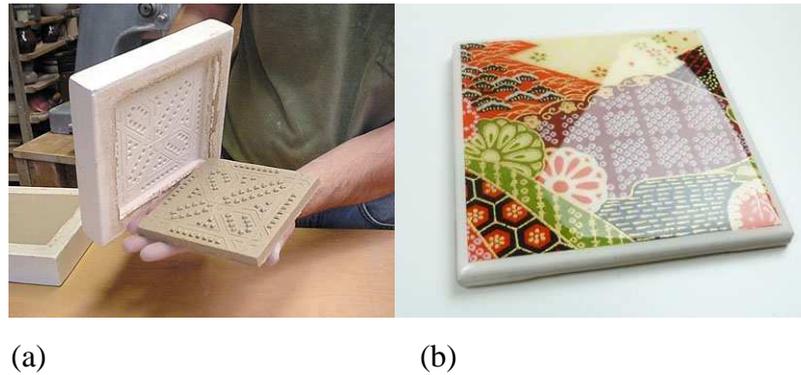


Figura 15 - (a) biscoito cerâmico; (b) vidrado.

O diagrama a seguir ilustra as etapas envolvidas na produção de azulejos.

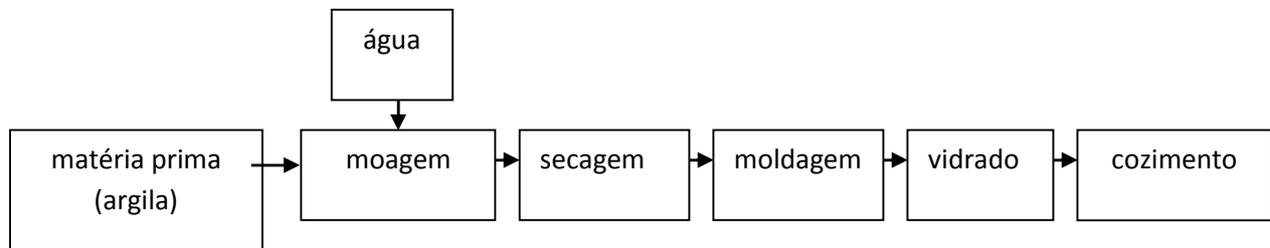


Figura 16 - Etapas envolvidas na produção de azulejos.

Argila é o componente básico do azulejo (biscoito), composta basicamente por minerais (tamanho de grão inferior a  $2\ \mu\text{m}$ ), possuindo um grande potencial de retração e expansão. A resistência mecânica do biscoito, bem como sua textura e cor, dependem da composição inicial da matéria-prima e do tratamento térmico utilizado<sup>2,21,22,23,24,25</sup>. De acordo com Lepierre após a análise de uma centena de argilas, as utilizadas na fabricação de azulejos portugueses não passavam por um processo de purificação, sendo usadas conforme retiradas do local e continham, portanto, ferro, potássio e magnésio.

Por exemplo, a composição da pasta de argila antes do cozimento referente a uma das fábricas portuguesas, é: 35,6% carbonato de cálcio; 36,2% sílica; 6,6% água de combinação; 15,8% alumina; 3,3% óxido de ferro; 1,2% cal; 1,0% magnésia; 0,2% álcalis<sup>2</sup>. Portanto, a composição predominante é de carbonato de cálcio e sílica.

Em relação ao estudo da composição do vidrado, poucos são os dados referenciando azulejos. O vidrado é constituído por compostos de metais, tais como: sódio, potássio, cálcio e chumbo, com pequenas quantidades de óxidos de magnésio, zinco e bário (claro e translúcidos)<sup>26</sup>. Os vidrados opacos são obtidos através da adição de óxido de estanho, na

proporção de 10% a 15%, às vezes substituído pelo óxido de zircônio e de titânio. Na ausência do óxido de chumbo, pode entrar na sua constituição o óxido de antimônio.

A coloração dos vidrados pode ser obtida com óxidos de metais de transição, da seguinte maneira: o óxido de cobalto produz a coloração azul; o óxido de cromo, coloração verde opaco; com o óxido de cobre, a coloração pode variar desde o verde luminoso ao vermelho; o óxido de ferro pode dar origem a uma gama de cores, entre o amarelo e o castanho avermelhado; o óxido de manganês também origina uma diversidade de cores, indo dos castanhos aos violáceos; o óxido de níquel produz uma coloração verde acinzentado; o óxido de urânio resulta igualmente em uma variedade de cores, alternando gradativamente do vermelho ao amarelo. As misturas de vários compostos de metal podem dar origem a diversas cores.

A arte da produção de azulejos decorativos em Portugal tem sua origem na Itália, com a técnica da majólica, comumente utilizada na fabricação das porcelanas, que consiste em depositar, ainda sobre o esmalte cru de óxido de estanho, as linhas gerais do desenho que se pretende pintar, através de pó de carvão colocado em um molde de mesma dimensão, com o contorno do desenho perfurado<sup>2</sup>.

Para a produção de um azulejo de forma manual, primeiramente, prepara-se o barro. Na preparação desta pasta cerâmica, nunca devem ser misturados dois ou mais tipos de argilas, pois o índice de retração de cada uma é diferente, variando de 8 a 10%<sup>26</sup>. A preparação se dá pelo amassamento do barro ou pasta sobre uma superfície de madeira. Essa pasta deve ser bem amassada para evitar bolhas de ar, cuja presença provoca fraturas na hora da queima (Figura 17).

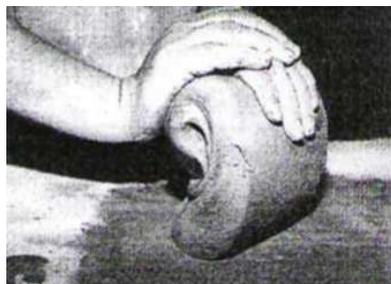


Figura 17 - Preparação do barro para a produção do azulejo<sup>27</sup>.

Após ao amassamento estende-se o barro até que ele atinja a espessura desejada e sobre ele coloca-se uma chapa de corte (Figura 18). Com uma faca pontiaguda corta-se o barro em um tamanho um pouco maior que o desejado, para compensar a retração devido à queima.

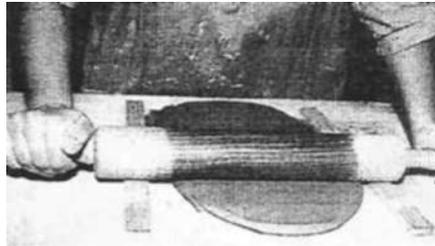


Figura 18 - Barro estendido para adquirir a espessura desejada<sup>27</sup>.

O processo de secagem consiste na próxima etapa e deve ser lenta, em local que não apresente variação térmica considerável ou correntes de ar. A Figura 19 apresenta uma amostra de peça seca e não vitrificada, cedida à autora em visitação   Funda o Odylo Costa Filho, 2008, São Luís do Maranhão.



Figura 19 - Peças secas e não vitrificadas da Funda o Odylo Costa Filho, São Luis do Maranhão<sup>13</sup>.

Após a secagem ocorre a primeira cozedura, dando origem ao que denomina-se biscoito.   necessário que o ar circule entre as peças enquanto as mesmas encontram-se dentro do forno a uma temperatura de queima de cerca de 980  C. Após a primeira queima, ocorre a vitrifica o (esmalta o). A prepara o do vidrado (esmalte)   feita por imersão ou banho de cortina. O esmalte   adquirido pronto, em lojas comerciais. A imersão mais comum   a do banho de cortina, que consiste em derramar, com auxílio de uma tigela, uma cortina de vidrado sobre o azulejo fazendo-o rodar para que toda a superfície seja banhada uniformemente.

Depois de seco procede-se   decora o, que pode ser feita com a utiliza o de desenhos projetados no biscoito, utilizando-se técnicas de estampilha ou decalcomania, representadas nas Figuras 20 e 21.



Figura 20 - Peças secas e não vitrificadas da Fundação Odylo Costa Filho, São Luis do Maranhão<sup>13</sup>.

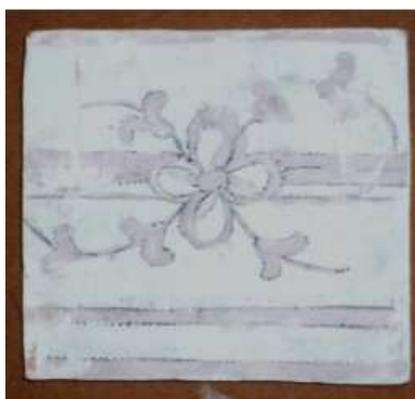


Figura 21 - Técnica da estampilha após a primeira cozedura do azulejo – Fundação Odylo Costa Filho, São Luís do Maranhão<sup>13</sup>.

Concluída a pintura os azulejos são submetidos à segunda cozedura, à temperatura entre 980° a 1000°. Durante a queima o esmalte se funde, solidificando-se.

O surgimento do azulejo com biscoito branco, elaborado com o uso de argila plástica lavada e moída, sem ferrugem, misturada com sílex calcinado e reduzido a pó fino foi uma das maiores inovações no processo de produção de azulejos de época<sup>2</sup>. O material obtido era mais resistente, menos poroso, o que permitia a impressão da decoração diretamente na placa cerâmica, para posteriormente ser coberta com um vidrado incolor.

Na produção industrial dos azulejos as etapas manuais de amassamento, espalhamento e corte são executadas por máquinas, e para a estampagem e pintura, utiliza-se o processo *silk screen* (tela de seda), a qual é uma técnica de pintura de cerâmica (tipo serigrafia) que foi utilizada primeiramente pelos japoneses, usando-se fios de cabelo e pelos de animais até chegar-se ao uso do fio da seda. A utilidade do fio de seda é de ligar uma parte à outra dos estênceis a fim de permitir uma aplicação de tinta sobre os espaços vazados.

### 2.2.2 Caracterização Química e Mineralógica de Azulejos Portugueses

Em âmbito mundial pode-se afirmar que Mimoso em seu relatório intitulado *Physical-Chemical Characterization of Historic Portuguese Tiles*, do Laboratório Nacional de Engenharia Civil de Lisboa é pioneiro em estudos acerca da composição química e mineralógica do vidrado e corpo cerâmico dos azulejos<sup>3</sup>.

Tais estudos foram realizados através das técnicas de fluorescência de raios- X (FRX), difração de raios- X (DRX) e análises termogravimétrica e térmica diferencial. Já a estrutura porosa e o comportamento hidrofílico dos azulejos foram estudados através de porosimetria de intrusão de mercúrio, análise de área superficial pela técnica de BET (Brunauer-Emmet-Teller) com adsorção de nitrogênio, e medidas de massa específica. A expansão térmica e o grau de adsorção de umidade foram determinadas com medições dilatométricas.

A caracterização realizada por Mimoso é essencial para a melhor compreensão das formas e mecanismos de degradação e de apoio a estudos sobre os melhores meios de conservação e restauro a serem aplicados, a fim de proteger o patrimônio azulejar, sobretudo o português. Ela também oferece informações sobre a sua produção, tecnologia, matérias-primas utilizadas e eventual origem geográfica.

De acordo com o estudo realizado, o autor afirma que a matéria prima utilizada na confecção do biscoito é composta por uma mistura de minerais cristalinos de diversas granulometrias tais como argila, quartzo, feldspato, calcita e dolomita (esta a fim de promover a fusão). Outros compostos como matéria orgânica, óxidos de ferro, óxido de titânio, pirita, etc., também podem ser encontrados.

Através das observações macroscópicas e microscópicas realizadas, o corpo cerâmico é geralmente caracterizado por uma cor amarelo-creme e possui textura fina, com poros longos orientados paralelamente e dispersos na matriz (Figura 22).

Samples	Picture	thickness	Observations
SP1-A1		11-12mm	Yellow colour with small circular and elongated pores.
SP1-A2		14mm	Yellow colour with small circular and elongated pores.
SP1-A3		11mm	Yellow-orange colour with small circular and elongated pores.
SP1-A5		11-12mm	Yellow colour with large and small elongated pores. Large air pockets resulting from the plastic conformation method of the ceramic paste used to shape the biscuit.
SP1-A6		15mm	Yellow colour with small circular and elongated pores. The ceramic matrix has a less consistent appearance.
SP1-A7		13mm	Yellow-orange colour with small circular and elongated pores.
SP1-A8		10mm	Main body pink with a yellowish sub-layer below the glaze. Elongated pores.

Figura 22 - Observações macroscópicas do biscoito cerâmico<sup>3</sup>.

Mimoso esclarece que em alguns casos há heterogeneidade na matriz cerâmica, como o caso das inclusões milimétricas vermelhas, que indicam a mistura de pastas cerâmicas ou argilas. Já a presença de poros alongados é uma consequência da conformação plástica dos materiais de argila para moldar o azulejo, onde a maior dimensão dos poros é paralela à superfície da peça.

A caracterização química e mineralógica realizada por FRX apresenta a composição corporal das amostras (% de peso). (Figura 23).

Oxides	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CuO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	MnO	NiO	PbO	SiO <sub>2</sub>	SrO	TiO <sub>2</sub>	ZnO
Samples	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
SP1-A1	13.4	35.5	0.01	0.01	5.4	1.3	0.03	0.01	.0002	43.5	0.05	0.8	0.02
STD	0.5	0.5	0.001	0.001	0.1	0.3	0.003	.002	.0001	1.3	.0002	0.2	.001
SP1-A2	12.1	39.0	0.01	0.01	4.9	1.9	0.04	0.01	0.07	41.3	0.05	0.7	0.02
STD	1.1	2.3	0.001	0.001	1.2	0.4	0.008	.001	0.003	3.9	0.004	0.1	.003
SP1-A3	12.5	38.2	0.01	0.01	5.2	1.8	0.04	0.01	0.002	41.6	0.06	0.6	0.03
STD	0.5	1.3	0.006	0.003	0.3	0.2	0.002	.002	.0004	1.6	.0004	0.06	0.5
SP1-A5	14.6	36.4	0.01	0.01	5.4	1.6	0.04	0.01	0.05	41.0	0.05	0.8	0.02
STD	0.8	0.5	0.001	.0001	0.4	0.3	0.005	.002	0.06	1.5	0.003	0.03	0.8
SP1-A6	12.5	37.2	0.01	0.01	4.8	1.2	0.05	0.01	0.03	42.9	0.06	1.1	0.02
STD	0.7	2.5	0.004	0.002	0.2	0.1	0.008	.001	0.06	2.7	0.001	0.52	0.7
SP1-A7	12.1	41.3	0.01	0.02	5.1	1.5	0.05	0.01	0.002	39.0	0.06	0.9	0.02
STD	1.0	1.3	0.001	0.004	0.4	0.1	0.004	.001	.0001	1.9	0.005	0.25	1.0
SP1-A8	13.7	35.2	0.01	0.01	6.6	2.4	0.04	0.01	0.09	40.9	0.04	0.9	0.02
STD	0.5	1.5	0.000	0.003	1.0	0.4	0.003	.003	0.003	0.9	0.002	0.16	0.5

Figura 23 - Tabela com composição corporal analisada via FRX<sup>3</sup>.

O conteúdo de  $\text{SiO}_2$  varia de 39 a 44%, o de  $\text{CaO}$  de 35 a 41% e o de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de 12 a 15%. O chumbo também foi identificado em todas as amostras com um teor residual de 200-900 ppm (menos de 0,01%). A presença de chumbo no biscoito pode ser explicada pela absorção do óxido de chumbo solúvel utilizado na formulação do esmalte, ou por causa de lixiviação de chumbo solúvel do esmalte.

A cor do corpo (biscoito) está geralmente relacionada com a quantidade e distribuição de íons  $\text{Fe}^{3+}$ , assim como o  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  presente na matriz cerâmica. As amostras que apresentam uma coloração creme ou luz de cor amarelo alaranjada indicam um baixo teor de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . A Figura 24 apresenta uma representação esquemática da composição do biscoito dos azulejos cerâmicos analisados por Mimoso.

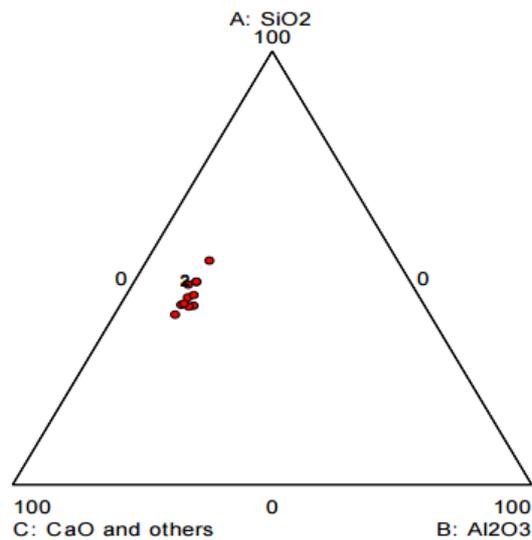


Figura 24 - Vista esquemática da composição XRF dos biscoitos<sup>3</sup>.

Os resultados da composição elementar indicam que as matérias primas utilizadas na produção das pastas cerâmicas possuíam composições semelhantes entre si sendo ricas em  $\text{CaO}$  e  $\text{SiO}_2$ . Nas análises de DRX, Mimoso apresenta os resultados mostrados na tabela da Figura 25.

Mineral name	Quartz (Q)	Cristobalite (Cr)	Calcite (C)	Gehlenite (G)	Wollastonite (W)	K-Feldspars (F)	Hematite (H)	Analcime (A)
Chemical formula	SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaCO <sub>3</sub>	Ca <sub>2</sub> Al[AlSiO <sub>7</sub> ]	CaSiO <sub>3</sub>	KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NaAlSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub> ·H <sub>2</sub> O
Samples	Q	Cr	C	G	W	F	H	A
SP1-A1	++/+++	-	-	++	++/+++	+	+	Tr/+
SP1-A2	+ /++	Tr	++	++	+	+	Tr	Tr
SP1-A3	++/+++	-	+ /++	++	++	+	Tr/+	-
SP1-A5	+ /++	Tr	+	++	++	+	Tr/+	+
SP1-A6	++/+++	+	++	++/+++	Tr	++	Tr/+	+ /++
SP1-A7	++	-	++	++/+++	Tr/+	+	Tr/+	-
SP1-A8	++/+++	-	+ /++	++	++	+ /++	Tr/+	Tr

Figura 25 - Análise semi-quantitativa dos minerais:+++ alto, médio ++, + baixos, vestígios "tr" e "-" não detectados<sup>3</sup>.

O quartzo é o principal componente das composições e do corpo do esmalte, atua como material de enchimento e contribui para a estabilidade dimensional. Está presente em todas as amostras e é um dos principais minerais junto a wollastonita e gehlenita, formados em temperaturas superiores a 800°C. As outras fases minerais encontradas foram a cristobalita, calcita, hematita, feldspatos e analcime. A presença da calcita pode ser resultado da contaminação das argamassas ou devido à reidratação do CaO.

Em relação à caracterização física e do comportamento higroscópico, Mimoso afirma que características como porosidade, densidade e capacidade de absorção de água estão diretamente relacionadas com as matérias-primas utilizadas. A estrutura da massa cerâmica é constituída por uniões irregulares entre muitos grãos finos que se conectam com grãos maiores e mais duros, como o quartzo e a argila refratária. Estas massas aglomeradas são atravessadas por numerosos poros finos, com micro fissuras e outras cavidades de diferentes tamanhos cheios de ar, geralmente resultante dos métodos de preparação de pasta de cerâmica. A estrutura de poros da pasta cerâmica é também uma consequência da perda de água estrutural a partir dos minerais de argila, a transformação de fase do quartzo e consequente expansão volumétrica que ocorre em 575°C, além da liberação de CO<sub>2</sub> a partir dos materiais de carbonato. A porosidade aberta média nas amostras investigadas pelo autor é cerca de 40%, com capacidade média de absorção de água de 20-28%.

A maioria das amostras apresentou distribuições de poro unimodais na região de 0,5-0,7 µm. Figura 26.

