Caiações a cores no Alentejo (parte 1): Identificação dos pigmentos e análise estratigráfica (em 2004-2006)

Colored limewash paintings in Alentejo (part 1): Pigments' identification and stratigraphic analysis (in 2004-2006)

M. Gil, A. I. Seruya

Departamento de Conservação e Restauro, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, Monte da Caparica, 2829-516 Caparica

J. Aguiar

Faculdade de Arquitectura, Universidade Técnica de Lisboa, Rua Sá Nogueira, Pólo Universitário do Alto da Ajuda, 1349-055 Lisboa

A. Candeias

Departamento de Química, Centro de Química de Évora, Universidade de Évora, Rua Romão Ramalho, 59, Évora

J. C. Frade, S. Valadas, P. Alves, I. Ribeiro

Laboratório de Conservação e Restauro, Instituto dos Museus e da Conservação, (IMC-LCR), R. das Janelas Verdes, 37,1249-018 Lisboa

Resumo

Entre 2004 e 2006 foi efectuada uma campanha experimental no Alentejo para identificar os pigmentos empregues nas caiações tradicionais e apurar dados sobre as técnicas empregues na preparação das tintas de cal e sua aplicação na parede. As amostras foram recolhidas nos alçados exteriores de edifícios localizados nos centros históricos de 47 concelhos (distribuídos pelos distritos de Évora, Beja, Portalegre e Setúbal), tendo a sua análise sido feita através de testes microquímicos, complementados com microscopia óptica, espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier e difractometria de raios X.

Os resultados mostraram que, ao contrário do que sucede actualmente, os pigmentos vermelhos à base de Fe (III) são os pigmentos predominantes da paleta a cal alentejana e revelaram vários detalhes de ordem técnica, tais como misturas de vários pigmentos e aplicação de tintas com traços enriquecidos em cal que se afastam, no geral, do sistema de *velaturas* transparentes.

Palavras-chave

Caiações; Pigmentos inorgânicos; Técnicas pictóricas; Conservação.

Abstract

An experimental campaign took place between 2004 and 2006 in Alentejo in order to identify the pigments used in the traditional limewash and analyze pictorial techniques. The samples were collected in the exterior finishes of buildings localized in the historical centers of 47 municipalities (distributed among the districts of Évora, Beja, Portalegre and Setúbal). Its analysis was based on microchemical tests, supplemented with optical microscopic observations, Fourier transformed infrared spectroscopy and X-ray diffractometry. Results show that, contrary to the present, red pigments based on Fe (III) compounds were predominant in the lime palette of Alentejo and reveal several technical details such as the mixes between several pigments and the use of chromatic layers of variable thickness, that, in many cases, are very different from the system of transparent glazes.

Keywords

Limewash paintings; Inorganic pigment; Pictorial techniques; Conservation.

■ Introdução

A cor das edificações é um dos parâmetros que contribui para a definição da identidade de um lugar pois reflecte os valores culturais específicos do território em que se inserem as habitações e da sociedade que o habitou ao longo dos tempos [1]. Neste âmbito, os centros históricos, por estarem sujeitos, no geral, a regras mais rigorosas de construção e de manutenção, constituem importantes fontes de informação sobre os materiais e as técnicas pictóricas tradicionalmente empregues. No Alentejo, a preferência desde cedo demonstrada pela legislação Municipal pelo emprego da cal – na pintura de alçados exteriores e na sua manutenção – permite agora analisar os pigmentos que constituíram a paleta cromática dos aglomerados urbanos.

Nos núcleos históricos das 47 sedes de concelho do Alentejo, distribuídas pelos distritos de Beja, Évora, Portalegre e Setúbal, são ainda muitos os vestígios de caiações a cores e barramentos pigmentados, sobretudo em edifícios que se encontram desabitados ou que foram mantidos com poucos meios. Da observação desses edifícios, depreende-se a importância que a cor alcançou nos acabamentos tradicionais e conclui-se que, ao contrário do que é sugerido pela actual imagem urbana estereotipada do Alentejo, a cor não se limitou às famosas barras ocre e azuis. Em muitos dos casos, os vestígios materiais estão presentes em edifícios em avançado estado de degradação, necessitando de registo e estudo urgente. Estes edifícios, de épocas e tipologias variadas (desde a mais erudita à mais popular), foram o alvo preferencial de uma investigação experimental desenvolvida entre 2004 e 2006. Esta teve como objectivos obter uma visão global do tipo de pigmentos que formaram a paleta das caiações a cores até ao seu abandono e substituição, a partir da segunda metade do século XX, por tintas poliméricas de fabrico industrial [1] e apurar dados sobre as técnicas utilizadas para a preparação das tintas de cal e sua aplicação.

■ Parte experimental

■ ■ Organização do trabalho de campo e amostragem

Para este estudo foram recolhidas 326 amostras de acabamentos exteriores de edifícios localizados nos núcleos históricos de 44 sedes de concelho do Alentejo. 305 amostras são de pinturas e 21 são de barramentos corados. Nas vilas de Borba, Barrancos e Portel não foi possível recolher amostras devido a renovações dos paramentos exteriores com cimentos e ao bom estado de conservação dos revestimentos actuais.