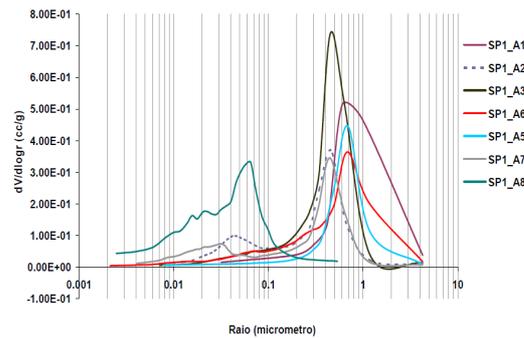


Figura 26 - Curvas de distribuição de tamanho dos poros das amostras obtidas com MIP<sup>3</sup>.

A Figura 27 ilustra os resultados de medidas do coeficiente de absorção de água por capilaridade e capacidade de absorção de água, referentes à capilaridade das amostras.

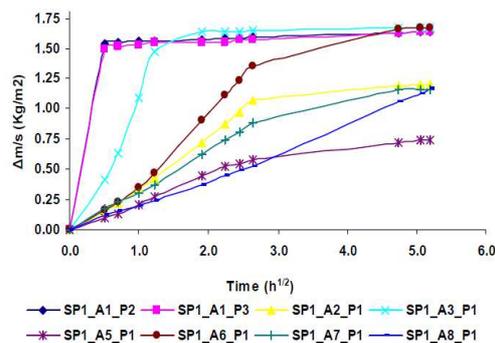


Figura 27 - Curvas capilares de absorção de água<sup>3</sup>.

Pode-se considerar que a expansão induzida pela absorção de umidade nos azulejos é irreversível sob condições ambientais naturais e inicia assim que os materiais cerâmicos são removidos do forno. A expansão por umidade é considerada um fenômeno dependente do tempo em que os materiais cerâmicos se tornam mais suscetíveis à medida que envelhecem. Este fenômeno é dependente da proporção de fases amorfas ou vítreas presentes no material cerâmico.

A dilatação que resulta da absorção de água é apresentada na Figura 28.

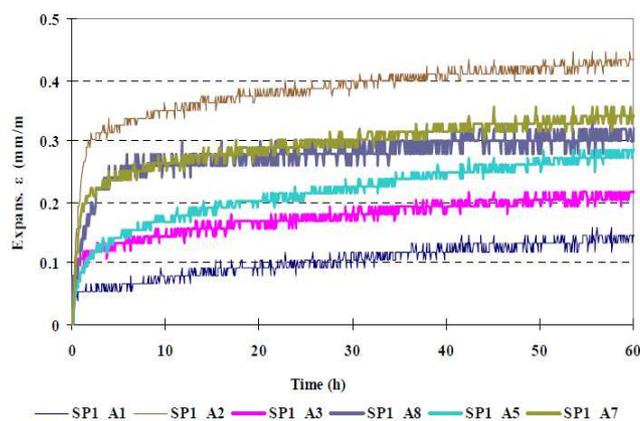


Figura 28 - Dilatação das amostras em função do tempo<sup>3</sup>.

A expansão térmica pode ser considerada como uma propriedade aditiva de todas as fases cristalinas e amorfas presentes no material (Figura 29). A contribuição do biscoito é predominante.

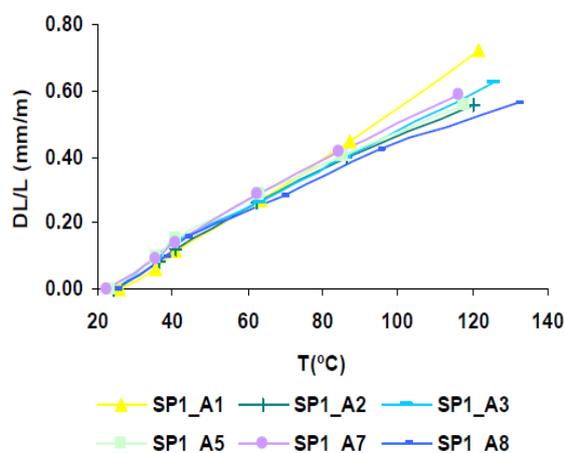


Figura 29 - Curvas de expansão térmica das amostras<sup>3</sup>.

Sucintamente o que se pode afirmar da pesquisa de Mimoso em relação às características físicas, químicas e mineralógicas dos azulejos de fachada é que as mesmas variam dentre os séculos XVII e XIX e que esses estudos são de suma importância para uma melhor compreensão da composição e comportamento das amostras ao longo do tempo, sendo indicativos das propriedades dos históricos dos azulejos portugueses.

A semelhança de alguns resultados, entretanto, apontam para uma utilização semelhante de matérias primas ou técnicas de produção, o que indica a possibilidade de mesma origem geográfica.

Em âmbito nacional, os estudos são pioneiros com Sanjad, que afirma que os primeiros estudos em relação às análises químicas e mineralógicas de azulejos deram-se início com Lepierre<sup>2</sup> que verificou que a pasta do azulejo português do século XVIII possuía uma quantidade menor de sílica que o azulejo espanhol e que as pastas do século XIX possuíam uma menor quantidade de cal e maior de alumina, se comparada às mais antigas<sup>21</sup>.

No Brasil os estudos acerca da caracterização química e mineralógica das peças azulejares antigas é recente e ainda pouco difundida. Angélica descreveu a caracterização química dos azulejos portugueses encontrados em fachadas de São Luís do Maranhão<sup>28</sup>, que é uma das capitais mais antigas do Brasil e considerada a cidade latino-americana com a presença de maior quantidade de edificações com fachadas azulejadas. Alcântara verificou, em uma pesquisa realizada em São Luís do Maranhão, que os danos de fachada aumentam cerca de 30% em um período de 2 anos<sup>18</sup>. De acordo com a autora, a Fundação Odylo Costa Filho registrou entre 2004 e 2006 uma perda de cerca de 433 edifícios com fachadas azulejadas.

O estudo realizado por Angélica esteve relacionado à degradação das peças causadas pelo efeito do tempo e de agentes causadores de danos como fungos, algas, bactérias e líquens. O maior objetivo foi determinar os materiais usados na fabricação dos azulejos maranhenses e a provável temperatura de cozimento dos mesmos com o propósito de obter informações específicas que contribuam no processo de restauro e fabricação de novas peças com uso de matéria prima local.

As análises químicas foram realizadas através de fluorescência de raios, difração de raios X e microscopia ótica (MO) realizadas no biscoito em 12 amostras de azulejos portugueses, cedidas pela Fundação Odylo Costa Filho. Os resultados obtidos nas análises de DRX indicam a presença de quartzo, calcita, wollastonita, ghelenita, perovskita e fase amorfa. O autor observou um baixo teor de K<sub>2</sub>O que indica a presença de pequenas quantidades de ilita na matéria prima original. Em todos os biscoitos analisados por microscopia ótica ficou evidente a presença de quartzo, em forma de cristais facetados (Q) (Figura 30).

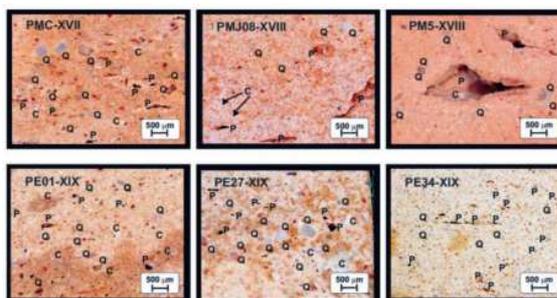


Figura 30 - Imagem de microscopia óptica de diferentes azulejos históricos de São Luís do Maranhão, MA, com identificação de grãos de quartzo (Q), calcita (C)<sup>28</sup>.

A partir dos dados analisados, o autor calculou a composição aproximada dos azulejos, conforme indica o diagrama CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> mostrado abaixo (Figura 31). Observa-se que as composições estão localizadas em SiO<sub>2</sub>-CaSiO<sub>3</sub>-CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (quartzo-wolastonita-anortita). Em contrapartida as fases gehlenita-quartzo-wolastonita correspondem ao não equilíbrio das fases, indicando que o tempo de cozadura foi insuficiente para atingir o equilíbrio. Afirmou o autor que a temperatura de cozimento nunca ultrapassou 950°C.

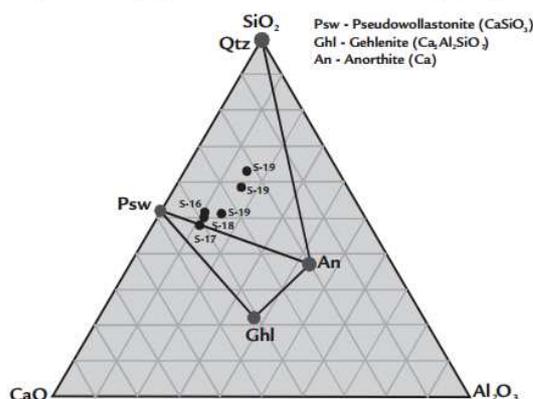


Figura 31 - Diagrama CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> com a composição de azulejos históricos de São Luís do Maranhão representados por S-16 a S-19<sup>29</sup>.

De toda a análise realizada conclui-se que a composição mineral dos fragmentos analisados em São Luís do Maranhão, pelo autor, consiste em uma mistura de quartzo, gehlenita, wollastonita, calcita e fases amorfas e que a matéria prima utilizada para fabricação das peças possivelmente possuía mais de um tipo de argila, ricas em carbonato de cálcio e caulinita, com adições de calcita.

Pesquisadores da Cidade de Belém do Pará também pesquisaram acerca das características químicas das peças azulejares portuguesas, francesas e alemãs, analisando 19 amostras procedentes de aplicações em fachadas da cidade de Belém. A verificação da

composição química foi realizada por microscopia eletrônica de varredura com sistema de análise por dispersão de energia (MEV-EDS) e, também análises químicas totais em três amostras (A1, F1 e P4ii) por diferentes métodos de análises via úmida e por espectroscopia de absorção atômica.

A pesquisa de Silva, Farinha Silva, Angélica, Costa e Sanjad demonstra que a amostra P4ii representa todos os azulejos portugueses contendo, além do alto teor de  $\text{SiO}_2$  (46,38 %) e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (17,02 %), um alto teor de  $\text{CaO}$  (22,96 %), muito utilizado como fundente, indicando a presença de outros compostos químicos como carbonatos e óxidos e/ou hidróxidos de ferro (Tabela 1)<sup>15,28,29,30</sup>.

Tabela 1 - Tabela com a representação da análise química realizada

<b>% de Óxidos</b>	<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3,t</sub></b>	<b>TiO<sub>2</sub></b>	<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	<b>P.F</b>	<b>Na<sub>2</sub>O</b>	<b>K<sub>2</sub>O</b>	<b>CaO</b>	<b>MgO</b>
<b>Amostra A1</b>	74,08	19,12	0,54	0,34	<0,01	0,87	2,40	1,34	0,48	0,15
<b>Amostra F1</b>	71,54	22,37	0,77	0,68	<0,01	0,74	0,26	2,12	0,21	0,34
<b>Amostra P4ii</b>	46,38	17,02	3,64	0,73	<0,11	2,75	0,74	2,43	22,96	3,24

Em relação às análises de fases cristalinas, os pesquisadores encontraram resultados que mostram evidentemente que os azulejos portugueses diferenciam-se dos demais em relação à temperatura de cozimento pela ausência de cristobalita. Afirmam que a temperatura de cozimento das peças analisadas não ultrapassou 1200°C, mas também não foi inferior a 1000°C. Isso é justificado pela presença de carbonatos, muito usados como fundentes, na época (Tabela 2).

Tabela 2 - Tabela da identificação mineralógica da base cerâmica estudada e a procedência das peças.

Amostras	Procedência	Resultados da Difração
P1- BIS	Portugal	quartzo, anortita, calcita, gehlenita, diopsídio
P2- BIS	Portugal	quartzo, calcita, diopsídio, gehlenita, wollastonita
P3- BIS	Portugal	quartzo, calcita, diopsídio, gehlenita, cristobalita
P4i- BIS	Portugal	quartzo, diopsídio, calcita, gehlenita, anortita
P4ii- BIS	Portugal	quartzo, diopsídio, calcita, anortita, tridimita, gehlenita.
P5- BIS	Portugal	quartzo, calcita, gehlenita, diopsídio, cristobalita.
P6- BIS	Portugal	quartzo, wollastonita, gehlenita, diopsídio.
P7- BIS	Portugal	quartzo, calcita, diopsídio, gehlenita.
P8- BIS	Portugal	quartzo, calcita, mullita, diopsídio
P9- BIS	Portugal	quartzo, gehlenita, wollastonita, calcita, diopsídio.
P10- BIS	Portugal	quartzo, gehlenita, Wollastonita.
P11- BIS	Portugal	quartzo, calcita, gehlenita, wollastonita.
P12- BIS	Portugal	quartzo, anortita, diopsídio, gehlenita, wollastonita
P13- BIS	Portugal	quartzo, calcita, diopsídio, cristobalita, gehlenita.
P14- BIS	Portugal	quartzo, mullita, diopsídio.
P15- BIS	Portugal	quartzo, tridimita, gehlenita, wollastonita.
A1- BIS	Alemanha	quartzo, mullita, cristobalita.
A2- BIS	Alemanha	quartzo, mullita, cristobalita.
F1- BIS	França	quartzo, mullita, cristobalita.

## 2.3 AÇÃO DEGRADATIVA DO AZULEJO HISTÓRICO

A ação degradativa do azulejo histórico pode ser de natureza química, decorrente, por exemplo, da dissolução, transporte e recombinação de íons presentes no vidrado, ou de ataques ácidos em atmosferas agressivas, de natureza biológica devido a colonizações de fungos, bactérias ou outros seres microscópicos presentes em ambientes úmidos ou, ainda, ser de natureza física, decorrente de processos de umidificação, por exemplo.

### 2.3.1 Processos Físicos de Degradação de Azulejos Históricos

No estudo da degradação física dos azulejos, de acordo com Mimoso verifica-se o seguinte princípio enunciado com base na observação visual de numerosos casos em Portugal: *“A degradação física dos azulejos resulta da concorrência simultânea de uma agressão externa e de uma fragilidade do azulejo decorrente de sua fabricação.”*

Por agressão entende-se uma ou mais ações físicas, tais como a umidade e o aquecimento que por si mesmos são incapazes de causar qualquer dano se não estiverem associados a problemas já existentes nas peças azulejares. Já o termo "fragilidade" remonta a defeitos de fabricação que não são evidenciados se não estiverem associados às agressões.

Para a análise da degradação física dos azulejos de fachada faz-se necessário um horizonte temporal compreendido entre 90 a 150 anos, horizonte este onde pode-se perceber a ação conjunta da agressão e da fragilidade nas peças.

A agressão envolve aspectos múltiplos, incluindo geralmente a presença de água e umidade dos azulejos a partir de seus suportes. Por isso não se estuda degradação e suas causas sem considerar a obra (edificação) onde o revestimento está aplicado, para que se possa definir as áreas úmidas.

A fragilidade, na visão de Mimoso, traduz-se como uma aderência insuficiente do vidrado ao biscoito<sup>3</sup>. Os defeitos de aderência podem ou não conduzir a peça a uma degradação e são controlados pelos defeitos de fabricação, incluindo as matérias primas e as técnicas de preparação e incorporação, a tecnologia da cozedura e o processo de arrefecimento. Assim o mesmo autor afirma que *“a fragilidade que se identifica como insuficiente aderência do vidrado corresponde, na verdade, a um conjunto de situações de origem e natureza diversas e que por isso podem ser ativadas por diferentes intensidades de um mesmo fator agressivo ou por fatores agressivos, resultando em todos os casos uma degradação que se materializa macroscopicamente pela queda do vidrado.”*<sup>30</sup>. (Figura 32).



Figura 32 - Quedas de vidrado cujas morfologias características indicam possíveis origens em diferentes níveis de agressão e defeitos de aderência<sup>3</sup>.

Contudo, é de grande importância o estudo da umidificação dos suportes na adesão das peças, uma vez que os azulejos tem a função de manter protegidas e secas as fachadas que revestem. Em fachadas ou suportes umidificados o azulejo impede a passagem da água, uma vez que exerce a função de uma camada protetora, fazendo com que o suporte mantenha “presa” sua umidade. A água que fica presente nos suportes passa destes para o biscoito e estes, como estão sujeitos também a ciclos constantes de umidade e secagem (diferença de temperatura e

clima) acabam degradando-se facilmente. Além disso, as argamassas de colagem e intumescimentos sucessivos provocam a expansão dos corpos cerâmicos, conduzindo-os ao destacamento dos suportes. A expansão máxima adquirida em cada ciclo de intumescimento não é revertida totalmente na secagem, e assim, com o decorrer do tempo os azulejos vão expandindo-se cada vez mais. Aquelas peças que já estão destacadas do suporte exercem compressões sobre os azulejos vizinhos, até que estes também se destaquem o que causa a “barriga” azulejar nas fachadas degradadas, que antecede a queda (Figuras 33 e 34).



Figura 33 - Fachada na Rua da Alegria com muitas áreas em perda – através das lacunas azulejares é possível traçar um mapa das zonas mais úmidas, relacionando-as com infiltrações, por exemplo, pelos enquadramentos dos vãos de janelas e portas<sup>3</sup>.



Figura 34 - Instabilização de azulejos com formação das “barrigas”. Peças da Rua das Salgadeiras ao Bairro Alto e Rua da Alegria, respectivamente<sup>3</sup>.

Lucas e Abreu afirmam que um revestimento cerâmico afetado por descolamento não só deixa de cumprir suas funções destinadas, como passa a prejudicar seriamente o comportamento do suporte em que se encontra aplicado, por ficar facilitada a penetração de água entre ambos<sup>20</sup>. A Figura 35 mostra a representação esquemática de um revestimento cerâmico aderente e dos seus principais constituintes.



Figura 35 - Revestimento cerâmicos e constituintes<sup>20</sup>.

Os meios de diagnóstico de descolamento permitem detectar inclusive um descolamento não visível, através de métodos como percussão com objetos não contundentes, onde é possível que a sonoridade emitida (no caso som cavo) indique o revestimento a se descolar. Outros métodos também usados são a análise termográfica na região do infravermelho, o ensaio de tração, ensaios laboratoriais da cola e das juntas<sup>20</sup>.

Fachadas inteiras de edifícios de Lisboa e Porto recobertas por azulejos há mais de cem anos encontram-se, em geral, em bom estado de conservação, mesmo que seja possível verificar-se o crescimento vegetal revelador da umidade presente no suporte. Pode-se observar que o revestimento azulejar, em muitas vezes, encontra-se quase completo, sem perdas notáveis, como mostra a Figura 36.

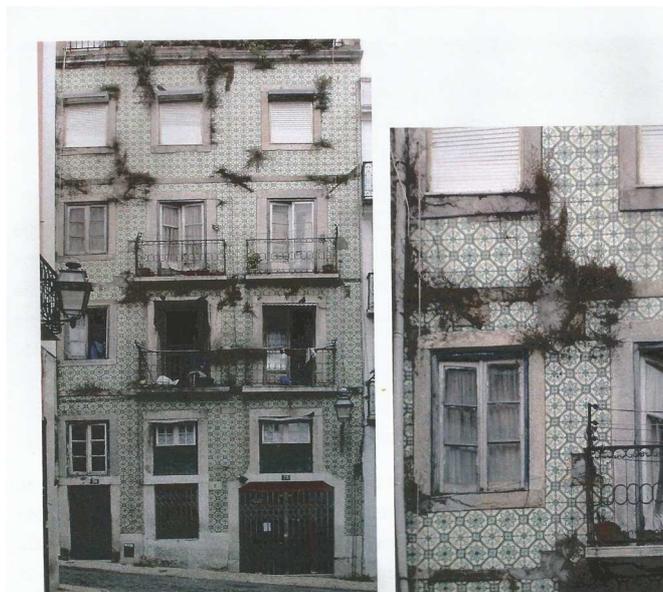


Figura 36 - Edifício da Rua Atalaia ao Bairro Alto revestido de azulejo cerâmico. Atenta-se para o abundante crescimento vegetal<sup>7</sup>.

## 2.3.2 Tipos de Degradação

### 2.3.2.1 Fissuração do Vidrado

As fissuras no vidrado são chamadas de craquelês. Na visão de Mimoso são resultantes da diferença de expansão térmica do biscoito e do vidrado que se manifesta durante o arrefecimento após a cozedura<sup>3</sup>. Isto é, quando o vidrado contrai mais rapidamente que o biscoito durante o resfriamento, ele é submetido a um estado de tração que, dada a sua pouca ductilidade, provoca fissuras com uma geometria característica (Figura 37).



Figura 37 - Padrão de craquelê em azulejos de fachada<sup>7</sup>.

Os craquelês em azulejos podem ser evidenciados através da sujidade das peças, que realça o padrão de fissura existente. A maior parte das fachadas em Lisboa encontra-se comprometida com esse tipo de degradação. De acordo com Mimoso, grande parte da fissuração do vidrado foi adquirida após a fixação, ou pelo menos resulta da propagação e aprofundamento de um craquelê ainda invisível, embora existente<sup>3</sup>. A causa deste fenómeno reside na absorção diferenciada de água pelo biscoito e vidrado. Em zonas mais úmidas é evidente o surgimento e o aumento do número de craquelês na peça azulejar, sendo a degradação mais comum de azulejos em Lisboa.

Os estudos do Laboratório Nacional de Engenharia Civil de Lisboa, em 2011, liderados por João Mimoso, através de observação microscópica de seções de azulejos com craquelê, permitiram reconhecer dois tipos essencialmente diferentes de propagação das fissuras:

Tipo I) fissuras do vidro propagam-se diretamente e apenas para o interior do biscoito (Figura 38a (19, 21)) porque o vidro está firmemente aderido ao biscoito representando um caminho de menor energia.

Tipo II) fissuras do vidro propagam-se na interface entre o vidro e o biscoito (Figura 38b), porque a aderência é relativamente baixa ou deficiente, fazendo com que as fissuras encontrem um caminho de menor energia propagando-se na interface, conduzindo a um descolamento parcial do vidro.



Figura 38 - Análise microscópica de propagação de fissuras (a) tipo I e (b) tipo II<sup>3</sup>.

#### 2.3.2.2 Queda do Vidrado

Mimoso classificou a queda do vidro nos seguintes tipos:

I) Queda em mosaico: Este tipo de queda ocorre quando a aderência entre o vidro e o biscoito é relativamente fraca, ocorrendo uma fissuração do tipo II sob efeito da umidade. Este fato é evidente no estágio seguinte porque o vidro, já parcialmente separado pelo craquelê, cai em pequenos fragmentos, resultando falhas com bordas irregulares (Figura 39).



Figura 39 - Destacamento de mosaicos de vidro com craquelê do Tipo II<sup>3</sup>.

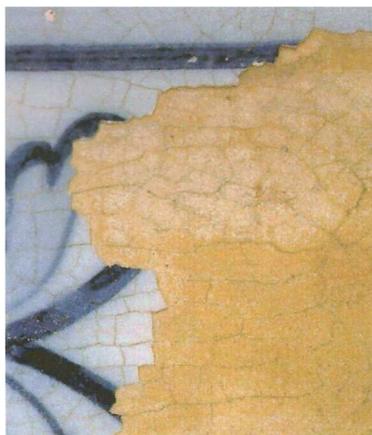


Figura 40 - do mesmo painel mostrando uma falha típica deste tipo de degradação após a queda de parte do vidro<sup>3</sup>.



Figura 41 - Perda quase total do vidro em um azulejo com craquelê tipo II<sup>3</sup>.



Figura 42 - Queda em mosaico em que o vidrado está completamente separado do biscoito<sup>3</sup>.

II) Queda a partir das arestas: Tipo de queda do vidrado caracterizada por uma primeira separação entre o vidrado o biscoito que ocorre geralmente em uma zona de ligação assimétrica (em geral em aresta) e inicialmente manifesta-se por destacamento com aspecto de “alargamento das arestas” (Figura 43 ) que progride para o interior acabando por levar a perda quase integral do vidrado.



Figura 43 - Queda generalizada do vidrado a partir das arestas em um edifício da Rua das Salgadeiras<sup>3</sup>.

Em muitos casos em fachadas úmidas pode afetar apenas alguns azulejos e outros não. Isto demonstra a relação da umidade com uma fragilidade pré existente na peça. Infelizmente não há sinais macroscópicos que possam evidenciar o surgimento deste tipo de patologia nas peças.

III) Queda por descasque: Caracteriza-se pela queda do vitrado que está descascado desde a fabricação afetando áreas mais ou menos circulares do interior do vitrado (Figura 44), a partir das quais se propaga.



Figura 44 - Queda por descasque em zona úmida de uma fachada do Bairro Alto, Lisboa, Portugal<sup>7</sup>.

Mimoso seccionou azulejos com essa degradação reconhecendo que existem zonas aparentemente sãs em que o vitrado já está separado do biscoito (Figura 45) constituindo uma grave fragilidade provavelmente oriunda das diferentes retrações térmicas entre vitrado e biscoito.



Figura 45 - Secção de um azulejo descascado, mostrando a separação local entre vitrado (branco) e biscoito<sup>31</sup>.

IV) Queda do vitrado nas convexidades: Acontece em azulejos cerâmicos com decoração em relevo, muito encontrados na cidade do Porto, Portugal. Esse tipo de queda acontece nas partes salientes da peça, pois nas protuberâncias vidradas as tensões tendem a separar o vitrado do biscoito pelo fato destas áreas estarem expostas à maior umidade do que as demais áreas constituintes da peça. A Figura 46 ilustra a patologia em azulejos relevados existentes no Palácio da Pena.



Figura 46 - Exemplo de queda do vidrado em partes salientes de azulejos cerâmicos do palácio da Pena, em Sintra, Portugal<sup>3</sup>.

Importante salientar que quando os azulejos cerâmicos relevados apresentam esta patologia, ela ocorre sempre nas áreas da parede mais úmidas, que corresponde muitas vezes as cotas próximas do pavimento da rua.

V) Queda do vidrado segundo a cor: Tipo de queda do vidrado relacionada à pigmentação, afetando preferencialmente uma determinada cor. A Figura 47 ilustra exemplo encontrados por Mimoso em Lisboa. Nestes, apenas as áreas úmidas estão degradadas o que sugere que, também nestes casos, a presença da umidade é o fator primordial.



Figura 47 - Queda do vidrado afetando principalmente as áreas azuis<sup>3</sup>.

### 2.3.3 A Desagregação do Biscoito

Os processos de queda do vidrado que Mimoso identificou ocorrem, simultaneamente, em consequência da ativação de uma fragilidade existente no azulejo (a fraca ou nula aderência entre vidrado e biscoito) por uma ação agressiva (em geral, a umidificação do corpo cerâmico). Nenhum desses processos parece exigir a ação degradativa da cristalização de sais solúveis

presentes no biscoito, embora possa ser acelerado por essa. O mesmo autor não encontrou provas, incluindo ensaios de envelhecimento em meio salino, de que azulejos com o vidrado bem aderente sejam fisicamente afetados pela presença de sais solúveis. A impermeabilidade do vidrado nega a possibilidade de evaporação à água existente no biscoito. Os sais nele dissolvidos acompanharão, portanto, a frente úmida à medida que recua para o suporte. Os sais aceleram o processo degradativo, mas não os causam. Os edifícios implantados em terrenos contaminados por sais solúveis estão expostos a um meio agressivo para os materiais porosos quando em presença de água, como se reconhece, por exemplo, pela degradação induzida nos calcários utilizados na construção. Como esta seria inexistente ou mínima em um azulejo são, não é observável uma degradação evidente no horizonte temporal presente.

Exceções podem ser citadas quando do caso do vidrado já ter sido perdido na peça, pelas razões já apontadas. Nesses casos, o biscoito exposto oferece uma área de fácil evaporação e oferece as condições necessárias à sucessão cíclica da dissolução e recristalização de sais solúveis.

A Figura 48 compara o aspecto liso de um biscoito após a queda do vidrado por um dos processos já referidos, e o aspecto de biscoitos em desagregação provavelmente atribuídas à cristalização de sais solúveis. A Figura 48 ilustra um caso extremo de desagregação em lâminas em que o sal é visível.



Figura 48 - Biscoito liso após a queda de vidrado comparado com biscoitos em processo de desagregação em lâminas ou por aerização mais ou menos fina em casos em que pode também estar em curso uma alteração por cristalização em sais solúveis<sup>3</sup>.



Figura 49 - Desagregação do biscoito, possivelmente provocada por cristalização de sais solúveis em zona ribeirinha (Largo de Corpo Santo, Lisboa)<sup>3</sup>.

Em resumo, Mimoso é o responsável pelo princípio geral da degradação dos azulejos, princípio editado em seu plano de investigação junto ao LNEC, em 2011: “No horizonte temporal que nos é hoje permitido prever com base no comportamento de revestimentos azulejares com cerca de um século de existência não existe qualquer fator agressivo corrente que, por si só, implique inevitavelmente a degradação física dos azulejos de fachada. Essa degradação resulta da concorrência de uma agressão ambiental (isto é, provocada pelo enquadramento físico em que o azulejo está aplicado) com uma fragilidade do azulejo a essa agressão (isto é, uma predisposição específica para a degradação, de que o azulejo sofre devido ao processo de fabricação ou às matérias primas utilizadas).”<sup>3</sup>.

## 2.4 FUNCIONALIZAÇÃO DE SUPERFÍCIE DE VIDRADO DO AZULEJO HISTÓRICO

A hidrofobicidade pode ser observada no dia-a-dia, como, por exemplo, o fato de que o pato entra na água e, ao sair, parece não ter se molhado, enquanto o cachorro, ao contrário, tem que se sacudir para se livrar da água. Trata-se de uma questão de Química de Superfície: o modo como o volume de água de uma gota se acomoda depende das interações entre a água e a superfície do material em que foi depositada.

A medida do ângulo da gota na superfície serve para caracterizar a hidrofobicidade ou molhabilidade da superfície.

O ângulo de contato inicial de um material pode ser alterado com o tempo: um material hidrofóbico que ficou muito tempo em contato com a água tem seu ângulo de contato

modificado, pois o mesmo “acostumou-se” com a água devido à adsorção física que ocorre na superfície<sup>32</sup>.

A proposta deste trabalho contempla a possibilidade de minimizar o efeito deletério que a umidade tem sobre os azulejos de fachada através da utilização de película protetora com caráter hidrofóbico, relacionada à funcionalização da superfície dos vidrados. Entende-se como funcionalização um tratamento, químico ou mecânico, que introduz grupos funcionais em uma superfície facilitando subseqüentes interações, imobilizações ou ligações com compostos ou materiais de interesse. Quando o objetivo é aumentar ou diminuir o ângulo de contato na superfície, deve-se recorrer a uma modificação química desta superfície, através de reação ou adsorção, de acordo com a necessidade, influenciando a sua molhabilidade.

#### **2.4.1 Molhabilidade de uma Superfície**

Ao longo dos anos muitos trabalhos e estudos têm sido desenvolvidos acerca das superfícies hidrofóbicas, abrangendo a modelagem teórica das superfícies hidrofóbicas, a descrição de superfícies hidrofóbicas naturais e o desenvolvimento de superfícies hidrofóbicas artificiais. As aplicações de produtos hidrofóbicos se estendem, por exemplo, por tintas, vernizes, metais, vidros, azulejos, podendo possuir, inclusive, grande capacidade de autolimpeza.

A natureza é capaz de apresentar fenômenos de superfície que são responsáveis por grande parte de propriedades interessantes vivenciadas no decorrer dos tempos. A molhabilidade de uma superfície é um desses fenômenos importantes. Plantas e animais valem-se da molhabilidade para se manterem secos e limpos. O homem percebe que cada vez mais a natureza é uma fonte inesgotável de inspiração para a busca de novos horizontes e desenvolvimento de novos materiais e sistemas. A flor de lótus é o exemplo mais característico da hidrofobicidade. Esta planta apresenta elevada repelência à água, fazendo com que ela esco de forma muito rápida, mantendo a superfície da folha sempre limpa. A estrutura hierárquica na folha, com rugosidade na escala nanométrica e a presença de ceras epicuticulares, é a grande responsável por esse sistema (Figuras 50 e 51).

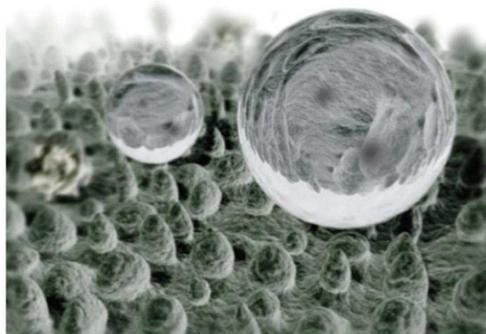


Figura 50 - Estrutura hierárquica da flor de Lótus<sup>33</sup>.



Figura 51 - Flor de Lótus e sua superfície super hidrofóbica<sup>33</sup>.

A molhabilidade de uma superfície está relacionada com a tendência que um líquido tem de se espalhar ou não sobre ela. Idealmente, a forma de uma gota é determinada pela tensão superficial do líquido<sup>34</sup>. Em um líquido puro, cada molécula é puxada com força igual em todas as direções pelas moléculas vizinhas, resultando em uma força líquida igual a zero. No entanto, as moléculas expostas à superfície sofrem uma força resultante para o centro do líquido (Figura 52), originando a criação de uma pressão interna. Como resultado, o líquido contrai a sua área de superfície para manter a menor energia livre de superfície.

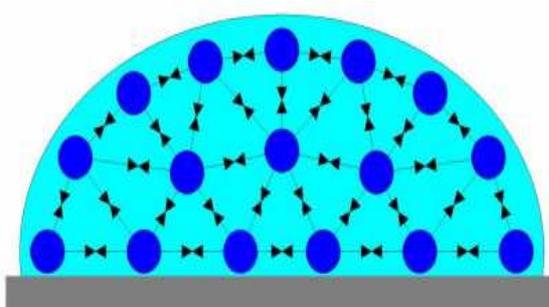


Figura 52 - Tensão superficial em um líquido<sup>34</sup>.

A molhabilidade de uma superfície é obtida a partir do valor obtido na medição do ângulo de contato. A Tabela 3 mostra para o intervalo de 10° a 150° o perfil evidenciado pela gota em cada tipo de superfície.

Tabela 3 - Diagrama de gotas sobre superfícies de diferentes molhabilidades e seus respectivos ângulos de contato.

Regime	Super-hidrofílico	Hidrofílico	Hidrofóbico	Super-Hidrofóbico
Diagrama da gota				
Ângulo de Contato	$\theta < 10^\circ$	$10^\circ < \theta < 90^\circ$	$90^\circ < \theta < 150^\circ$	$\theta > 150^\circ$

Wenzel foi o primeiro a propor, em 1936, um modelo que justificasse a influência da rugosidade na molhabilidade de uma superfície sólida<sup>35</sup>. De acordo com seu modelo, o líquido entra em contato com toda a superfície rugosa, preenchendo todas as cavidades existentes na superfície, tal como se verifica na Figura 53a. A rugosidade seria, portanto, um parâmetro capaz de induzir tanto o caráter hidrofílico como hidrofóbico de uma superfície.

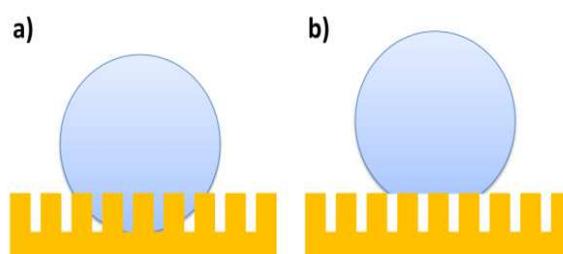


Figura 53 - Forma da gota segundo o modelo de Wenzel (a) e segundo Cassier-Baxter (b) (adaptado)<sup>34</sup>.

Em 1944, Cassier e Baxter propuseram um modelo alternativo, no qual o líquido não molha completamente a superfície rugosa devido à existência de ar entre as depressões<sup>36</sup> (Figura 53b). Neste caso, a interface da superfície do líquido é, na verdade, uma interface que consiste em duas fases: uma interface líquido-sólido e uma interface líquido-vapor, onde cada uma das

fases contribui com um ângulo de contato diferente. Como tal, o ângulo de contato aparente é a soma de todas as contribuições das diferentes fases.

McKinley relaciona a histerese do ângulo de contato com a aderência de uma gota à superfície, medida através da diferença entre o ângulo de contato de avanço e o de recuo da gota<sup>37</sup>. Este aspecto, além do próprio ângulo de contato, é importante para avaliar a molhabilidade de uma determinada superfície. Existem duas formas de medir a histerese do ângulo de contato: quando uma gota é colocada sobre um substrato horizontal ou quando é colocada em um substrato inclinado. No primeiro caso, mede-se a diferença entre os ângulos de avanço e recuo durante a expansão e contração da gota, ou seja, quando se coloca ou retira-se a água através de uma agulha (Figura 54).

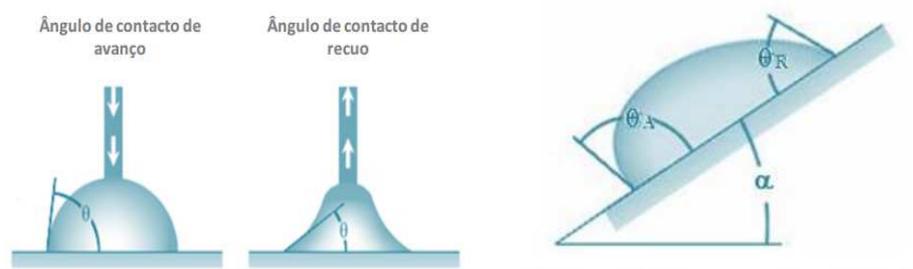


Figura 54 - Modelos de Histerese (a) substrato horizontal (b) substrato inclinado<sup>34</sup>.

A outra forma de medição da histerese consiste em colocar a gota em substrato inclinado. Neste caso a histerese está relacionada ao ângulo mínimo que o substrato faz com a horizontal para que a gota comece a rolar.

Existem vários métodos para a medição de ângulos de contato<sup>34</sup>. Um dos métodos mais simples é o método da gota séssil no qual se usa uma seringa para a deposição de uma gota de líquido sobre um determinado substrato. A partir do perfil da gota é possível medir o ângulo de contato entre o líquido e o substrato.

## 2.4.2 Funcionalização de Superfícies

Considerando que a molhabilidade de uma superfície depende da natureza química das ligações e da rugosidade da superfície em escala nano/micrométrica, nas últimas décadas tem havido um progresso significativo no que tange à funcionalização de superfícies de modo a torná-las hidrofóbicas ou superhidrofóbicas para aplicações em diferentes áreas, como

engenharia e medicina. As superfícies hidrofóbicas podem ser obtidas por vários métodos entre os quais a erosão por plasma, padronização litográfica, deposição eletroquímica, métodos sol-gel, deposição camada à camada, deposição química de vapor, *dip-coating*, eletrofiação, erosão, solução de imersão e por pulverização.

Se a funcionalização exigir um caráter permanente, deve ser estabelecida uma ligação química entre o recobrimento e a superfície do material<sup>38</sup>. A superfície do material pode ser modificada, preferencialmente, antes do ancoramento do recobrimento químico de interesse. Isto pode ser feito através de métodos químicos (ácidos ou alcalinos) ou térmicos.

Alguns autores estudaram a aplicação de recobrimentos organossilanos na funcionalização de superfícies para produtos de uso humano<sup>38</sup>. Bazar também utiliza este tipo de recobrimento, realizado desde os anos 90, sendo os trialcoxissilanos (Figura 55) os mais utilizados e promissores<sup>39</sup>.

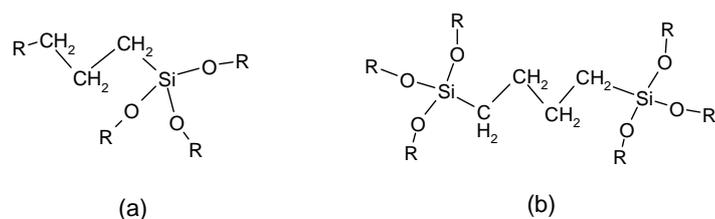


Figura 55 - Fórmula estrutural típica de: (a) um monossilano, e (b) um bissilano<sup>38</sup>.

O recobrimento da superfície é relativamente simples e envolve uma etapa de hidrólise do organossilano, seguida por um ataque químico à superfície e, por fim, a cura a temperaturas moderadas para permitir a condensação de grupos hidroxilas. (Figura 56).