Os Quadros 1 e 2 indicam, de forma resumida, a localização geográfica dos edifícios amostrados e o local de recolha das amostras. 57 % das amostras provêm de elementos decorativos (barras, molduras de portas e janelas e cunhais) e 31 % de panos de fachada totalmente revestidos com pintura ou barramentos pigmentados. Em 10 % dos casos há dúvidas sobre se a pintura era total ou parcial e 2 % das amostras foram retiradas de muros pintados.

A recolha das amostras foi feita tentando abranger as várias tonalidades visíveis em cada centro histórico e edifícios afastados entre si de modo a evitar conclusões tendenciosas e garantir a representatividade dos resultados. Tanto quanto possível, essa selecção foi feita de forma aleatória. O número de amostras ficou condicionado aos testemunhos ainda presentes nos alçados, não tendo sido possível obter um número semelhante de amostras em cada localidade.

■ ■ Metodologia de análise

A identificação dos pigmentos e a confirmação da presença de carbonato de cálcio com função de ligante foram obtidas por testes microquímicos [2]. Estas análises foram complementadas pela observação microscópica da morfologia, tamanho e propriedades ópticas das partículas de pigmentos e agregados (OM). A análise visual foi feita com luz reflectida e luz transmitida (com nicóis paralelos e nicóis cruzados) no microscópio óptico *Leitz Dialux 20* (Leica Microsystems, Wetzlar, Alemanha) com as ampliações de 65, 100 e 220 ×. A análise estratigráfica das secções transversais (número, espessura e sucessão das camadas) foi também realizada com o mesmo equipamento, tendo sido a respectiva

Quadro 1 Número de amostras segundo os locais de amostragem e o tipo de acabamento.

Local de amostragem			
	Caiação monocromática	Decoração pintada	Barramentos corados

Elementos decorativos (rodapés, molduras de portas e janelas e cunhais)	175	11	1
Pano de fachada (totalidade)	73	8	20
Áreas de duvida*	24	7	
Muros	7		

* Não se consegue ter a percepção se cobria a totalidade da fachada ou se era parcial

documentação fotográfica efectuada com a câmara digital *Leica DC500-2002*.

Para a preparação das secções transversais, as amostras foram englobadas numa resina epóxida de marca *Epofix Fix* e, posteriormente, polidas no disco rotativo de marca *Drehzal Regler* (Jean Wirtz Dusseldorf, Alemanha) com auxílio das lixas *SIC-Paper grif 1200* e *4000*.

Algumas amostras foram caracterizadas com recurso à espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), difractometria de raios X (XRD) e microscopia electrónica de varrimento (SEM-EDS).

Seis amostras de camadas cromáticas (cinco caiações e um barramento) foram analisadas por FTIR para detectar a presença eventual de aditivos orgânicos e para confirmar a natureza dos pigmentos.

Quatro amostras, de tonalidade vermelha, foram analisadas com o espectrómetro *Perkin Elmer Paragon 1000PC* (PerkinElmer Inc., USA) na região dos $4000-400\text{ cm}^{-1}$, de modo a identificar as bandas características da goetite

e da hematite. Em duas amostras azuis, a análise foi feita na região de $4000-650\text{ cm}^{-1}$ com o μ -espectrómetro *Nexus 670 FTIR* (Thermo Nicolet, USA) acoplado a um microscópio *Continuum* da mesma marca. Todos os espectros foram obtidos por acumulação de 25 varrimentos com uma resolução de 4 cm^{-1} .

Para comparação, foram igualmente realizadas análises de seis pigmentos actualmente disponíveis no comércio local.

No caso das amostras de camadas cromáticas vermelhas e dos pigmentos de origem industrial foram preparadas pastilhas de brometo de potássio anidro (IR grade, Merck, Alemanha) usando 1-2 mg de amostra. No caso das duas amostras azuis (uma caiação e um barramento pigmentado), foram removidos micro-fragmentos das camadas cromáticas que foram colocados numa célula de compressão de diamante (*Spectra-Tech μ Sample Plan*), tendo esta sido posicionada na platina do microscópio *Continuum*.

Para a interpretação dos espectros de transmitância foram usados espectros publicados na literatura [3-6],

Quadro 2 Descrição e localização geográfica das amostras com indicação do número recolhido por tonalidade (Az: azuis; Am: amarelos; Ve: vermelhos /rosas; P/C: pretos e cinzentos) e por tipo (P: pintura ou B: barramento). A indicação da cor refere-se somente à tonalidade superficial.

Sede de Concelho	Distrito	Nº	Cores amostradas					Sede de Concelho	Distrito	Nº	Cores amostradas				
			Az	Am	Ve	P/C	Outros				Az	Am	Ve	P/C	Outros
Arraiolos	Évora	14	7P	4P	3P		vermelho arroxado/r oxo 1P	Almodôvar	Beja	4	1P		2P	1P	
Montemor o Novo	Évora	24	2P	8P	11P1B	8P	vermelho arroxado/r oxo 2P	Alvito	Beja	6	2P	1B	3P	2P	
Mora	Évora	3		1P	1P	2P		Aljustrel	Beja	4	2P	1P	3P		
Redondo	Évora	4	2P			2P		Sines	Setúbal	7	1P	2P	5P		
Mourão	Évora	3	1P	1P	1P			Grandola	Setúbal	8	2P	2P	P5		
Vendas Novas	Évora	5	1P	3P	3P			Santiago do Cacém	Setúbal	12	2B1P	3P	6P		
Viana do Alentejo	Évora	4		2P	1P	1P		Alcácer do sal	Setúbal	3	1P	1P	1P		
Reguengos de Monsaraz	Évora	5	1P	1P	1P	4P		Elvas	Portalegre	11		4P	5P	1P	vermelho arroxado/ roxo 4P
Estremoz	Évora	5		1P	1P	2P	castanho 1P	Aviz	Portalegre	10	5P	1P	2P	2P	vermelho arroxado/ roxo 1B
Évora	Évora	17		10P	5P	4P1B		Campo Maior	Portalegre	4		3P	1P		
Cuba	Évora	19	5P	5P	9P1B	3P	castanho 1P	Fronteira	Portalegre	1				1P	castanho 1P
Vila Viçosa	Évora	9	2P	3P	5P	1P		Monforte	Portalegre	2		1P	1P		
Alandroal	Évora	4	1P	1P	2P			Ponte de Sôr	Portalegre	6		4P1B	1B		
Vidigueira	Beja	7	2P	1P	2P	3P	verde 1P	Sousel	Portalegre	2		2P	1P		
Odemira	Beja	10	4P	2P	3P	1P	verde 1P	Marvão	Portalegre	5		3P	2P		
Ourique	Beja	5	2P	2P	1P	1P	vermelho arroxado/r oxo 1P	Nisa	Portalegre	11	1P1B	5P	3P1B		verde 1P castanho 1P
Mértola	Beja	2		1P	1P	1P		Castelo de vide	Portalegre	7		5P	2P1B		
Moura	Beja	7		2	2P1B	2P1B		Crato	Portalegre	12	2P	8P	8P	3P	
Serpa	Beja	5	1P	1P	1P	2P		Alter do chão	Portalegre	16	2P	8P	3P1B	3P	verde 1P vermelho arroxado/ roxo 1P
Castro Verde	Beja	5	1P	1P	3P			Gavião	Portalegre	11	1P	4P2B	3P1B	2P	
Ferreira do Alentejo	Beja	9	2P	2P2B	2P	1P		Portalegre	Portalegre	4		2P	1P	1P	
Beja	Beja	4			2P	2P		Arronches	Portalegre	10	1P	6P	5P1B	2P	

espectros das bibliotecas Sigma Dyes, Stains, Coatings Technology and Natural Pigments e U.S. Geological Survey Mineral e, por último, os espectros obtidos para os seis pigmentos comerciais (Quadro 3).

Os pigmentos EVDA1, FA7 e Arc3 também foram caracterizados por difracção de raios X juntamente com uma amostra de pó de sapato e uma de um óxido de ferro preto (preto metálico n.º 318 da marca *BayerFerrox*). Para o efeito, foi utilizado um difractómetro *Brucker AXS*, modelo D8 Discover (*Brucker AXS Inc.*, Madison, USA), com varrimento entre 2-70 ° (2θ), à velocidade de 0,02 ° (2θ)/s, utilizando a radiação Cu Kα, produzida numa ampola de raios X com tensão de 30 kV e intensidade de corrente de 40 mA. O software *EVA* foi usado para a identificação dos picos e análise das fases cristalinas.

A composição mineralógica de uma amostra de barramento preto (Mou5) foi analisada por SEM-EDX com um microscópio electrónico *Hitachi S-2400* (*Hitachi Ltd.*, Tóquio, Japão) com um analisador de raios X da marca *Rontec* (*Rontec Ltd.*, Berlim, Alemanha). A tensão aplicada foi de 25 kV, tendo a amostra sido previamente revestida com ouro.

Por último, a ferramenta *Replace color* do programa de tratamento de imagem *Adobe Photoshop 5.0* foi empregue para aumentar, em três amostras, a luminosidade da argamassa na zona de contacto com a camada cromática. O objectivo foi averiguar possíveis diferenças existentes entre a técnica da pintura a cal e a técnica do (*buon*) fresco.

Quadro 3 Identificação dos pigmentos comerciais adquiridos no comércio local para comparação.

Ref.	Identificação	Marca comercial
EVAG2	Azul ultramarino artificial	Sodacasa
VV3	Azul ultramarino artificial	D. Sorraia (actual Sergipal);
E8	Almagre inglês	SDS (Sociedade de Drogas de Santarém)
EVDA1	Óxido de ferro vermelho	BayerFerrox
FA7	Roxo-rei	Desconhecida (pigmento adquirido há mais de 15 anos pela Toscano & Filhos, Materiais para construção e decoração, Lda., em Ferreira do Alentejo)
ARC3	Terra roxa	Amostra fornecida pelo fabricante Augusto Gomes, Lda. (Arcozelo, Vila Nova de Gaia). Cessou actividade em 2005.