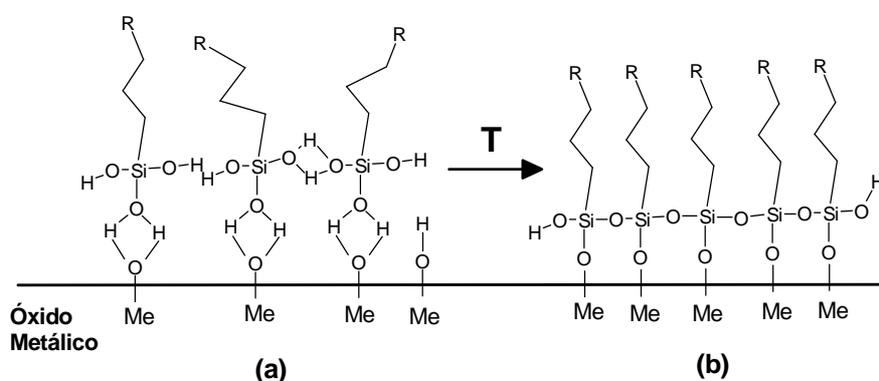


Figura 56 - Esquema simplificado do mecanismo de ligação entre as moléculas do organossilano e a camada superficial do óxido metálico, composta de grupos hidroxilas. Imediatamente depois da adsorção e ligação ao substrato, realiza-se o processo de cura (condensação) à temperatura ambiente ou moderada. Na etapa (a), a ligação entre a interface metálica e o organossilano é principalmente do tipo ligação de hidrogênio, cuja intensidade de ligação é muito menor que a existente na etapa (b)<sup>38</sup>.

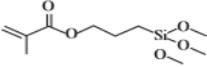
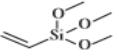
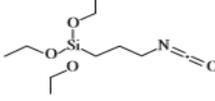
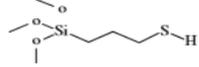
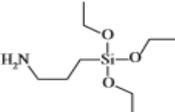
Alves e Rizo também estudaram funcionalização de superfícies com aplicação de organossilanos<sup>40</sup>. O estudo envolveu a funcionalização de nanotubos de titanato (TTNTs) com a finalidade de minimizar a aglomeração na matriz polimérica (nylon 11) por meio da utilização de agentes de acoplamento organossilanos, por estes serem agentes inorgânicos que facilitam a interação da matriz termoplástica com os TTNTs, melhorando, assim, a dispersão dos nanotubos na matriz de nylon-11.

Mansur e colaboradores investigaram a adesão entre azulejos e argamassas, crucial para a estabilidade dos sistemas de revestimentos cerâmicos<sup>19</sup>. Do ponto de vista químico, espera-se que sejam desenvolvidas, para as interfaces do azulejo e da argamassa de cimento Portland, ligações de van der Waals e interações hidrofílicas, desde que haja modificação realizadas com polímero na argamassa. Foram utilizados organossilanos como *primers* para modificar azulejos com propriedades hidrofílicas a fim de melhorar a adesão entre o revestimento cerâmico e a argamassa modificada com polímero. Vários organossilanos foram investigados e foram realizadas medidas de ângulo de contato e de espectroscopia de infravermelho (FTIR) a fim de avaliar as mudanças químicas na superfície da peça cerâmica.

Foram feitos testes de arranque para avaliar o efeito sobre as propriedades de adesão entre o azulejo e a argamassa modificada com poliacetato de etileno-co-vinílico, o EVA. Os resultados de força de ligação mostraram claramente a melhoria da adesão na interface azulejo-argamassa modificada com polímero, o que reflete no equilíbrio global das interações do organossilano, cimento e polímeros. Os autores utilizaram ladrilhos de vidro de soda-cal ( $\text{SiO}_2 \approx 70\%$ ;  $\text{Na}_2\text{O} \approx 15\%$ ,  $\text{CaO} \approx 10\%$ ), com dimensões de 50 x 50 mm, selecionados para serem utilizados como molde para avaliar o efeito do organossilano na adesão entre o azulejo-argamassa modificada.

As superfícies de azulejos foram preparadas com cinco organossilanos com funcionalidades específicas: amino (-NH<sub>2</sub>), mercapto (-SH), vinil (-CH=CH<sub>2</sub>), grupos metacrílico (CH<sub>2</sub>=C(CH<sub>3</sub>)COO-) e de isocianato (-N=C=O), escolhidos como grupos reativos nos agentes de acoplamento (Tabela 4) para avaliar a sua compatibilidade em relação com a argamassa- EVA.

Tabela 4 - Organo-silanos modificadores de superfícies<sup>19</sup>.

Reagent	Chemical formula			Chemical structure
	Functional group	Spacer	Trialkoxy	
3-methacryloxy-propyl-trimethoxysilane	$\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}-$	$(\text{CH}_2)_3$	$\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	
Vinyl-trimethoxysilane	$-\text{CH} = \text{CH}_2$	.	$\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	
3-Isocyanate-propyl-triethoxysilane	$-\text{N} = \text{C} = \text{O}$	$(\text{CH}_2)_3$	$\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$	
3-Mercapto-propyl-trimethoxysilane	$-\text{SH}$	$(\text{CH}_2)_3$	$\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$	
3-Amino-propyl-triethoxysilane	$-\text{NH}_2$	$(\text{CH}_2)_3$	$\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$	

O azulejo, sem qualquer modificação química (como fornecido) foi utilizado como referência. Antes da aplicação dos organossilanos, a superfície dos azulejos foi limpa através de imersão em 20% de ácido nítrico durante 2 horas, seguida de lavagem em água deionizada. Depois disso, os azulejos ficaram imersos em água deionizada durante uma noite e foram secos ao ar. A hidroxilação da superfície (-OH) foi realizada através da imersão das amostras de azulejos em uma mistura de água deionizada e água oxigenada (70:30) durante 45 min a 70°C. Logo após, 5 mL de  $\text{NH}_4\text{OH}$  foram misturados para cada 1000 mL de solução de  $\text{H}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}_2$ . Depois de atingir a temperatura ambiente, os azulejos foram enxaguados em água deionizada e, em seguida, secos em metanol. Este aumento da concentração de hidroxila é geralmente recomendado e realizado antes da aplicação do organossilano, aumentando a densidade de sítios disponíveis para a reação com o organo-silano. A funcionalização do vidro com hidroxilas resulta no aumento de grupos silanóis ( $\text{Si-OH}$ ) na superfície do azulejo relacionados com a reação de silício com ligações incompletas, minimizando a energia livre. O efeito desta funcionalização química hidrofílica com grupos silanóis na adesão entre argamassa modificada com EVA e azulejos também foi avaliada. O processo de modificação de organossilano foi

conduzido pelo gotejamento de alcoxissilano sobre a superfície do vidro seguido de espalhamento, utilizando um método de deslizamento com outro azulejo. Esta camada foi curada durante 2 horas dentro de uma câmara de vapor de água para assegurar que as reações de hidrólise e de condensação ocorressem. O processo de modificação da superfície do azulejo está representado na Figura 57.

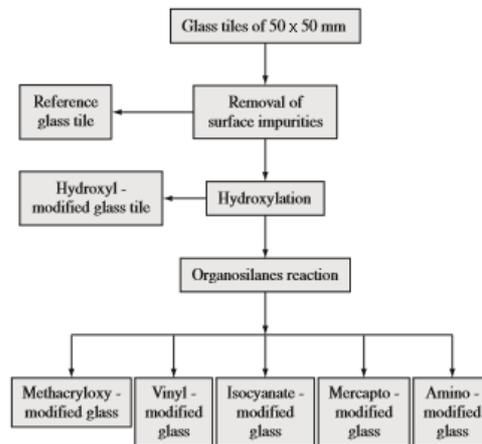


Figura 57 - Fluxograma do processo de modificação de superfície de azulejo cerâmico<sup>19</sup>.

As medidas de ângulo de contato indicaram uma diferença significativa no comportamento hidrofílico do azulejo de referência em comparação com os azulejos modificados com organossilanos (Figura 58). A tendência em relação aos valores do ângulo de contato foi encontrada sendo crescente na seguinte ordem: mercapto < metacriloxi < isocianato < amino < vinil, como seria de se esperar em termos do aumento sobre a natureza hidrofóbica dos organossilanos.

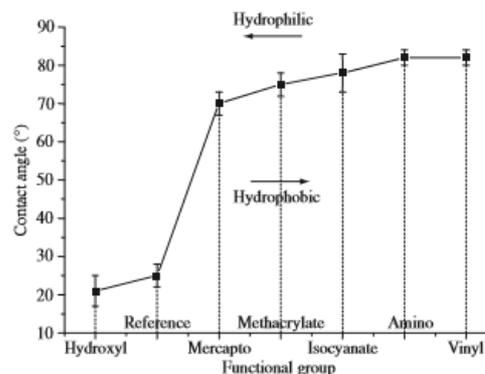


Figura 58 - Medidas de ângulo de contato de azulejos cerâmicos hidrofílicos e modificados com organossilanos<sup>19</sup>.

De forma sucinta pode-se afirmar que a pesquisa de funcionalização de superfície realizada por Mansur e colaboradores consiste em um método inovador proposto para a reação de organossilanos na superfície do azulejo, porém é interessante ressaltar que os estudos envolveram a parte do biscoito do azulejo, ou seja, a parte da peça que recebe o material de assentamento ao substrato, não abarcando estudos relacionados ao vidrado<sup>19</sup>. Todos os modificadores de superfície, exceto o vinilsilano, melhoraram a adesão entre o azulejo e a argamassa modificada com polímero. O aprimoramento na estabilidade e na interface de adesão foi atingido através do desenvolvimento de ligações hidrofílicas, hidrofóbicas e até mesmo covalentes, além das forças de van der Waals fracas entre EVA-argamassa e a superfície do azulejo modificado como consequência do efeito de cada organossilano na resistência medida para os sistemas (cimento, polímeros, azulejos).

Em 2011, Mansur e colaboradores apresentaram nova pesquisa relacionada à funcionalização de superfícies, desta vez valendo-se de porcelanatos comerciais (absorção de água=(0,2±0,1)%; SiO<sub>2</sub> ~71%; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ~19%; Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O ~5%) com dimensões de 100 x 100 mm. As peças foram selecionadas para modelar o efeito da alteração superficial na aderência entre EVA-argamassa modificada e azulejos modificados com organossilanos<sup>41</sup>.

Superfícies de porcelanato foram preparadas com um organossilano derivado com isocianato (3-isocianato- propil-trietóxisilano) para avaliar sua compatibilidade relativa com o EVA-argamassa modificada. A metodologia aplicada foi similar a aplicada no seu trabalho anterior.

O processo de modificação da superfície do azulejo está resumido na Figura 59.

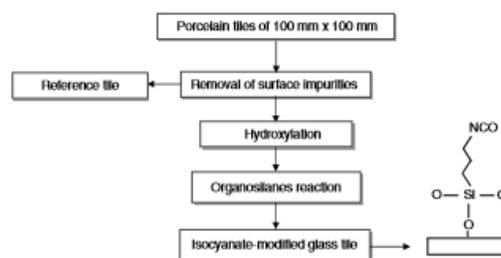


Figura 59 - Fluxograma de procedimento de modificação de superfície de porcelanato<sup>41</sup>.

Neste estudo, os resultados sugerem que o uso de um agente de acoplamento organossilano com um grupo funcional isocianato como agente modificador de superfície de azulejos cerâmicos melhorou a resistência interfacial entre os azulejos e a argamassa modificada com EVA. A aderência melhorada observada pode ser atribuída ao

desenvolvimento de ligações de uretano entre o isocianato a partir de grupos de organossilanos e de hidroxilas do colóide protetor de EVA hidrolisado e PVA na interface azulejo-argamassa com EVA.

### 2.4.3 Produtos Comerciais Existentes para a Proteção de Azulejos

Azulejos que cobrem fachadas de edifícios estão expostos não só a ciclos termohigrométricos, mas a poluentes atmosféricos, que podem causar ou acelerar a degradação dos materiais<sup>42</sup>. Diferentes tipos de revestimentos sintéticos têm sido usados para a proteção de monumentos históricos, inclusive de azulejos. Os revestimentos mais comuns são baseados em acrílicos, alcoxissilanos, polímeros fluorados e produtos híbridos orgânicos e inorgânicos. Um bom revestimento deve proporcionar impermeabilidade à água líquida, permeabilidade ao vapor de água, repelência ao óleo, ausência de cor, inércia química e estabilidade ambiental.

Os polímeros à base de copolímeros acrílicos são amplamente utilizados na proteção de monumentos e estão comercialmente designados por Paraloid, Primal, Acrilem, e Elvacite. Paraloid B-72 é, de longe, o polímero acrílico mais utilizado, embora haja vários tipos de formulações de Paraloid disponíveis, tais como, Paraloid B-66 e Paraloid B-67. Polímeros à base de acrílico são polimerizados *in situ* para formar películas de proteção.

Nos últimos 20 anos, os alcoxissilanos (silanos) tais como o metiltrimetoxissilano (MTMOS) e tetraetoxissilano (TEOS), têm sido amplamente utilizados em proteção de monumentos, mas não especificamente a azulejos, sendo mais comum sua aplicação em pedras<sup>43,44</sup>. Depois da aplicação do polímero na superfície da pedra, os alcoxissilanos são hidrolisados pela água para produzir alcoxissilanóis, que polimerizam em uma reação de condensação para dar um polímero de silicone. Dentre os produtos à base de TEOS disponíveis no mercado, o mais utilizado é o Wacker OH que consiste em tetraetoxissilano e estanho-dibutildilaurato catalisado em etanol pre-polimerizado e hidrolisado parcialmente, largamente utilizado para restauro de pedras. O alcoxissilano apresenta algumas desvantagens como a variação na composição e na estrutura das pedras podendo modificar a interação consolidante-pedra<sup>45</sup>. Além disso, a secagem do gel é acompanhada por encolhimento, que pode conduzir a fissuras no interior da pedra<sup>46</sup>.

Diversos trabalhos descrevem aplicações de misturas de Paraloid B-72 dissolvidos em alcoxissilano como MTMOS, pois os polímeros acrílicos proporcionam propriedades adesivas à mistura às quais o alcoxissilano por si só não é capaz de fornecer<sup>41</sup>. Uma mistura de um polímero de acrílico (Paraloid B-72) com silicone (Dri-Film 104), conhecida como Bologna Cocktail, também foi empregada em monumentos de pedra<sup>19</sup>.

Atualmente os organossilanos e os siloxanos constituem a base dos modernos revestimentos hidrofóbicos. O uso em azulejos com a finalidade de proteção e conservação, remonta a aplicação de Paraloid B-72 e Wacker OH, sendo este último considerado o produto mais eficiente<sup>41</sup>. Os tratamentos com Paraloid B-72 e poliuretano foram considerados eficazes no bloqueio da porosidade, enquanto o Wacker OH foi depositado nas paredes dos poros, sem causar um bloqueio eficaz da porosidade. O uso de revestimentos hidrofóbicos à base de organossilanos e siloxanos ganhou espaço no momento em que se descobriu que o grau de penetração do produto aumenta se, ao invés do uso de compostos com alto peso molecular, forem utilizados outros com baixo peso molecular.

A Figura 60 apresenta as fórmulas químicas para organossilanos e siloxanos.

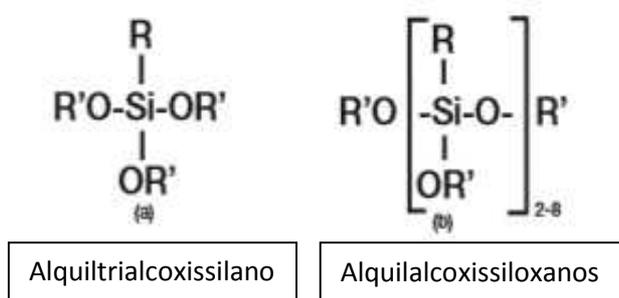


Figura 60 - Fórmulas químicas dos organossilanos e siloxanos (adaptado)<sup>47</sup>.

Outra descoberta importante no desenvolvimento de revestimentos hidrofóbicos modernos e mais eficazes foi a capacidade de influenciar a estabilidade da substância ativa aos álcalis, mediante seleção adequada do resíduo orgânico R. Se R for composto por grupos metílicos, a reação com álcalis irá decompor completamente a proteção hidrofóbica e, portanto, faz-se uso de resíduos orgânicos com cadeias mais longas, resultando em um siliconato insolúvel em água, não podendo este ser “arrastado” com a chuva. O isooctílico está consagrado entre esses grupos e é facilmente acessível quando combinados aos organossilanos e siloxanos. Este procedimento permite elaborar as fórmulas de revestimentos hidrofóbicos com perfis de

propriedades personalizados a nível da penetração, estabilidade aos álcalis, efeito hidro-repelente, etc.

A WC é a pioneira mundial no desenvolvimento de produtos hidrofóbicos, embora não tenha desenvolvido um estudo ou produto que seja de aplicação exclusiva para azulejos, sobretudo os históricos, onde os efeitos do tempo cronológico e das intempéries agravam as patologias existentes e dificultam os processos restaurativos. A Figura 61 apresenta os produtos desenvolvidos pela marca, assim como suas respectivas aplicações.

Produtos e Aplicações	Produtos universais			Produtos especiais para betão		
	SILRES® BS 290	SILRES® BS SMK 1311	SILRES® BS 1001	SILRES® BS 1701	SILRES® BS SMK 2101	SILRES® BS Creme C
<b>Características do produto</b>						
Aspecto	Turvo, Incolor	Transparente, Amarelado	Transparente, Amarelado	Transparente, Amarelado	Transparente, Amarelado	Transparente, Amarelado
Substância activa do silicóne	Silano/Siloxano	Silano/Siloxano	Silano/Siloxano	Silano	Silano/Siloxano	Silano
Tipo de produto	Concentrado a 100%, Solução	Concentrado de micro-emulsão a 100%	Emulsão a 50%	Concentrado a 100% Solução	Concentrado de micro-emulsão a 100%	Creme a 80%
Densidade [g/cm³]	1.05	0.95	0.95	0.90	0.90	0.90
Viscosidade [mm²/s]	20	7	12	2	4	Estável
Ponto de inflamação [°C]	38	25	>100	70	25	74
Diluinte	Solvente	Água	Água	Não diluído/ Solvente	Água	Não diluído
Validade em armazém (meses)	12	12	9	12	12	12
<b>Aplicações</b>						
Arenito	■ ■ ■	■ ■	■			
Tijolo sílico-calcário	■ ■ ■	■ ■ ■	■ ■ ■			
Calcário poroso	■ ■	■	■			
Mármore	■	■				
Granito	■ ■	■	■			
Tijolo	■ ■ ■	■ ■ ■	■ ■ ■			
Reboco mineral	■ ■ ■	■ ■ ■	■ ■ ■			
Betão	■ ■	■	■ ■	■ ■ ■	■ ■ ■	■ ■ ■
Betão armado	■		■	■ ■ ■	■ ■	■ ■ ■

■ Adequado ■ ■ Muito adequado ■ ■ ■ Especialmente adequado

Figura 61 - Produtos e aplicações WC<sup>47</sup>.

Conforme referido, existem vários produtos de conservação disponíveis no mercado, mas a escolha do produto de proteção mais adequado é uma tarefa delicada, já que muitos fatores estão envolvidos, como as propriedades do substrato e o meio em que ele está inserido, bem como a aplicabilidade específica de cada produto.

### 3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O fluxograma abaixo apresenta as etapas do presente trabalho (Figura 62). Cada amostra de azulejo foi cortada em partes menores (2 cm x 2 cm) para avaliação do efeito da funcionalização. É importante chamar a atenção para o fato das amostras estudadas serem parte de acervo histórico e, portanto, de número bastante limitado.

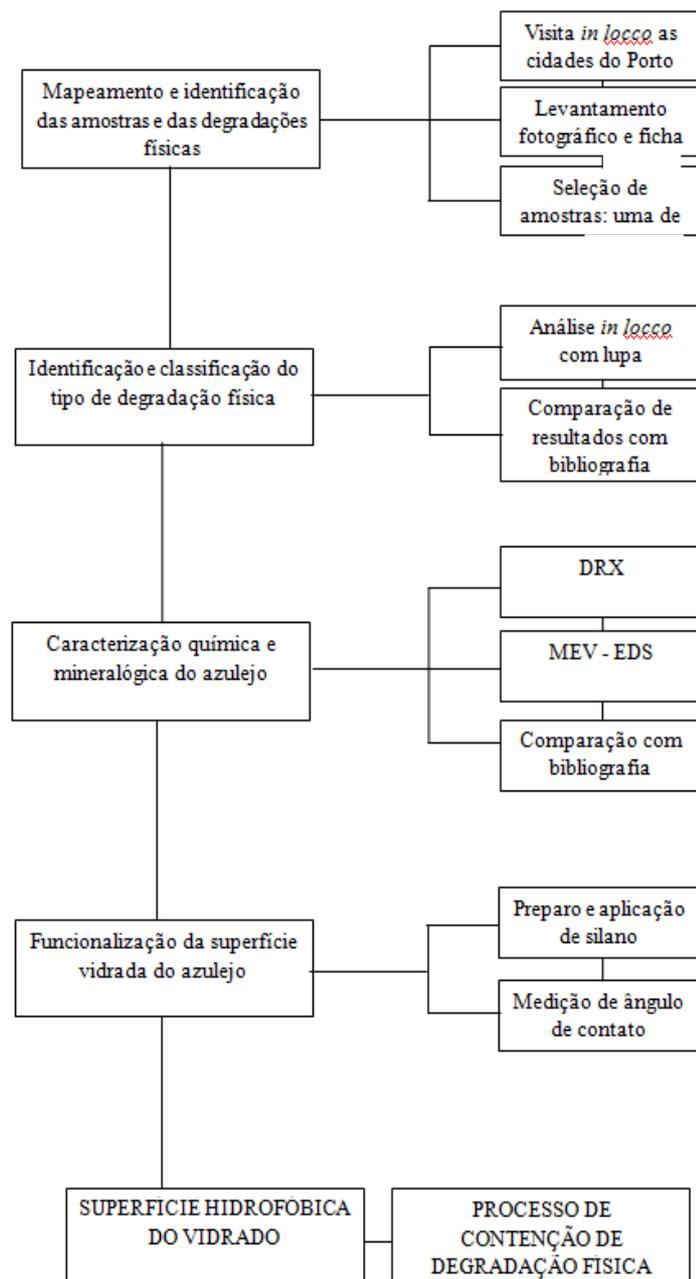


Figura 62 - Metodologia utilizada no trabalho demonstrada através de fluxograma.

Como já mencionado, a degradação de um azulejo pode ocorrer por processos físicos, químicos ou biológicos. A ênfase neste trabalho está na degradação por processos físicos. Excluíram-se, portanto, as ações humanas tais como o impacto mecânico e o vandalismo, bem como as modificações químicas e os ataques biológicos a que não corresponda uma degradação física diretamente atribuível e macroscopicamente evidente.

### **3.1 MAPEAMENTO E IDENTIFICAÇÃO DAS AMOSTRAS**

A problemática da degradação acerca dos azulejos históricos de fachada envolve cidades em diversos países do mundo. Na Europa, sobretudo em Portugal, o uso dessas peças ainda é considerado uma tradição e, em países colonizados pelos portugueses, uma herança significativa, embora em ambos os países as condições atuais das mesmas estejam comprometidas. Diante dessa constatação, e pelas condições climáticas, sobretudo levando em consideração os índices pluviométricos de cada local, a salinidade presente nas águas decorrentes das chuvas, e o contraste entre extremos de temperatura, foram escolhidas amostras de azulejos históricos oriundos de cidades localizadas em posições geográficas extremas do Brasil e uma cidade ao norte de Portugal.

Inicialmente foram realizadas visitas *in loco* nas cidades escolhidas: Porto (Portugal), Rio Grande (sul do Brasil) e Belém do Pará (norte do Brasil), para escolha de uma edificação em cada cidade da qual fosse possível obter-se uma amostra azulejar para análise, sendo indispensável que as amostras fossem de mesmo padrão.

Em Rio Grande, escolheu-se uma edificação de dois pavimentos, com características arquitetônicas do período colonial, revestida de azulejos na fachada superior. Encontra-se à Rua Benjamin Constant, 89, esquina com a Rua Conde de Porto Alegre, centro histórico da cidade (Figura 63).



Figura 63 - Edificação escolhida para análise na cidade do Rio Grande, Rio Grande do Sul, Brasil<sup>7</sup>.

A amostra para análise foi um azulejo padrão barba de gato, retirado com autorização do proprietário, abaixo de uma das janelas do segundo pavimento. A peça mede 15x15 cm e possui 1,2 cm de espessura, (Figura 64) a qual denominou-se AA1.

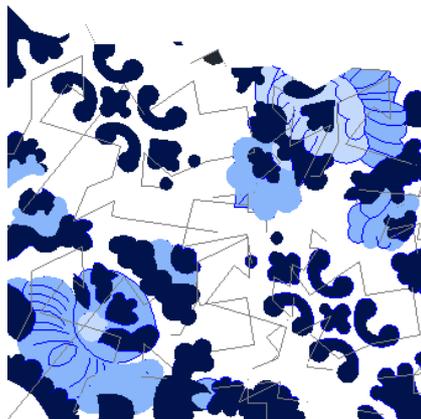


Figura 64 - Representação gráfica em AutoCad da amostra analisada em Rio Grande.

Em Belém-do-Pará, a amostra foi obtida de uma edificação destinada a pessoas falecidas, dentro do Cemitério Nossa Senhora da Soledade, localizado à Avenida Serzedelo Corrêa, que funcionou durante os anos de 1850-1880. A amostra analisada, também em padrão barba de gato, foi cedida do acervo pessoal da Prof<sup>ra</sup>. Dra. Thais Alessandra Bastos Caminha Sanjad, que co-orienta esta tese. (Figura 65). A peça possui 13x13cm e 1cm de espessura e foi denominada de AA2.



Figura 65 - Azulejo padrão barba de gato retirado de um dos túmulos do Cemitério da Soledade em Belém do Pará<sup>7</sup>.

Durante a realização do Doutorado-sanduíche, em 2012, foi visitada a cidade do Porto (Portugal). A edificação encontra-se no Largo de São Domingos, 62 do sítio de São Domingos (Figuras 66 e 67). A amostra, também do mesmo padrão das anteriormente mencionadas (barba de gato) foi adquirida em um antiquário da cidade, ao custo de três euros, e mede 15x15cm com espessura de 1cm, sendo denominada de AA3.



Figura 66 - Edificação com azulejos barba de gato no Largo de São Domingos, Porto, Portugal<sup>7</sup>.



Figura 67 - Representação gráfica em AutoCad da amostra analisada da cidade do Porto.

Com a visitação às três cidades escolhidas para estudos ficou evidente a presença de um padrão azulejar comum a elas: o padrão barba de gato em tonalidade azul e branco. Este azulejo, originalmente, foi produzido no século XVII (de acordo com relato oral do técnico responsável pelo museu azulejar da Casa Tait, Porto, Portugal). Provavelmente as amostras retiradas para este estudo tenham sido fabricadas no século XVII ou XVIII, tendo em vista a idade cronológica das edificações. A primeira análise realizada nas amostras foi a análise visual, a olho nu e com auxílio de uma lupa, para verificação do estado de conservação de cada uma e tentativa de identificação de patologias, seguida do levantamento fotográfico e preenchimento de uma ficha cadastral para cada edificação.

Conforme Mimoso, a identificação das patologias e dos tipos de degradações físicas presentes nos azulejos de fachada são fundamentos essenciais para o entendimento de conservação dos mesmos, embora seja de difícil comprovação laboratorial devido, por um lado, aos obstáculos que se colocam à simulação em condições controladas de alguns defeitos de fabricação e, por outro lado, à longa duração dos ensaios que seriam necessários para replicar os fenômenos degradativos de uma maneira realista<sup>3</sup>. Desta forma, a comprovação mais viável e, em curto prazo, consiste na interpretação de exemplos observados em obra (através de análise visual com ou sem auxílio de lupa ou com leitura fotográfica) e sua comparação com a bibliografia já estudada.

## **3.2 TÉCNICAS UTILIZADAS PARA CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E MINERALÓGICA DOS AZULEJOS ANTIGOS DE FACHADA**

As caracterizações química e mineralógica dos azulejos de fachada foram realizadas através das técnicas analíticas apresentadas a seguir:

### **3.2.1 Difração de Raios X (DRX)**

Os difratogramas obtidos neste trabalho foram obtidos através da geometria de parafofocalização, onde fonte, amostra e detector encontram-se sobre um mesmo círculo, realizando uma varredura angular. Foi utilizada a linha  $k\alpha$  do cobre (1,5418 Å) filtrada por monocromador de grafite num difratômetro Siemens, Kristalloflex D500 pertencente ao Instituto de Física da UFRGS, com o tubo operando em 40 kV e 17,5 mA. O método escolhido para a análise foi o pó, ou seja, aquele que utiliza raios X monocromáticos e amostras policristalinas ou reduzidas a um pó fino. No estudo dos azulejos históricos essa técnica foi utilizada para verificar as fases presentes no biscoito e vidrado. Uma das partes de uma mesma amostra foi, portanto, moída para análise dos padrões de difração.

### **3.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com EDS**

As imagens de MEV foram realizadas no CME, Centro de Microscopia Eletrônica da UFRGS, cujo microscópio utilizado foi o JEOL – JSM 6060, com filamento de tungstênio e voltagem aplicada de 15 a 20 kV. Foi utilizado um detector de elétrons espalhados por dispersão em energia (EDS) para avaliação da composição química das amostras. Imagens de MEV foram utilizadas no trabalho para verificar a interface entre o biscoito e o vidrado de cada amostra e os resultados de EDS serviram para identificar os elementos químicos presentes, os quais estão relacionados às fases obtidas via difração de raios X.

## **3.3 FUNCIONALIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE VIDRADA DO AZULEJO**

Como já mencionado anteriormente, o objetivo maior deste trabalho é tornar a superfície dos vidrados de azulejos antigos, de fachada, repelentes à água a fim de minimizar e evitar

processos degradativos causados pela umidade, sem entretanto alterar suas características físicas visíveis a olho nu.

O processo proposto é relativamente simples e de baixo custo, consistindo de três etapas:

i) Preparação de uma solução contendo trimetoxipropilsilano (TMPSi), pertencente ao grupo dos organossilanos, diluídos em álcool etílico e água, nas seguintes concentrações: TMPSi (5%), álcool etílico (5%) e água (90%).

ii) Limpeza das amostras em álcool isopropílico durante 5 minutos por agitação magnética.

iii) Secagem das amostras em estufa durante 60 minutos a uma temperatura de 60°C.

iv) Imersão das amostras na solução de TMPSi por 3 minutos.

v) Tratamento da amostra recoberta pela solução em forno a 100°C durante 3 horas para condensação dos grupos hidroxila responsáveis pela hidrofobicidade.

Importante salientar que as amostras analisadas possuíam cerca de 2x2cm cada uma, cortadas a partir do azulejo original.

### **3.4 MEDIÇÃO DE ÂNGULO DE CONTATO**

A medição do ângulo de contato foi utilizada para avaliar a hidrofobicidade da superfície dos azulejos antes e depois da aplicação de TMPSi, bem como, após etapas de envelhecimento acelerado. O equipamento utilizado foi o Kruss DAS 30, do Instituto de Química da UFRGS, seguido do programa para análise da imagem da gota séssil, que foi o DropShapeAnalysis System. O método da gota séssil utilizou gotas de água deionizada de 2-4 microlitros.

### **3.5 MEDIDA DE ABSORÇÃO DE ÁGUA**

Foi realizada medida de absorção em quatro amostras, sendo elas: de Belém do Pará, Porto, Rio Grande e Cerâmica Eliane (fabricada em 2013) para verificação das possíveis alterações de massa devido à absorção de água após imersão. A medição foi feita em uma balança digital analítica digital. A primeira medição foi realizada nas amostras originais, secas e sem organossilano. As amostras foram, então, imersas em água deionizada com agitador magnético durante 10 minutos e, logo após, secas com papel umedecido para realização da segunda medição.

Após a aplicação do organossilano todas as amostras foram secas em estufa por 2 horas, imersas em água novamente e medidas na mesma balança, com o objetivo de investigar se o tratamento com o organossilano reduziria a absorção de água observada nas amostras originais.

### **3.6 PERFILOMETRIA**

A perfilometria foi realizada nas amostras de Belém do Pará e Cerâmica Eliane para medição da rugosidade das superfícies sem aplicação do organossilano e com aplicação do mesmo, nos meios estudados (estufa, água e água marinha).

Foi utilizado um perfilômetro óptico Contour GT, marca Bruker com programa de análise Vision 6.4 pertencente ao Instituto de Química da UFRGS.

### **3.7 EFEITO DA RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA**

Para simular a ação da radiação solar sobre o recobrimento com o filme organo-silano, a amostra recente (cerâmica Eliane) recoberta com o filme foi exposta à incidência de uma lâmpada de vapor de mercúrio (radiação ultravioleta) de 400 W durante 60 min. O ângulo de contato foi medido a cada 10 min de exposição para verificar o efeito da radiação no comportamento hidrofóbico da superfície.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

O azulejo, como anteriormente mencionado, é uma peça geralmente quadrada, pouca espessa (alguns milímetros de espessura) e com uma das faces vitrificadas, como ilustra a figura abaixo (Figura 68).



Figura 68 - Partes componentes de um azulejo.

A superfície exposta dos azulejos estudados no presente trabalho, é vitrificada, ou seja, constituída de um material amorfo (líquido super resfriado). O principal componente do vidrado é a sílica. A função básica do vidrado é a impermeabilização do corpo cerâmico.

O biscoito, ou corpo cerâmico, é a parte mais espessa do azulejo e onde é depositado o esmalte, ou seja, a parte que recebe a camada vitrificada. Antigamente era um material constituído basicamente por argila e minerais não selecionados, resultando em um produto extremamente poroso, frágil e de coloração heterogênea. Atualmente, o avanço tecnológico e a busca por matéria prima selecionada acabaram por aumentar, de forma significativa, a resistência e reduzir a porosidade dos mesmos, conforme apresentado na Revisão Bibliográfica.

O tardoZ é a parte do azulejo que recebe a argamassa de assentamento e é constituída pelo mesmo material do biscoito, porém com saliências que permitem a maior aderência ao suporte.

Durante o estudo foi possível analisar os diferentes níveis de degradação dos azulejos de fachada em cidades portuguesas e brasileiras, degradações estas presentes, em parte nas amostras alvo deste trabalho (Figura 69).



Figura 69 - Diferentes níveis de degradação de azulejos de fachada em Portugal. Craquelê (a), queda de vidrado pelas arestas (b) e queda de vidrado por mosaico (c)<sup>7</sup>.

O azulejo não é apropriado para ser aplicado em fachadas umedificadas, pois ele impossibilita que o suporte elimine a água absorvida por evaporação ou infiltração. Assim, esta água que fica contida no suporte, umedece o biscoito do azulejo provocando expansões e alterações químicas que, quando associadas a fragilidades específicas da peça, acabam por associar-se a elas e causar a degradação do azulejo. Da mesma forma a água advinda de intempéries penetra pelas microfissuras presentes no vidrado do azulejo, adentrando para o biscoito. Esta água também pode adentrar pelo rejuntamento, se este não for impermeável ou apresentar falhas de assentamento.

Assim, constatou-se que a umidificação está presente na totalidade dos casos de azulejos que apresentaram degradações físicas de algum tipo. Algumas das consequências da umidificação dos suportes são discutidas a seguir.

## 4.1 DEGRADAÇÃO FÍSICA

### 4.1.1 Craquelês

Os craquelês são microfissuras decorrentes do processo de fabricação, arrefecimento (diferença entre os coeficientes de expansão térmica do biscoito e do vidrado) ou expansibilidade do corpo cerâmico frente aos fatores climáticos.

Eles podem, na maior parte das vezes, ser imperceptíveis, mas estão presentes nas peças. Também podem ser evidenciados através da sujidade proveniente do ar e poeira atmosférica. Tanto nas amostras analisadas de Portugal como do Brasil (assim como nas demais peças que compõem as edificações) os craquelês se fazem presentes, sendo perceptíveis a olho nu.

A possível explicação para esse tipo de degradação é a umidade presente no suporte, sendo mais acentuada nos casos de Belém do Pará e Rio Grande, onde neste último caso a água

penetra no suporte através de pontos específicos da edificação (abaixo das janelas e do telhado) (Figura 70). A expansão do biscoito durante o processo de absorção desta umidade provocaria o surgimento de novos craquelês ou o aumento daqueles oriundos do processo de fabricação em alta temperatura.



Figura 70 - Imagem da edificação analisada em Rio Grande: maior degradação em zonas abaixo das janelas, com descolamento de peças<sup>7</sup>.

A umidade é tão abundante que acaba por causar o descolamento das peças ao suporte, fator que também pode ser agravado pela baixa qualidade das argamassas de assentamento ou o deficiente processo de execução de assentamento, além da presença de juntas abertas entre as peças, o que permite a expansão dos azulejos e faz com que estes acabem por empurrar os azulejos vizinhos, descolando-os. Interessante ressaltar que na cidade do Rio Grande, embora com descolamento, algumas peças permaneceram sem grandes degradações físicas.

A tabela abaixo apresenta a análise visual realizada nas amostras quanto à presença de craquelê:

Tabela 5- Classificação quanto à presença de craquelê nas edificações analisadas.

	Presença de Craquelê	Intensidade	Tipo
Rio Grande	sim	acentuado	II
Belém do Pará	sim	leve	I
Porto	sim	leve	I

Nas edificações analisadas no Porto e em Belém do Pará não foram identificadas fissuras do tipo II, de acordo com a classificação de Mimoso, pois as fissuras se propagam diretamente

e apenas para o interior do biscoito, permanecendo o vidrado firmemente aderido ao biscoito. Já em Rio Grande, há presença de fissuras do tipo II, onde as fissuras do vidrado se propagam pela interface, provocando a diminuição do grau de aderência entre o biscoito e o vidrado.

#### 4.1.2 Queda do Vidrado

Este tipo de degradação acaba por causar a perda irrecuperável da decoração do azulejo. São decorrentes da baixa aderência entre o biscoito e o vidrado (fissura do tipo II) que não consegue resistir a uma agressão do meio, neste caso a umidade. A queda do vidrado acaba por deixar a superfície do biscoito lisa e exposta diretamente à ação de intempéries (Figura 71).



Figura 71 - Detalhe do azulejo da edificação do Rio Grande, com fissura do tipo II<sup>7</sup>.

Nota-se, porém, que apesar da edificação da cidade do Rio Grande possuir fissura do tipo II, esta é classificada como queda a partir das arestas, ou seja, manifestada por um destacamento com aspecto de alargamento das arestas que vai progredindo para o interior até conduzir à perda quase total do vidrado. Não ocorrem na edificação queda por mosaico. Acredita-se que a degradação aconteça com maior intensidade na cidade sulina do Brasil pelo fato do alto índice pluviométrico (já abordado neste estudo) associado ao fator salinidade.

As demais degradações físicas decorrentes de processos de umidificação não se fazem presentes nos casos analisados neste estudo.

## 4.2 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E MINERALÓGICA

A caracterização química e mineralógica dos azulejos tem como alvo o biscoito dos mesmos, pois o vidrado, apesar de apresentar em sua caracterização alguns fragmentos cristalinos, é, em geral, amorfo. Essa caracterização permite a identificação da possível origem e cronologia das peças, facilitando a identificação das mesmas. Obteve-se, através das análises

de DRX e MEV-EDS das amostras, resultados semelhantes tanto para as amostras brasileiras como portuguesa.

#### 4.2.1 Caracterização Mineralógica

A composição mineralógica dos biscoitos analisados encontra-se na tabela 6, acompanhada pelos respectivos difratogramas (Figuras 72, 73 e 74). Para efeito de comparação, a composição de um azulejo recente (cerâmica Eliane) foi analisada.

Tabela 6 - Composição mineralógica das amostras analisada.