Resultados e discussão

A análise microquímica das 950 camadas, detectadas nas secções transversais das amostras, revelou que as cores mais utilizadas foram os vermelhos (21 %) e os amarelos (18 %) à base de óxidos e hidróxidos de Fe (III) (Quadro 4 e Fig. 1). Os pretos e os cinzentos de natureza variável e os azuis à base de lazurite foram identificados, respecti-

vamente, em 10 % e 7 % das amostras. Em menor número, foram detectadas calações vermelhas arroxeadas ou roxas (2 %) ou com tonalidades nitidamente alaranjadas ou acastanhadas (menos de 1 %), também à base de Fe (III). Como previsto, o branco é carbonato de cálcio, utilizado simultaneamente como pigmento e ligante em 40 % dos casos.

Quadro 4 Pigmentos identificados e a sua frequência nas calações a cores e nos barramentos coloridos.

Calações a cores			Barramentos corados		
Cor	Composição	Total	Cor	Composição	Total
Vermelhos		195	Vermelhos	Pigmentos à base de	9
Vermelhos arroxeados a roxos	Pigmentos à base de óxidos e hidróxidos de Fe (III).	14	Vermelhos arroxeados a roxos	óxidos e hidróxidos de	1
Amarelos e ocre		162	Ocres	Fe (III).	6
Laranja		11	Pretos	Negros (com PO_4^{3-})	1
Castanho		6		Negros (sem PO_4^{3-})	1
	Negros (com PO_4^{3-})	87	Azul	Azul ultramarino	1
Pretos e cinzentos	Negros (sem PO_4^{3-})	1			
	Alcatrão	1	Azul acinzentado	Azul ultramarino + Negro (com PO_4^{3-})	2
Azuis	Azul ultramarino	68			
Branco	Carbonato de cálcio	384

Fig. 1 Pigmentos identificados e a sua frequência nas calações a cores e nos barramentos coloridos.

■ ■ Identificação dos pigmentos

■ ■ ■ Pigmentos azuis

O azul ultramarino, um sulfossilicato de sódio e alumínio de fórmula geral $\text{Na}_7\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{S}_3$ [7], foi o único pigmento azul identificado nas 71 camadas cromáticas com esta tonalidade. Na Fig. 2 estão presentes oito exemplos da variedade de situações encontradas.

A observação ao microscópio das características físicas e propriedades ópticas das partículas cromóforas nas camadas cromáticas e a sua semelhança com as dos dois pigmentos azuis ultramarinos artificiais utilizados como referência (EVAG2 e VV3), corroboraram os resultados da análise microquímica e confirmaram a natureza artificial dos pigmentos utilizados.

Nas camadas cromáticas e nos pigmentos de referência, as partículas possuem, no geral, tamanhos inferiores a 2 μm . Os tamanhos superiores parecem denunciar aglomerados que atingem 22 a 30 μm de comprimento em algumas amostras. Com a ampliação de 220 $\times$, os grãos mais finos apresentam formas quase esféricas enquanto os maiores são mais irregulares, ainda que com contornos arredondados (Fig. 3). Com nicóis paralelos, os cromóforos possuem uma coloração azul intensa. As partículas do azul ultramarino são isotrópicas ao contrário das de calcite e quartzo [7], intencionalmente adicionados como cargas nos dois pigmentos de referência (Fig. 3).

A utilização de azul ultramarino natural, em acabamentos exteriores de edificações, era pouco provável dada sua raridade e, em particular, o seu preço elevado [8-9]. Mesmo na amostra do barramento azul acinzentado

Fig. 2 Observação em luz reflectida de caixões e de barramentos localizados em Santiago do Cacém (SC4 e SC10), Grândola (G7), Ferreira do Alentejo (FA1), Odemira (O3), Redondo (R2), Arraiolos (Arr14) e Nisa (N2).

Fig. 3 Comparação entre as partículas dos azuis ultramarinos artificiais de referência (VV3 e EVAG2) e os existentes nas camadas cromáticas FA1 e SC4.

SC4, retirada do Palácio dos Condes de Avilez – construído, na segunda metade do século XIX, na cidade de Santiago do Cacém – os resultados obtidos por $\mu\text{m-FTIR}$ parecem apontar para a utilização de azul ultramarino artificial (Fig. 4).

A amostra do barramento SC4 foi comparada por FTIR com a calação FA1 e com os dois pigmentos azuis ultramarinos artificiais, adquiridos no comércio local (Figs.3 e 4). Como as amostras de camadas cromáticas são misturas complexas de vários materiais (em particular o barramento), os espectros apresentam várias distorções que, em parte, mascararam as bandas características do azul ultramarino entre 1150 e 950 cm^{-1} , correspondentes a elongações Si-O-Si e Si-O-Al [10]. Em nenhuma das amostras foi detectada a banda a 2340 cm^{-1} de elongação do ião sulfureto atribuída na literatura a alguns azuis ultramarinos naturais [3, 10].

As bandas associadas ao carbonato de cálcio estão presentes em FA1, aproximadamente a $2512, 1795, 1506, 1313, 874$ e 713 cm^{-1} e em SC4 a $2513, 1796, 1425, 873$ e 713 cm^{-1} .

Fig. 4 Espectros de FTIR da amostra FA1 (calação) e SC4 (barramento corado). Comparação com os três azuis ultramarinos artificiais: VV3 e EVAG2 adquiridos no comércio local e o pigment blue 29 padrão da base Coatings Technology.

A caulinite e o quartzo provenientes muito possivelmente das areias utilizadas no barramento são identificados, respectivamente, pelas bandas de elongação O-H de fraca intensidade a ~ 3696 e 3618 cm^{-1} e pelas bandas de elongação Si-O-Si a $\sim 1082\text{ cm}^{-1}$ (caulinite), 778 e 694 cm^{-1} (quartzo). Por último, as bandas de vibração C-H a ~ 2873 , 2874 e 2980 cm^{-1} parecem indicar a presença de matéria orgânica, em particular na caiação FA1. A adição de aditivos orgânicos nas caiações era uma prática recorrente, sobretudo nas que eram estendidas em todo o pano da fachada. No entanto, a fraca intensidade das bandas não permite chegar a conclusões acerca da sua natureza e, devido à localização deste revestimento no exterior, não se pode excluir a possibilidade de contaminações do meio envolvente.

Como referido atrás, das 950 camadas analisadas só 7 % são azuis e em todas foi identificado o azul ultramarino artificial. Estes resultados levantam várias questões em relação à popularidade da cor azul nesta região e à convicção popular do seu emprego ancestral e sua origem mediterrânica.

A síntese do azul ultramarino data de 1828, tendo começado a ser comercializado dois anos depois em França e pouco depois noutros países europeus (e.g. Alemanha, Inglaterra, Bélgica) e Estados Unidos [11]. Em Portugal, o pigmento azul ultramar consta da nova pauta alfandegária, promulgada por decreto em 1853 [12] e das listas de pigmentos importados entre 1879 e 1886 [13-21]. Este pigmento encontra-se também entre os artigos de drogaria publicados nas *Bases para Orçamento* de 1880 e 1896 [22, 23]. Se partirmos do princípio de que o azul ultramarino foi empregue desde então nos revestimentos de cal no Alentejo, a sua utilização pouco mais terá do que 100 anos. Mesmo o azul de cobalto, que não foi identificado nas amostras mas que é citado pela população e surge numa referência bibliográfica sobre as edificações em Serpa [24], é um pigmento recente cuja síntese data de 1802 [25].

Para tempos mais recuados, as únicas referências encontradas a matérias colorantes azuis nesta região respeitam ao “azul de Aljustrel” (1521) [26, 27], cuja composição ainda suscita muitas dúvidas, à azurite e ao esmalte (vidro de cobalto), identificados em pinturas murais artísticas [28, 29] e ao anil, um corante natural comercializado, pelo menos, desde 1285 na vila de Almodôvar [30]. A “laca azul”, mencionada nos manuais práticos de acabamentos e pinturas do final do século XIX

e início do século XX, era uma mistura de anil e cal empregue em tâmpas e em pinturas a óleo [8, 31]. É possível que, ao longo dos séculos, o anil e outros corantes azuis (e.g. tornesol ou *lacca azul*, uma cor derivada de anilina) tenham também sido experimentados em caiações. No entanto deveriam constituir revestimentos de curta duração, visto serem materiais que se degradam facilmente quando expostos a condições atmosféricas adversas e à radiação ultravioleta [8, 9, 31].

■ ■ ■ Pigmentos pretos

Das 91 camadas pretas e cinzentas analisadas por microquímica, 88 revelaram possuir fosfatos na sua composição (Quadro 3). A sua presença é, normalmente, atribuível a negros de origem animal ($\text{C} + \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{CaCO}_3$) [32], mas os fosfatos, por serem um dos macronutrientes das plantas, também podem ocorrer em quantidades não vestigiais em cinzas de matéria vegetal.

No Alentejo, a utilização das cinzas das lareiras como pigmento foi uma prática corrente pela população de baixos recursos económicos [33-36]. Por isso, em amostras provenientes de habitações mais modestas, esta poderá constituir uma eventual fonte de fosfatos.

Por OM, para além de negros animais, foram detectados outros pigmentos pretos em várias amostras, devido à morfologia e ao tamanho diferenciados das suas partículas. Nas secções transversais da Fig. 5 encontram-se alguns exemplos, que indiciam a presença de negros de fumo (MoN1, Arro1 e A11), negros de fumo + negros de origem animal ou vegetal (AldC10 e G3) e, possivelmente, misturas de negros de origem vegetal e animal (Se3 e VdA4).

■ ■ ■ Negros de fumo

Os pigmentos negros de fumo são constituídos por partículas muito finas que se encontram normalmente abaixo dos limites de resolução dos microscópios ópticos [37]. Este parece ser o caso das amostras MoN1, Arro1 e A11 que apresentam uma camada uniforme acinzentada na qual os grãos de pigmento são praticamente imperceptíveis.