Rio Grande		Belém do Pará		Porto		Cerâmica Eliane	
Quartzo	sim	Quartzo	sim	Quartzo	sim	Quartzo	sim
Ghelenita	sim	Ghelenita	sim	Ghelenita	sim	Gehlenita	sim
Calcita	sim	Calcita	sim	Calcita	sim	Calcita	sim
Wollastonita	sim	Wollastonita	sim	Wollastonita	sim	Wollastonita	não

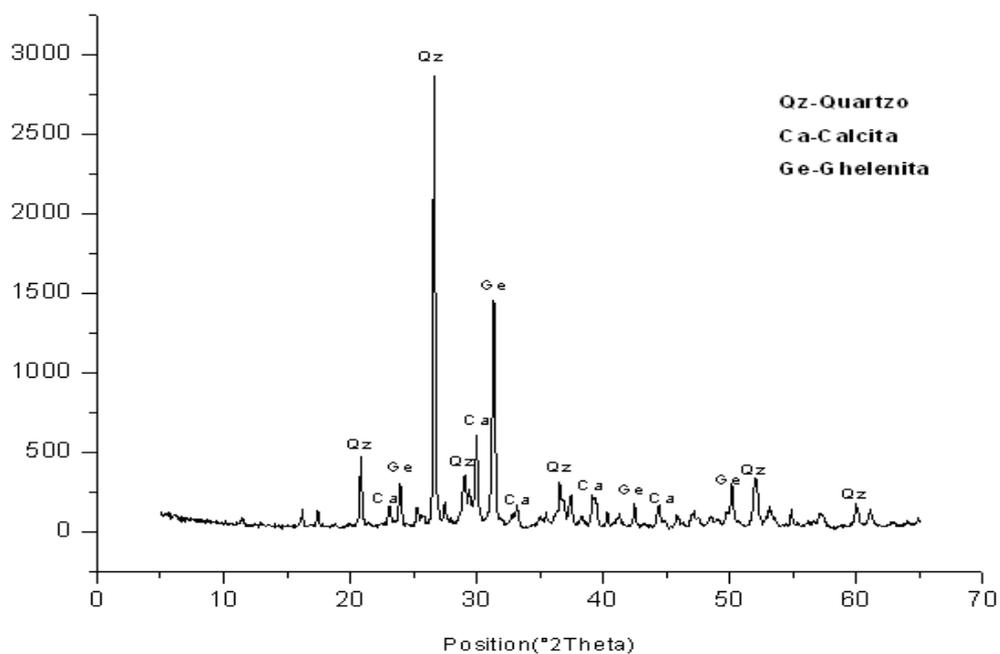


Figura 72 - Difratograma do biscoito da amostra de Rio Grande.

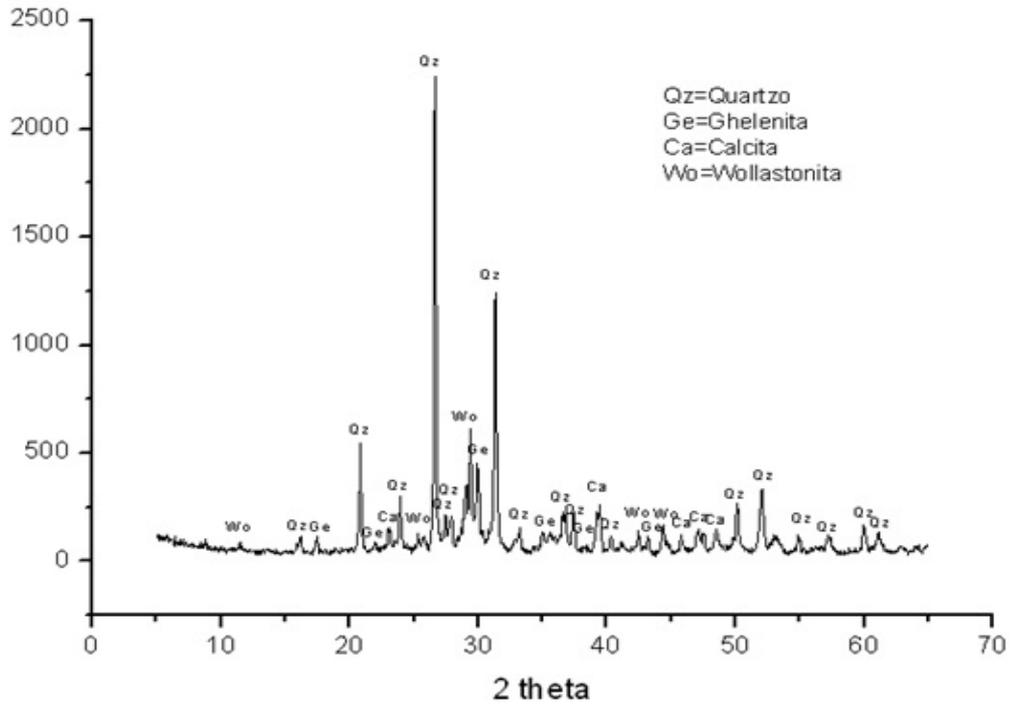


Figura 73 - Difratoograma do biscoito da amostra do Porto.

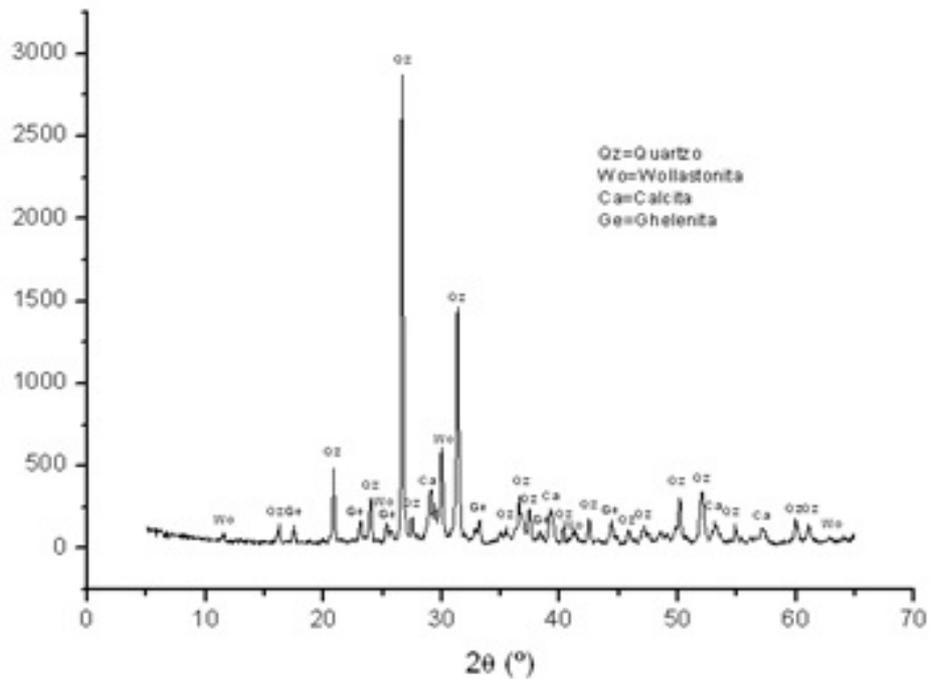


Figura 74 - Difratoograma do biscoito da amostra da cidade de Belém do Pará.

A análise destes resultados permite concluir que as fases quartzo ( $\text{SiO}_2$ ), ghelenita ( $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ) e calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) estão presentes nas três amostras analisadas e a fase wollastonita ( $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ) está presente apenas na amostra de Belém do Pará e Porto, muito provavelmente não está presente na amostra de Rio Grande por esta ter sido fabricada em um período posterior as de Belém do Pará e Porto, visto a idade cronológica das regiões analisadas. Isto corrobora as análises realizadas por Sanjad nas quais a autora encontrou quartzo, ghelenita e calcita, além de diopsídio. A presença de wollastonita e diopsídio pode estar relacionada à reação entre carbonato de cálcio, e carbonato de cálcio e magnésio, com a sílica, respectivamente<sup>2</sup>. A ausência de diopsídio nas amostras analisadas neste trabalho explica-se pelo fato de que as pastas constituintes desses biscoitos não seriam tão ricas em carbonatos de cálcio e magnésio (dolomita) como as pastas das amostras investigadas por Sanjad, conhecidas como marga.

A ausência da fase mullita ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  ou  $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ) indica que a temperatura de queima dos azulejos investigados provavelmente não ultrapassou  $1100^\circ\text{C}$  (necessária para a formação desta fase). Estes resultados refletem, ainda, a composição mineralógica típica dos azulejos portugueses semi-industriais, cuja matéria prima é rica em carbonatos, seja pela constituição da própria argila utilizada, seja pela adição dos mesmos enquanto fundentes.

Nos azulejos fabricados recentemente as fases presentes são quartzo, ghelenita e calcita, o que indica uma matéria prima bem próxima das utilizadas para fabricação de azulejos históricos, embora com concentrações ligeiramente diferentes (Figura 75).

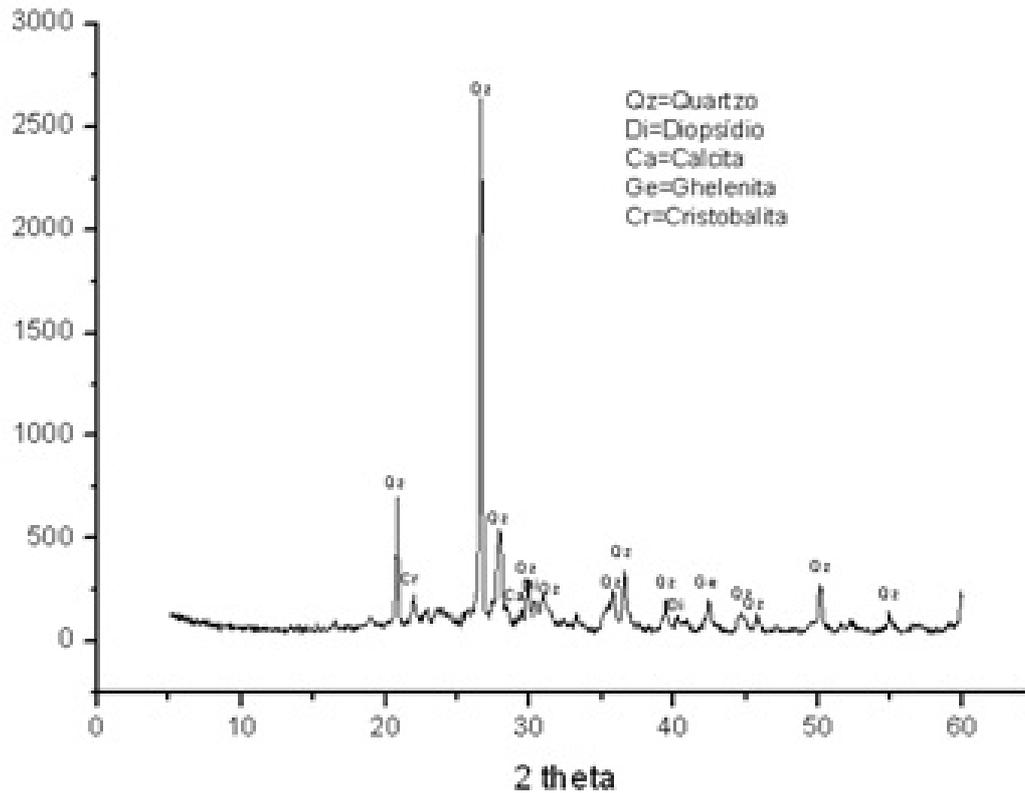


Figura 75 - Difratoograma do biscoito da amostra de cerâmica Eliane fabricada em 2013.

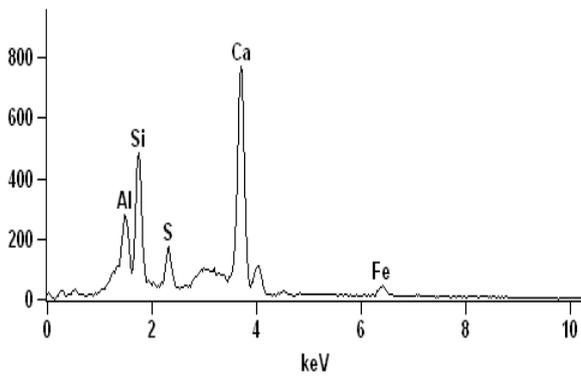
#### 4.2.2 Caracterização Química

A composição química dos biscoitos analisados encontra-se na tabela 7 e nos gráficos das Figuras 76 e 77, resultantes da análise por EDS em pontos na superfície dos biscoitos das amostras (em pontos):

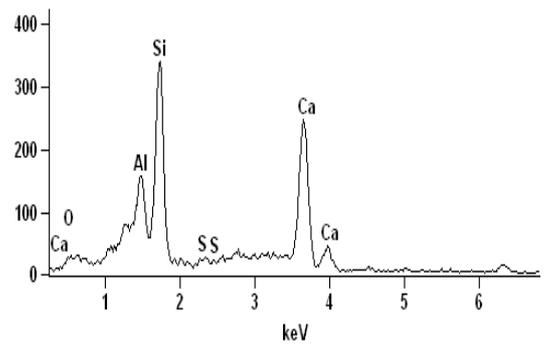
Tabela 7 - Composição química (massa atômica %) do biscoito das amostras estudadas, obtida por EDS.

	Rio Grande	Belém do Pará	Porto	Cerâmica Eliane
	Massa atômica (%)			
Al	7	5	8,5	8
Si	37	40	36,5	29
Ca	51	47	49	40
Outros	5	8	6	23

Full scale counts: 769



Full scale counts: 339



Full scale counts: 715

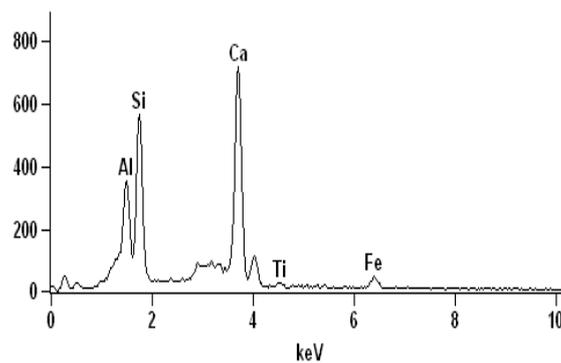


Figura 76 - Análise de EDS do biscoito das amostras do Porto, Belém do Pará e Rio Grande, respectivamente.

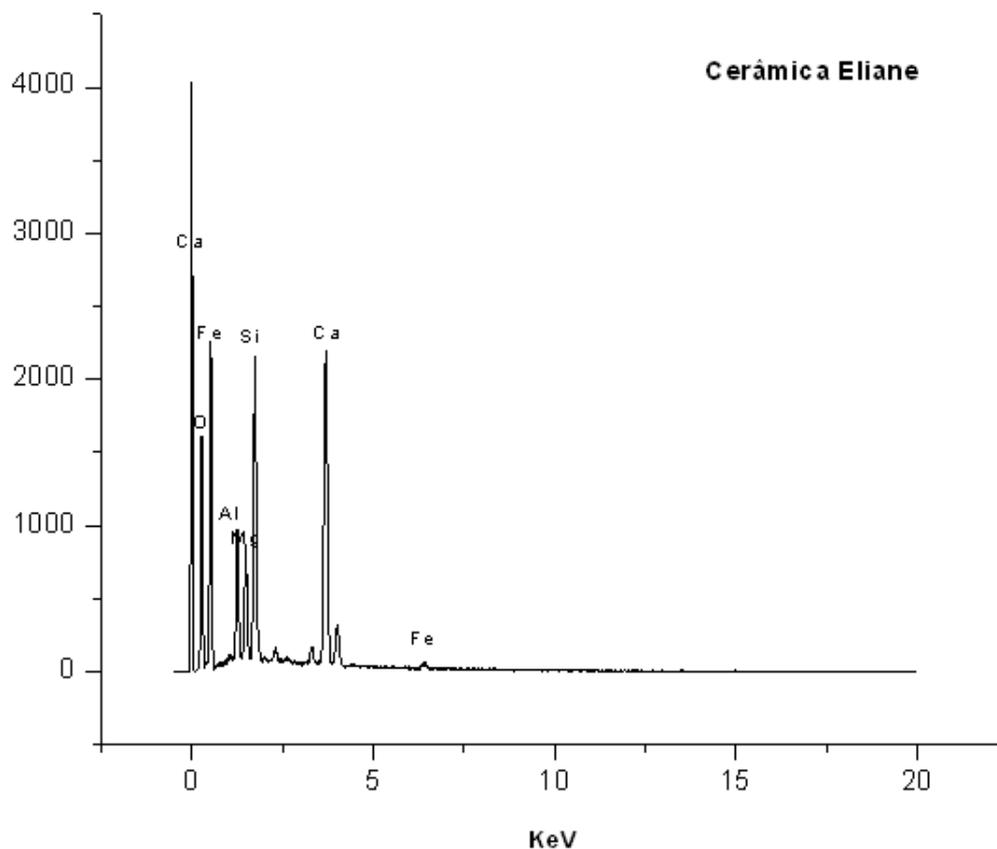


Figura 77 - Análise de EDS do biscoito de azulejo marca Eliane, fabricado em 2013.

Verifica-se nos resultados da análise química que a parte cerâmica dos azulejos é composta principalmente de carbonato de cálcio e sílica, estando assim de acordo com a principal composição mineralógica identificada (quartzo, ghemelita e calcita). A pequena quantidade de ferro encontrada justifica a cor branca dos biscoitos e as demais quantidades de outros elementos encontradas em pequenas quantidades correspondem a eventuais impurezas da matéria-prima ou vestígios do vidrado. A análise química do vidrado confirma que ele é formado principalmente por sílica. A amostra do azulejo fabricado recentemente aponta a presença de cálcio e silício em menor quantidade do que os azulejos históricos e uma maior quantidade de alumínio e outros elementos químicos, como o magnésio, que provavelmente sejam óxidos fundentes do vidrado.

### 4.3 FUNCIONALIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE

A funcionalização de uma superfície deve levar em consideração sua composição química. A sílica e a calcita são os principais componentes dos azulejos, conforme mostrado no item anterior. O vidrado é composto basicamente de sílica amorfa. A Figura 78 representa a estrutura tetraédrica da sílica.

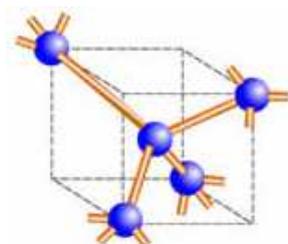


Figura 78 - Estrutura do SiO<sub>2</sub>. Cada átomo de silício é ligado covalentemente a quatro átomos de oxigênio<sup>48</sup>.

De um modo geral, na funcionalização da superfície dos vidrados o silício encontrado na superfície realiza ligações covalentes com átomos de oxigênio e estes átomos realizam ligações covalentes com o silício do organossilano aplicado, aumentando a hidrofobicidade da superfície.

Diferentes tipos de revestimentos têm sido usados para a proteção de monumentos e edificações históricas. Os mais comuns são os acrílicos e organossilanos, conforme descrito no capítulo 2. A funcionalização da superfície das amostras de azulejos antigos e fabricado em 2013 neste trabalho foi realizada com a aplicação do TMPSi.

Durante o procedimento experimental foram testadas diferentes concentrações de organossilano, como por exemplo 10/5/85, 5/10/85 em volume de organo-silano, isopropanol e água. Os melhores resultados (em termos de hidrofobicidade) foram obtidos com uma solução de TMPSi preparada através da adição do organossilano a uma mistura de água deionizada e isopropanol na proporção em volume organossilano / isopropanol / água de 5/5/90.

Para verificar o efeito na aderência do recobrimento à superfície dos azulejos, os mesmos foram tratados em meio ácido (ácido clorídrico) e básico (hidróxido de sódio) antes da aplicação do organossilano. Entretanto, resultados de ângulo de contato com a água indicaram que estes tratamentos não conduziam à melhora na performance.

Antes da aplicação do organo-silano este encontrava-se no estado não-hidrolisado e para a aplicação foi necessário a hidrólise em meio aquoso, gerando os grupos OH desejados.

No processo de tratamento de superfícies cerâmicas vidradas por organossilano, as soluções podem ser aplicadas por meio de imersão, pulverização e secagem. Neste trabalho a técnica de aplicação foi por imersão visto que as amostras não estavam fixadas ao suporte de origem. Em processos de restauro e revitalização de azulejos de fachada, o organossilano poderá ser aplicado por meio de pulverização ou trincha, uma vez que as peças se encontram aderidas ao suporte (fachadas) e não devem ser removidas para evitar maiores danos.