Os negros de fumo são pigmentos utilizados desde a Antiguidade, sobretudo, com técnicas a óleo. Menos comum, parece ter sido a sua utilização a tâmara e a

Fig. 5 Cortes estratigráficos de camadas pretas provenientes de Montemor-o-novo (MoN1, Arronches (Arro1), Aviz (A11), Alter do Chão (AdC10), Gavião (G3), Serpa (Se3), Viana do Alentejo (VdA4) e Vidigueira (Vi1).

fresco, talvez por dificilmente se dispersarem em água [37]. Em Portugal, são um dos pigmentos que entram em várias formulações de tintas a óleo, para a pintura de edificações, publicadas no final do século XIX e início do século XX [22, 23]. Apenas uma única referência foi encontrada relativamente ao seu emprego com cal, datada de 1896 [38].

No final do século XIX e até ao início do século XX, os negros de fumo eram vulgarmente apelidados na literatura técnica de “pós de sapatos” [8, 31, 38]. Pela tradição oral, sabe-se também que estes foram utilizados ao longo do século XX [39-42] nas caiações tradicionais na região do Alentejo, sendo apreciados pela sua cor ligeiramente acinzentada.

O pigmento pó de sapato é, hoje em dia, praticamente inexistente no mercado nacional, sucedendo que os óxidos de ferro sintéticos, desenvolvidos em meados do século XIX [43], quase exclusivamente constituídos por magnetite (exemplo do óxido de ferro da Fig. 6), dominam o comércio alentejano.

Segundo Luís Augusto Leitão (1896) [38, p.131], os negros de fumo eram obtidos por calcinação de substâncias resinosas e eram de “cor preta um pouco russa” quando de qualidade inferior. De acordo com Emílio dos Santos Segurado (1923) [8] e Carlos Alberto Correia (1931) [31], outros dois autores de manuais técnicos de acabamentos e pinturas das edificações do final do século XIX e início do XX, o pigmento era proveniente

do fumo de matérias (não especificadas) em ignição. Já recentemente, um dos droguistas da região em estudo identificou os ainda existentes “pós de sapato” como sendo óxidos de ferro preto sintéticos misturados com cargas (e.g. areias finas siliciosas, sulfato de bário ou carbonato de cálcio, caulino, etc.) – o que parece ser corroborado na amostra de referência simultaneamente pelo teor elevado em magnetite e pela granulometria inferior a $1\mu\text{m}$ das partículas pretas (Fig. 6).

■ ■ ■ ■ Negros de origem animal e negros de origem vegetal

Misturas entre negros de origem animal e negros de origem vegetal é a hipótese avançada para as camadas Se3 e Vd4 (Fig. 5). Estas amostras (tal como a quase totalidade das restantes) possuem fosfatos na sua composição, o que pode indicar a utilização conjunta destes dois tipos de pigmentos.

As partículas dos negros de origem animal ou vegetal distinguem-se facilmente das dos negros de fumo pela sua maior dimensão granulométrica (entre 5 a $40\mu\text{m}$) e pelas suas formas heterogéneas, como se pode observar nas camadas AldC10 e G3 (Figs. 5 e 7)

Derivados da carbonização de precursores sólidos, estes pigmentos mantêm muita da morfologia do material inicial [7]. Isto é particularmente visível nos negros vegetais (obtidos, por exemplo, por queima de madeiras,

Fig. 6 Difractogramas de raios X das amostras de referência de óxido de ferro sintético (1) e de pó de sapato (2).

Fig. 7 Observação com luz reflectida (esquerda) e com luz transmitida (direita) das partículas dos pigmentos negros das camadas V1 e AldC4 após a extracção do ligante com uma solução de ácido acético a 10 %.

ramos de vinha e cascas de frutos), que apresentam partículas opacas de forma alongada e bordos angulosos semelhantes às presentes nas caliações Se3 e VdA4 e AldC10.

Os negros de origem animal são constituídos também por partículas opacas, mas de formato sobretudo globular, que se encontram misturadas com pequenas massas translúcidas de fraca birrefringência, cujas tonalidades variam entre o bege e o vermelho acastanhado (minerais de apatite) [37]. Algumas dessas estruturas são visíveis nas partículas da amostra Vi1, após a extracção do ligante (Fig. 7).

Misturas intencionais de vários pigmentos pretos eram praticadas pelos próprios fabricantes, frequentemente por razões económicas. Cite-se o caso de um certo *preto carvão*, *d'Anvers ou d'Alemanha* que, disponível no mercado internacional no final do século XIX e início do século XX, era produzido pela calcinação conjunta de diferentes pedaços de madeiras, ossos, marfins e carochos, sendo considerado um preto “pesado, granuloso, vulgar e barato” [8, p.44] mas com um poder de coloração superior aos negros de fumo.

Adultrações também eram correntes. Os negros de marfim, que pelo seu alto custo e raridade destinavam-se a “trabalhos de primeira ordem”, eram por vezes falsificados com negros animais mais baratos dando “em resultado um negro russo, de mau aspecto” [8, p.210].

As misturas deveriam também obviar algumas dificuldades técnicas e reacções adversas verificadas por alguns

Fig. 9 Utilização de alcatrão nos rodapés em Ferreira do Alentejo.

autores, ao longo dos séculos, entre os pigmentos negros de origem animal e a água ou o hidróxido de cálcio (dado o pigmento ser pouco miscível em água e ter tendência a amarelecer) [37]. É possível que muitos pintores e caiadores cientes deste facto fizessem igualmente estas combinações.

Ainda em termos de técnica, segundo os manuais técnicos de João Emílio dos Santos Segurado (1923) e Carlos Alberto Correia (1931), a “obtenção de tons cinzentos mais harmónicos” era alcançada pela adição de pigmentos vermelhos, amarelos e azuis. Esta poderá ser a razão pela qual várias amostras possuem também na

Fig. 8 Três exemplos de caliações acinzentadas obtidas com misturas de pigmentos (vermelhos e amarelos à base de Fe (III) e azul ultramarino).

Fig. 10 Corte estratigráfico e análise por SEM-EDS do barramento cinzento.

sua composição óxidos e hidróxidos de ferro e partículas de azul ultramarino (Fig. 8).

■ ■ ■ ■ Outros pigmentos pretos

Na Vila da Vidigueira foi identificado alcatrão nos rodapés de um palacete, tendo sido localmente esclarecido ser este o material utilizado, particularmente, por uma

família abastada da região desde há cerca de 35 anos [44]. A razão da preferência é desconhecida, mas, tratando-se de uma substância betuminosa [45], é possível que tenha sido escolhida devido às suas propriedades hidrofugantes (Fig. 9).

Na cidade de Moura, a utilização de terras pretas foi confirmada pela análise, por SEM-EDS, de um barramento acinzentado a imitar pedra de cantaria (Mou5) (Fig. 10).

Fig. 11 Cortes estratigráficos de camadas vermelhas e amarelas. As amostras são provenientes de Mou3 (Moura), Me2 (Mértola), Alm2 (Almodôvar), A3 (Aljustrel), CM5 (Campo Maior); C3/C8 (Crato); PdS6 (Ponte de Sôr); E9 (Elvas), Ma4 (Marvão), Es4 (Estremoz) e Si4 (Sines). PdS6 é de um barramento.

As partículas de grandes dimensões (entre 40 e 439 μm) visíveis na secção transversal possuem reflexo metálico e acentuada birrefringência, sendo constituídas por ferro e magnésio (magnetite), potássio e alumínio (presentes em minerais de argila) e silício (quartzo) (Fig. 10). A presença destes elementos parece apontar para a utilização de xistos negros, que geologicamente estão presentes na região [46, 47].

Por último, é de mencionar a utilização das “cinzas” de carvão de pedra, libertada pelos foles de ferreiros, como pigmentos nas calações tradicionais desta região [48].

■ ■ ■ Pigmentos vermelhos e amarelos

As cores vermelhas e amarelas predominam na amostragem, tendo sido detectadas, respectivamente, em 195 e 162 das 950 camadas cromáticas analisadas. Em todas, os testes microquímicos revelaram a presença constante de ferro, o que indica que os pigmentos empregues foram terras coradas ou óxidos e hidróxidos de ferro que têm como principais cromóforos a hematite e a goetite (Fe_2O_3 e $\text{FeO}(\text{OH})$) (Fig. 11). Também com base nestes minerais foram obtidas as tonalidades vermelhas arroxeadas, laranjas e castanhos detectadas em 41 amostras.

A identificação química foi corroborada por FTIR e por OM, embora só com estas técnicas de análise não tenha sido possível colocar hipóteses sobre a origem natural ou sintética dos pigmentos utilizados (Figs. 11 a 13). Pela importância que assumiram como materiais pictóricos nesta região durante o século XX, os pigmentos das camadas cromáticas vermelhas e amarelas são alvo de um estudo mais pormenorizado a desenvolver noutro artigo. De seguida, são apresentados os resultados relacionados com as tonalidades vermelhas arroxeadas e vermelhas acastanhadas. Detectadas em apenas 14 camadas, a sua análise é relevante pelas questões que levanta em termos de técnica e da sua possível relação com dois pigmentos arroxeados outrora disponíveis no mercado nacional – o roxo-rei e a terra roxa (ou roxo terra).

Ao contrário dos pigmentos amarelos, os vermelhos de uma forma geral não fazem parte da actual paleta de cores e frequentemente a utilização dos mesmos, nos alçados exteriores das edificações, está esquecida da própria lembrança das populações.

Os pigmentos – conhecidos na gíria popular por almagres, vermelhos metálicos ou óxidos vermelhos e as tona-

Fig. 12 Espectros de FTIR na região abaixo dos 700 cm^{-1} das camadas cromáticas MoN10 (roxa), E9 (rosa), E8 (vermelho arroxado) e Es4 (vermelho alaranjado) e dos pigmentos de referência EVDA1 (óxido de ferro sintético), terra roxa (ARC3), roxo-rei (FA7) e almagre (E8).

lidades assim obtidas por vermelho sangue ou olho-de-boi – foram empregues em diferentes concentrações, puros ou combinados com azuis ultramarinos, amarelos à base de Fe (III) e negros de carbono (Figs. 11 e 13).

Algumas das camadas cromáticas vermelhas acastanhadas e vermelhas arroxeadas resultaram dessas combinações (AldC3 e Arr8, Fig. 13) feitas pelos pintores talvez com o intuito de imitar as cores obtidas com os pigmentos terra roxa ou, sobretudo, com as dos roxo-rei e terra de siena queimada que, no final do século XIX, custavam cerca do dobro dos outros pigmentos terra [22, 23]. Por droguitas locais, sabe-se que, todos estes pigmentos eram vendidos no Alentejo, tendo sido muito possivelmente utilizados nas calações MoN10 e E10 e no barroamento A8 (Fig. 13).