Supõe-se geralmente que, após a secagem dos vidrados tratados com organossilano, duas reações chave de condensação ocorrem. Uma delas é a condensação entre grupos silanóis (SiOH) a partir da solução de organossilano e com grupos Si-OH presentes na superfície do azulejo, formando ligações covalentes (Si-O-Si), segundo:



A Figura 79 representa esquematicamente esta reação:

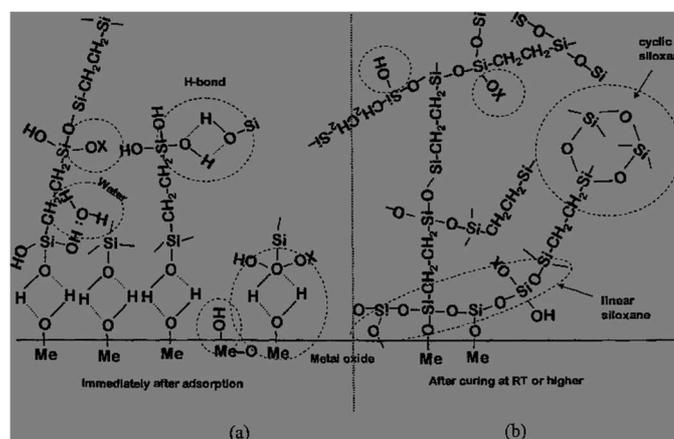


Figura 79 - Esquema simplificado do mecanismo de ligação entre as moléculas de organo-silano e camada de hidróxido de superfície cerâmica, (a) antes da condensação: interface de ligação de hidrogênio, e (b) depois da condensação: Interface de ligação covalente<sup>20</sup>.

Antes da condensação (Figura 80a), as moléculas de organo-silano são adsorvidas pela superfície cerâmica através de ligações de hidrogênio formadas entre grupos SiOH do organossilano e da superfície da amostra. Após a condensação por secagem (Figura 80b), ligações covalentes SiOSi são formadas na interface, dando uma excelente aderência no substrato.

De acordo com as estruturas químicas, os organo-silanos adequados para revestimento dos vidrados azulejares podem ser divididos em duas categorias principais, ou seja, "mono" e

“di” silanos. Mono-silanos são os agentes de acoplamento do grupo silanol, do qual o trimetoxipropilsilano (TMPsi) faz parte. A principal diferença entre mono e di-silanos é que o número de grupos hidrolisáveis de uma molécula di-silano é o dobro que em uma mono-silano, tal como ilustrado na Figura 80. Uma molécula de mono-silano tem apenas 3 grupos ligados ao átomo de Si em uma extremidade (Figura 80a), enquanto que uma molécula di-silano tem 6 grupos e 2 átomos de Si, um em cada extremidade (Figura 80b).

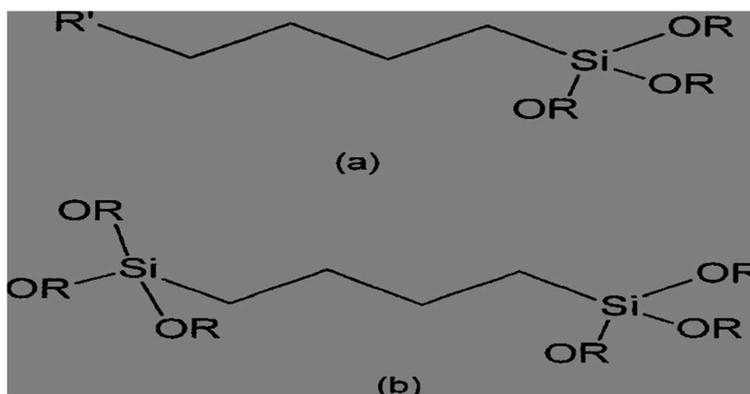


Figura 80 - Estruturas de moléculas de mono-silano (a), e de di-silano (b), onde R representa um radical.

Inicialmente, para avaliar o grau de recobrimento e proteção das amostras quanto à absorção de água, foram medidas as massas secas e após imersão na água das amostras antes e após a funcionalização. Estas medidas consideram o efeito no vidro e no biscoito conjuntamente. A Tabela 8 mostra os valores obtidos.

Tabela 8 - Massa das amostras de azulejo antes e após a funcionalização com organossilano.

Amostra	Massa seca (g)	Massa úmida antes da funcionalização (g)	% aumento	Massa úmida após funcionalização (g)	% aumento
Azulejo novo	1,5729 ± 0,0001	1,8389 ± 0,0001	17	1,5915 ± 0,0001	1,1
Belém do Pará	6,3101 ± 0,0001	7,2017 ± 0,0001	14	6,4104 ± 0,0001	1,6
Rio Grande	4,2507 ± 0,0001	4,9627 ± 0,0001	17	4,2818 ± 0,0001	0,7
Porto	2,5470 ± 0,0001	2,9799 ± 0,0001	17	2,5562 ± 0,0001	0,4

Percebe-se que houve um aumento significativo da massa úmida, semelhante para todas as amostras, quando elas foram imersas em água antes da funcionalização, compatível com a higroscopicidade do biscoito poroso e com a presença de craquelês no vidrado, principal responsável pela deterioração dos azulejos históricos. Após a funcionalização dos azulejos (incluindo biscoito), entretanto, a absorção de água decresceu consideravelmente, revelando a efetividade do processo de recobrimento aplicado em selar a porosidade aberta das amostras.

A avaliação do grau de hidrofobicidade atingido após o recobrimento com organossilano foi realizada através de medidas de ângulos de contato com a água na superfície do vidrado. Para avaliar a durabilidade deste recobrimento, foram realizados testes de envelhecimento considerando o efeito da temperatura (60°), da imersão em água do mar e da imersão em água deionizada durante 1 ano. Os resultados estão apresentados na Tabela 9 e na Figura 81.

Tabela 9 - Resultados da medição de ângulos de contato com a água após a funcionalização da superfície e efeito de envelhecimento. As medidas foram realizadas na superfície do vidrado.

Valores de ângulo de contato com a água (°) medidos no vidrado																			
MEIO	TEMPO ZERO				24HS			7 DIAS			30 DIAS			6 MESES			1 ANO		
	i	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III
A	99	135	129	123	111	127	117	122	121	118	121	118	115	132	127	123	130	127	121
	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±
	0,8	0,3	0,1	0,7	0,2	0,7	0,6	0,8	0,9	0,3	0,3	0,9	0,6	0,6	0,2	0,1	0,7	0,4	0,4
B	105	124	122	115	117	110	107	122	119	97	123	91	103	131	120	121	119	125	120
	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±
	0,4	0,6	0,1	0,7	0,7	0,6	0,1	0,2	0,3	0,2	0,9	0,4	0,1	0,3	0,3	0,1	0,2	0,9	0,5
C	92	127	122	124	97	114	98	93	96	105	98	97	105	94	77	89	19	20	32
	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±
	0,5	0,3	0,6	0,1	0,2	0,7	0,5	0,3	0,1	0,2	0,2	0,5	0,4	0,2	0,6	0,3	0,7	0,1	0,3

A = estufa 60°C  
I = Belém do Pará

B = água  
II = Rio Grande

C = água marinha  
III = Porto

i = cerâmica Eliane

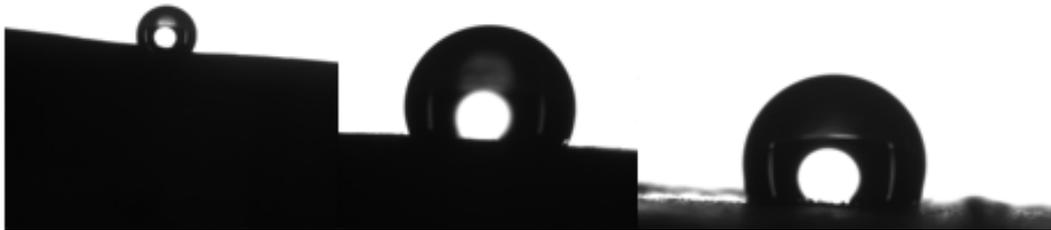
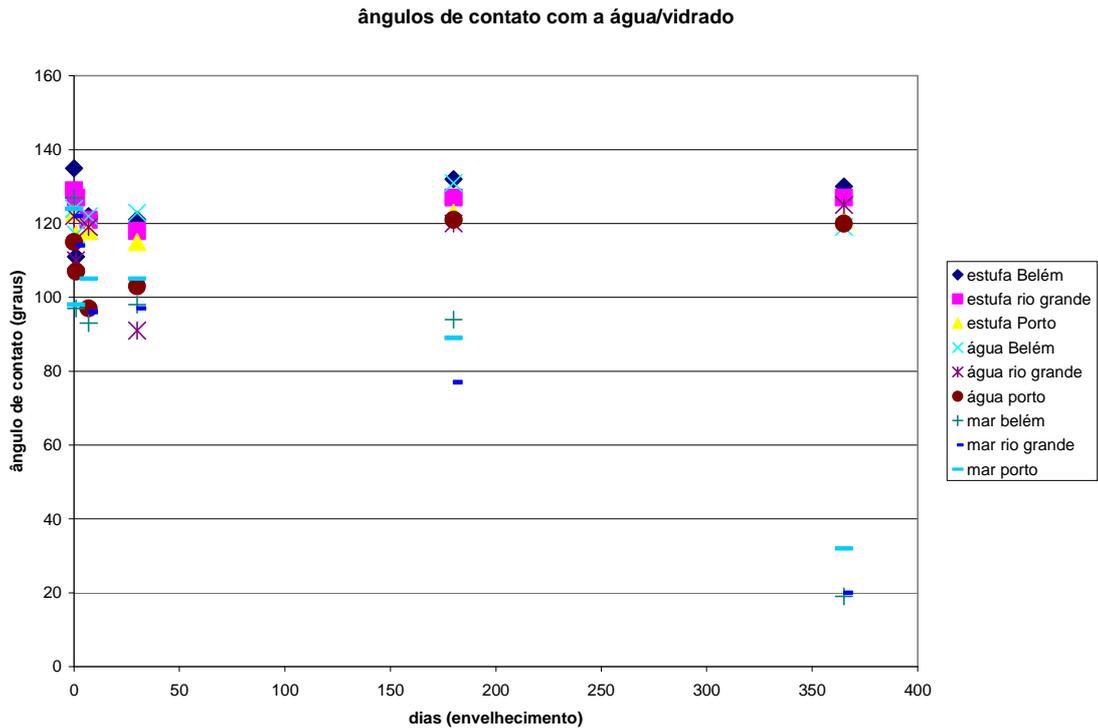


Figura 81 - Valores dos ângulos de contato medidos na superfície do vidrado durante envelhecimento de até 1 ano em estufa (60°), água deionizada ou água do mar e ângulos de contato verificados na superfície do vidrado de azulejos de Belém do Pará, Rio Grande e Porto, respectivamente.

Observa-se que a superfície do vidrado dos azulejos analisados de todas as amostras manteve caráter hidrofóbico (ângulo de contato maior que 90°) mesmo após 1 ano de exposição a tratamento térmico a 60°C (estufa) ou imersão em água deionizada. Entretanto, a solução salina (água marinha) produziu um efeito bastante agressivo no recobrimento após mais de 6 meses de imersão, onde o caráter hidrofóbico foi perdido. A água do mar contém, além de NaCl, microorganismos que poderiam ter atacado o recobrimento organossilano (Figura 82). O NaCl é hidrofílico e, uma vez ancorado na estrutura do azulejo, poderia acelerar o processo de degradação via umidade acumulada.

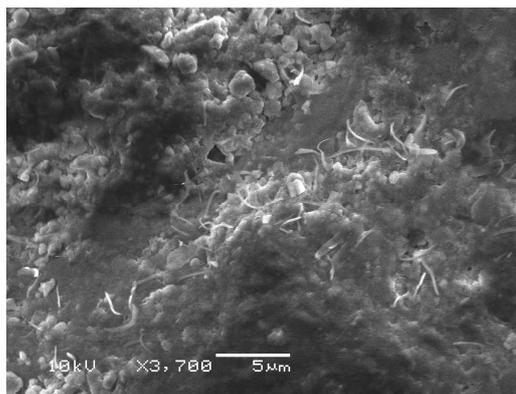


Figura 82 - Deposição de microrganismos sobre a superfície do vidrado da amostra de Belém do Pará.

Analisando os resultados das medidas de ângulo de contato para o azulejo recente, observa-se que são semelhantes aos resultados para os azulejos históricos. Apesar dos ângulos serem menores para o azulejo recente, o caráter hidrofóbico foi igualmente atingido.

Também foi avaliado o efeito da radiação solar na estabilidade do recobrimento organossilano. Amostra do azulejo recente, cerâmica Eliane, foi irradiada com simulador solar com lâmpada de descarga de multivapores metálica de 400 W e o ângulo de contato foi medido para diferentes tempos de exposição, a cada 10 min, conforme mostra a Figura 83.

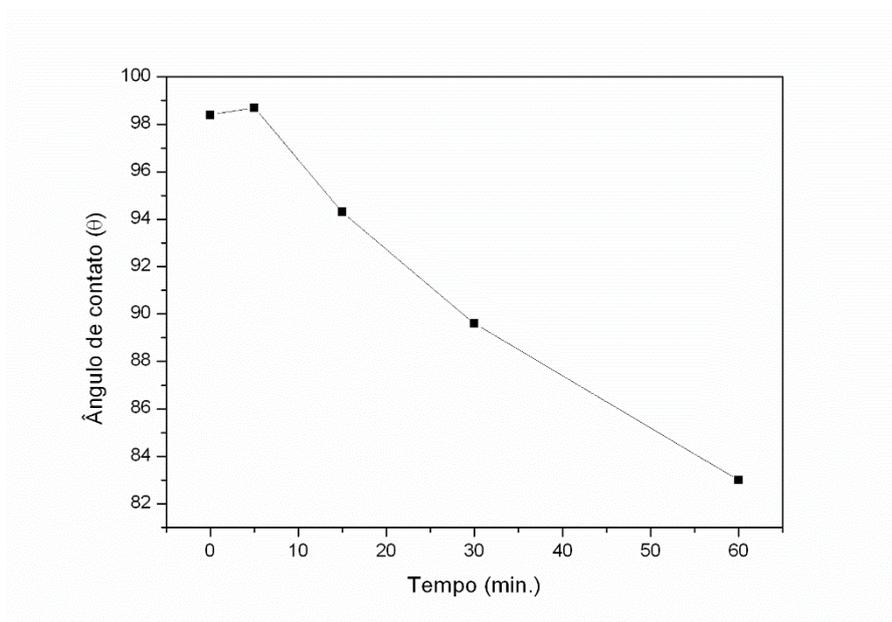


Figura 83 - Valores do ângulo de contato da água no vidrado em função do tempo de exposição ao simulador solar para amostra da Cerâmica Eliane recoberta com filme organossilano.

Os resultados indicam que o caráter hidrofóbico do recobrimento organossilano não resistirá à exposição solar prolongada devido à instabilidade química na presença de radiação ultravioleta (formação de radicais livres).

Para avaliar a rugosidade da superfície das amostras, foram realizados ensaios de perfilometria em amostra de azulejo de Belém do Pará (século XVIII) e amostra de azulejo recente, para fins de comparação, apresentados na Figura 84. Foram obtidos resultados antes e após a aplicação do recobrimento organo-silano. Antes do recobrimento, a escala de variação de rugosidade na amostra de Belém do Pará tem uma amplitude máxima de  $\sim 45 \mu\text{m}$ , enquanto na amostra recente, a amplitude máxima é de  $\sim 40 \mu\text{m}$ , sendo bastante semelhantes.

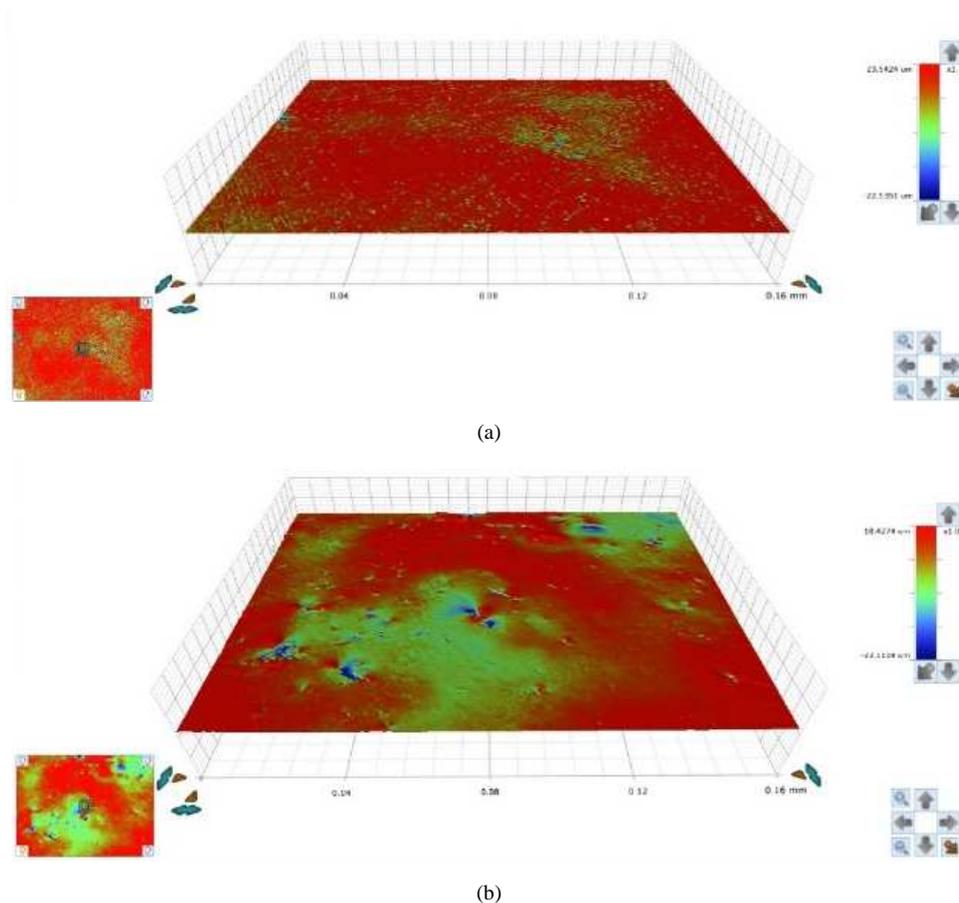


Figura 84 - Perfil de rugosidade do vidrado das amostras antes do recobrimento organossilano. (a) azulejo histórico, Belém do Pará e (b) azulejo recente, Cerâmica Eliane.

Após a aplicação do organo-silano, o perfil da amostra de Belém do Pará passou a ser o representado na Figura 85, com amplitude máxima de variação reduzida consideravelmente para  $\sim 19 \mu\text{m}$ , porém com algumas regiões heterogêneas (talvez acúmulo do recobrimento).

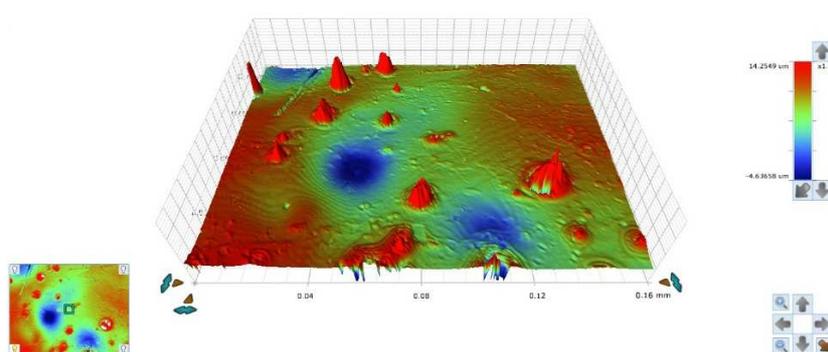


Figura 85 - Análise perfilométrica da amostra de Belém do Pará após funcionalização com organossilano.

A Tabela 10 apresenta resultados de perfilometria para as amostras de Belém do Pará que estiveram submetidas, durante 1 ano, a aquecimento a 60°C, imersão em água deionizada e imersão em água do mar. As imagens são apresentadas nas Figuras 86, 87 e 88.

Tabela 100 - Resultados de perfilometria para as amostras de Belém do Pará.

<b>Amostra</b>	<b>Amplitude máxima de rugosidade (μm)</b>
Belém do Pará com TMPSi	19 ±1
Belém do Pará em estufa	25 ±1
Belém do Pará em água	32 ±1
Belém do Pará em água marinha	0,8 ±0,1

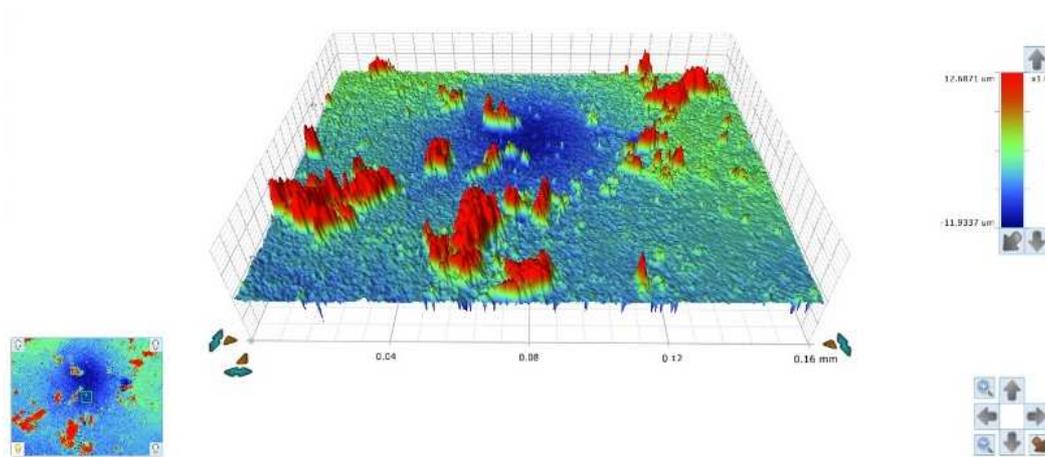


Figura 86 - Análise perfilométrica da amostra de Belém do Pará recoberta com organo-silano após 1 ano mantida a 60°C.

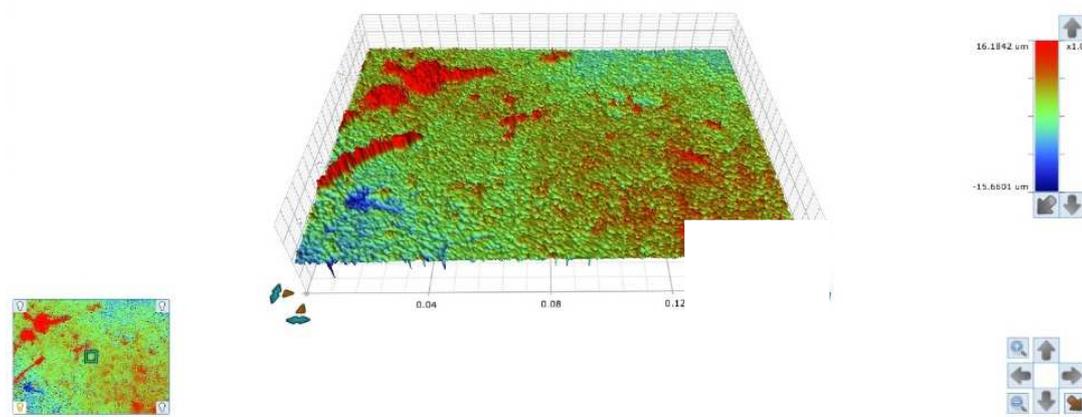


Figura 87 - Análise perfilométrica da amostra de Belém do Pará recoberta com organo-silano após 1 ano imersa em água deionizada.

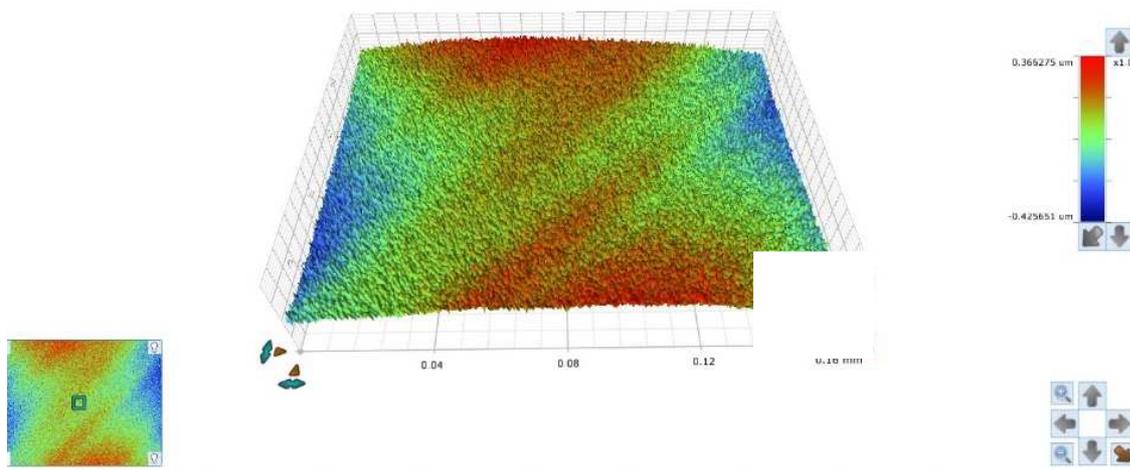


Figura 88 - Análise perfilométrica da amostra de Belém do Pará recoberta com organo-silano após 1 ano imersa em água do mar.

Percebe-se que o envelhecimento da amostra mantida a 60°C não conduziu a variações significativas no padrão de rugosidade nem de heterogeneidade da amostra. A imersão em água deionizada durante 1 ano ocasionou um pequeno aumento na rugosidade e uma maior homogeneidade na topografia da amostra. Já a rugosidade da amostra imersa em água do mar durante 1 ano apresentou um decréscimo expressivo, sendo praticamente homogênea. Este efeito pode ser devido a um recobrimento homogêneo com microorganismos, reduzindo a rugosidade e aumentando a hidrofobicidade da superfície, conforme observado nas medidas de ângulo de contato após 1 ano.

Observa-se que a amplitude de variação de rugosidade da amostra de azulejo recente é consideravelmente maior do que os valores medidos para os azulejos históricos. Talvez este fato seja devido ao diferente tipo de recobrimento do azulejo atual em relação ao vidrado dos azulejos históricos.

## 5 CONCLUSÕES

O presente trabalho consistiu em um estudo inovador para os procedimentos de restauro de edificações históricas que utilizam azulejos seculares para revestimento parietal, pois proporcionou a transformação de superfícies de azulejos vidrados hidrofílicas em hidrofóbicas através do uso de películas à base de organo-silano (TMPSi), de fácil aplicação. A ação de temperatura elevada (60°C) e de imersão em água durante 1 ano não provocou alteração no caráter hidrofóbico do recobrimento dos azulejos. Entretanto, a exposição à água do mar e à radiação ultravioleta provocaram aumento da hidrofiliabilidade com o passar do tempo. Os questionamentos apresentados no Capítulo II foram respondidos da seguinte maneira:

- Qual a origem dos azulejos portugueses históricos presentes nas fachadas brasileiras do norte e sul do Brasil tem qual origem? Por que estes azulejos se degradam de forma mais acentuada no Brasil do que em Portugal? Existe uma relação com a composição química e mineralógica?

De acordo com as pesquisas bibliográficas realizadas, as análises químicas e mineralógicas e a identificação visual das amostras investigadas, indicam que os azulejos históricos com padrão barba de gato encontrados em Rio Grande (RS) e em Belém do Pará (PA) tem a mesma constituição que os azulejos históricos da mesma época, oriundos da cidade do Porto, Portugal. Este fato sugere que os azulejos históricos deste padrão teriam sido produzidos em Portugal e trazidos para o Brasil.

É muito provável que a degradação acentuada das amostras observada no Brasil, sobretudo no sul do país, esteja relacionada à baixa qualidade de preservação e manutenção do patrimônio edificado e não às condições climáticas encontradas ou à salinidade existente, visto que a cidade do Rio Grande, Brasil e a cidade do Porto, Portugal apresentam condições climáticas muito semelhantes e ambas possuem níveis consideráveis de salinidade no ar.

Belém do Pará, por sua vez, possui um clima diferenciado (não há uma estação de frio) e a água não é salinizada. As amostras não apresentam um número acentuado de craquelês na superfície do vidrado, como observado no caso de Rio Grande. Em contrapartida, o crescimento de microrganismos em Belém do Pará é considerável em função do clima favorável (quente e úmido) o que favorece o surgimento de degradação biológica e não física, alvo deste estudo.

- Quais são as principais causas das degradações dos azulejos históricos de fachada no Brasil e em Portugal? Quais fatores são responsáveis por estes tipos de degradação? É possível conter ou minimizar este processo de degradação?

As principais causas das degradações dos azulejos históricos de fachada no Brasil e em Portugal são decorrentes de processos químicos, biológicos e físicos, sendo este último o interesse desse estudo. Como decorrência deste processo, apresenta-se o craquelê (microfissuras) como degradação principal e recorrente em todos os azulejos estudados e analisados no Brasil e em Portugal, seguida da queda a partir das arestas.

O grande fator responsável por esse tipo de degradação é a presença da água, seja ela decorrente de processos de infiltração no suporte, de intempéries, da atmosfera ou proveniente de qualquer outro meio. Acrescenta-se a ela a presença do sal, que é fator agravante da degradação por reter grande quantidade de umidade quando apresenta-se junto ao suporte. Com o estudo pode-se verificar que é possível conter e minimizar este processo de degradação decorrente da umidade, “selando-se” as microfissuras existentes na superfície do vidro, através da funcionalização desta superfície.

O presente estudo mostrou que os azulejos de fachada são hidrofílicos por natureza, mas é possível tornar sua superfície vidrada e biscoito hidrofóbicos através da funcionalização de sua superfície, conforme abordado no procedimento experimental.

Este comportamento hidrofóbico foi preservado após 1 ano de exposição a 60°C e imersão em água deionizada. Entretanto, ele foi prejudicado ao longo do tempo após imersão em água do mar e após incidência de radiação ultravioleta.

Propostas para trabalhos futuros:

- investigar a natureza da ligação entre o organossilano e a superfície do vidro e do biscoito do azulejo;
- investigar o efeito de degradação considerando água e NaCl, em concentração semelhante à da água do mar;
- investigar a possibilidade de agregar nanopartículas metálicas em pequena concentração, com caráter antibacteriano.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Brancanti, E.; *O Brasil e a cerâmica antiga*; Cia Lithografica Ypiranga: São Paulo, **1982**.
2. Sanjad, T.A.B.C.; *Intemperismo tropical em fachadas azulejadas de edificações históricas em Belém do Pará*, Tese de Doutorado, Universidade Federal do Pará, Brasil, **2007**.
3. Mimoso, J.M.; *Sobre a degradação física dos azulejos de fachada em Lisboa*, Relatório 303/2011; Laboratório Nacional de Engenharia Civil: Lisboa, **2011**.
4. Simões, J.M. dos S.; *Arquitetura portuguesa em Lisboa*; Fundação Caloust Gulbenkian: Lisboa, **1965**.
5. Barata, M.; *Azulejos no Brasil – séculos XVII, XVIII e XIX*, Tese de Doutorado, Escola de Belas Artes do Rio de Janeiro, Brasil, **1955**.
6. Domingues, A.M.P.; *A ornamentação cerâmica na arquitetura do romantismo em Portugal*, Tese de doutorado, Universidade do Porto, Portugal, **2009**.
7. R.B.F. Curval, J. Mimoso, T.A.B. Sanjad, S. Pereira, N.M. Balzarette. The decay of Portuguese façade azulejos – a comparison between south Brazil and Lisbon. Conferência Azulejar 2012 Aveiro, 10 e 11 outubro de 2012, Ovar, Portugal.
8. Almasqué, I.; *Azulejos de fechada em Lisboa II*; Edição da Câmara Municipal de Lisboa: Lisboa, **2009**.
9. Veloso, A.J.B.; Almasqué, I.; *Azulejos de fechada em Lisboa*; Edição da Câmara Municipal de Lisboa: Lisboa, **2009**.
10. Alcântara, D.; *Patrimônio azulejar brasileiro: aspectos históricos e de conservação*; Ministério da Cultura: Brasília, **2001**.
11. Kuinchtner, A.; Buriol, G.A.; Clima do Estado do Rio Grande do Sul segundo a classificação climática de Koppen e Thornthwaite *Disciplinarum scientia* **2001**, 2(1), 171-182.
12. Torres, L.H.; A colonização açoriana no Rio Grande do Sul *Biblos* **2004**, (16), 177-189.
13. Curval, R.B.; *Azulejaria portuguesa no patrimônio edificado do sul do Brasil*, Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Pelotas, Brasil, **2008**.
14. Derenji, J. In *Eclético na Arquitetura Brasileira*; Infabres, A.T. (Org.); Editora da USP: São Paulo, **1987**.
15. Sanjad, T.A.B.C. *Patologias e Conservação de azulejos: estudo tecnológico de conservação e restauração com azulejos dos séculos XVI, XVII e XIX pertencentes às cidades de Belém e Salvador*, Dissertação de mestrado, Universidade Federal da Bahia, Salvador, Brasil, **2002**.

16. Oliveira, M.M., Sanjad, T.B.C., Bastos, C.J.P.; *Resumo no 3rd International Seminar Historical Constructions: possibilities of numerical and experimental techniques*, Guimarães, Portugal, **2001**.
17. Bastos, L.S.; *Casario da Travessa Marquês de Pombal: resgate das linhas originais e revitalização com identificação de fachadas azulejadas*, Trabalho de Conclusão de Curso, Universidade Federal do Pará, Brasil, **2002**.
18. Alcântara, D.; *Azulejos portugueses em São Luis do Maranhão*; Fontana: São Luis do Maranhão, **1980**, p.30-31.
19. Mansur, A.P.; Chemical Functionalization of Ceramic Tile Surfaces by Silane Coupling Agents: Polymer Modified Mortar Adhesion Mechanism Implications *Materials Research*, **2008**, *11(3)*, 293-302.
20. Lucas J.; Abreu, M. *Revestimentos cerâmicos colados: patologia e reabilitação das construções*; Laboratório Nacional de Engenharia Civil de Lisboa: Lisboa, **2011**.
21. Lepierre, C.; *Estudo químico e tecnológico sobre a cerâmica portuguesa moderna*; Imprensa Nacional: Lisboa, **1899**.
22. Caruso, N.; *Cerâmica viva – manual prático de la técnica de elaboración cerâmica*; Omega: Barcelona, **1986**.
23. Lynggaard, F.; *Tratado de cerâmica*; Omega: Barcelona, **1983**.
24. Singer, F.; Singer, S.; *Cerâmica industrial*; Ediciones Urmo: Bilbao, **1971**.
25. Vlack, L.H.V.; *Propriedades dos materiais cerâmicos*; Editora da USP: São Paulo, **1973**.
26. Ferrari, K.R.; Figueiredo, P.M.; Machado, L.A.; Paschoal, J.O.A.; Transformações das matérias-primas do suporte durante a queima de revestimento cerâmico *Cerâmica Industrial* **2000**, *5(2)*.
27. Instituto de Emprego e Formação Profissional; *IEFP*, disponível em <https://www.iefp.pt/> (acesso em 15/06/2012).
28. Angélica, R.S.; *Azulejos históricos europeus no final do século XIX e início do século XX: caracterização mineralógica e química de biscoitos*, disponível em <http://dx.doi.org/10.1590/S0370-44672013000100012> (acesso em 05/05/2015).
29. Silva D.A.; Roman H.R.; Gleize P.J.P.; Evidences of chemical interaction between EVA and hydrating Portland cement. *Cem. Conc. Res.* **2002**, *32(9)*, 1383-1390.
30. Antunes, J.L.F.; *Caracterização de azulejos do século XVII: estudos para a sua consolidação*, Tese de doutorado, Instituto Superior Técnico de Lisboa, Portugal, **1992**.
31. Mimoso, J.; Esteves, L.; *Vocabulário ilustrado da degradação dos azulejos históricos*. Laboratório Nacional de Engenharia Civil: Lisboa, **2012**.

32. Shaw, D.J.; *Introdução à Química de Colóides e Superfícies*; Edgard Blucher: São Paulo, **1975**.
33. Queiroz, M.S.; *Análise da influência dos processamentos térmico e mecânico na formação de fases intermetálicas e seu efeito nas propriedades mecânicas e na resistência a corrosão do aço inoxidável austeno-ferrítico*, Dissertação de Mestrado, Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Brasil, 2013.
34. Ferreira, C.; Moreira-Nordemann, L.M.; Ocorrência de íons nas precipitações pluviais de Salvador-BA *Revista Brasileira de Geociências* **1985**, (3).
35. Wenzel, R.N.; Resistance of solid surfaces to wetting by water *Ind. Eng. Chem.* **1936**, 28, 988-994.
36. Cassie, A.B.D.; Baxter, S.; Wettability of Porous Surfaces *Trans. Faraday Soc.* **1944**, 40, 546-551.
37. Choi W.; Tuteja A.; Mabry J.M.; Cohen R.E.; McKinley G.H.; A modified Cassie-Baxter relationship to explain contact angle hysteresis and anisotropy on non-wetting textured surfaces *Journal of Colloid and Interface Science* **2009**, 339(1), 208–16.
38. Weibel, D.E.; Michels, A.F.; Feil, A.F.; Amaral, L.; Teixeira, S.R.; Horowitz, F.; Adjustable hydrophobicity of al substrates by chemical surface functionalization of nano/microstructures *Phys. Chem. C* **2010**, 114, 13219-13225.
39. Zhang M.Q.; Friedrich K.; Batzar K., Thomas P.; Abrasive wear mechanisms of fluoropolymer based composite coatings on aluminum substrates, *Wear* **1996**, 200(1-2), 122-136.
40. Alves; Rizo; *Funcionalização de nanotubos de titanato com acoplamento silano*, disponível em [http://www.pucrio.br/pibic/relatorio\\_resumo2013/relatorios\\_pdf/ctc/DEMA/DEMA-Aline%20Maria%20Alves.pdf](http://www.pucrio.br/pibic/relatorio_resumo2013/relatorios_pdf/ctc/DEMA/DEMA-Aline%20Maria%20Alves.pdf) (acesso em 16/05/2015).
41. Mansur, A.P.; Porcelain tile surface modification with isocyanate coupling agent: interactions between EVA modified mortar and silane improving adherence *Surf.Interface Anal.* **2011**, 43(3), 738-743.
42. Constâncio, C.; Studies on polymeric conservation treatments of ceramic tiles with paraloid B-72 and two alkoxy silanes. *Journal of Applied Polymer Science* **2010**, 116, 2833–2839.
43. Sadat-Shojai, M.; Ershad-Langroudi, A.; Polymeric coatings for protection of historic monuments: opportunities and challenges *J Appl. Polym. Sci.* **2009**, 112(4), 2535-2551.
44. Price, A.W.; Bashore, F.J.; *Evaluation of silane treated glass beads in polyester pavement marking paint*, Relatório R-1269; Department of Transportation Michigan: Lansing, **1986**.
45. Thomson, M.A.; Melling, P.J.; Slepski, A.M.; Real time monitoring of isocyanate chemistry using a fiber-optic FTIR probe *Polym.Reprints* **2001**, 42(2), 310.
46. Flodin, P.; Surface modification of cellulose fibers. II. The effect of cellulose fiber treatment on the performance of cellulose-polyester composites. *J. Appl. Polym. Sci.* **1985**, 30, 3971-3983.

47. Wacker Chemie AG; *Proteção duradoura da substância dos edifícios Wacker Chemie Ag Hanns-Seidel-Platz*, disponível em <http://www.wacker.com/cms/en/home/index.jsp> (acesso em 15/05/2015).

48. GeoCities; *Informações sobre GeoCities*, disponível em <https://pt.wikipedia.org/wiki/GeoCities> (acesso em 06/06/2015).