Fig. 13 Caiações vermelhas arroxeadas e roxas. As amostras foram recolhidas em Alter do Chão (AdC3), Montemor-o-Novo (MoN10), Elvas (E8 e E10), Arraiolos (Arr8) e Aviz (A8). A última amostra é de um barramento corado.

A calcinação de ocres amarelos, de forma mais ou menos prolongada, era a origem apontada para os pigmentos terra roxa e roxo-rei nos manuais de acabamentos do final do século XIX e início do século XX [8, 9, 38]. Em 1896, segundo Luís Augusto Leitão (1896), o roxo-terra (ou terra roxa) “muito usado na pintura a fresco” [38, p.134] era considerado um almagre escuro de pior qualidade, facto que justificava o seu menor custo. Em relação ao roxo-rei, este autor não elucida acerca sua composição, dizendo simplesmente que era muito aplicado na pintura de aros, portas exteriores, rodapés e fingidos.

Qual seria então a diferença entre estes dois pigmentos? Os resultados da análise por XRD de duas amostras de referência permitem colocar a hipótese de que seria o teor mais elevado em hematite no roxo-rei, derivado de terras mais ricas neste mineral (depósitos ferríferos) ou por adição de óxidos de ferro sintéticos. (Fig. 14).

A utilização de terra roxa em pintura mural artística é já atestada em 1615 no tratado de pintura de Filipe

Nunes para a fabricação dos encarnados na pintura a fresco: “os encarnados fazem-se da mesma cal e almagra ou terra roxa” [49, p.47]. Em 1756, este pigmento também fez parte do rol de materiais adquiridos pelo mestre Pintor Jozé Nunes para o “restauro” da pintura do retábulo da Igreja da Misericórdia em Almada [50]. A sua presença nas edificações alentejanas remonta, pelo menos, à primeira metade do século XIX para a pintura de portas, janelas e rótulas na Vila de Arraiolos [51].

A presença pontual de tonalidades vermelhas arroxeadas e, em particular, roxas nas amostras poderá estar relacionada com os preços dos pigmentos, o que justificaria a sua presença em edifícios apalaçados pertencentes a famílias mais abastadas. Também é possível que fosse simplesmente por uma questão de gosto, visto no ramo da construção civil as cores roxas nem sempre terem sido apreciadas para as pinturas monocromáticas das habitações. Neste contexto e embora a fonte não seja portuguesa vale a pena citar a opinião do pintor Paul Fleury (1903) [9, p. 48]:

Fig. 14 Difractogramas de raios X dos pigmentos roxo-rei e terra roxa e sua comparação com o do óxido de ferro sintético.

(...) Isto explica-se pelo facto de não se executarem nunca tons, realmente roxos nos trabalhos de casas, porque dão uma nuance falsa a olho nú e d'aspecto frio. Admittem-se ainda assim alguns tons arrochados, mas nunca se leva longe a intensidade do tom. Na decoração, é diferente, e os roxos ainda que pouco usados, desempenham contudo um papel mais activo.

■ ■ ■ Pigmentos brancos

O carbonato de cálcio (ou cré) foi identificado em 384 das 950 camadas analisadas. Em 206 casos, as camadas onde surge constituem o estrato mais interno. Nestas camadas, quando os grãos de areia ou de outro tipo de agregado não são perceptíveis, é difícil perceber se se trata de um estrato de barramento ou de uma caiação simples, com um traço enriquecido em cal.

■ ■ ■ Análise estratigráfica

As camadas de barramentos feitas só com pasta de cal ou com recurso a cargas finas (areias, pós de mármore, etc.) foram os suportes pictóricos mais comuns dos exteriores das edificações em Portugal [1]. Estas camadas regularizavam a superfície, tornando-a lisa, compacta e com uma coloração que, simultaneamente, eliminava

ou atenuava as eventuais tonalidades do reboco subjacente e servia de fundo para as cores a aplicar a seco ou a fresco. Nas amostras estudadas, esta foi a situação mais corrente, tendo a caiação a cores sido aplicada sobre um estrato mais grosseiro de reboco em apenas 59 camadas (Fig. 15).

Camadas brancas também se encontram a separar caiações a cores, de tonalidade igual ou diferente. Em várias amostras, contudo, as caiações a cores vão-se sucedendo (Fig. 16). Nestes casos, nem sempre houve preocupação de aplicar um tom ligeiramente mais escuro para encobrir a cor da camada anterior (Arro1, Arro 9 e Od6, Fig. 16). Este detalhe técnico é particularmente importante em caiações muito diluídas que deixam assim transparecer a tonalidade subjacente. Traços mais ricos em cal ou concentrações de pigmento mais elevadas aumentam o grau de cobertura de uma tinta, atenuando ou eliminando essa necessidade. Segundo as amostras, as duas últimas soluções parecem ter sido as mais praticadas.

A espessura das várias camadas varia, no geral, entre 40 e 100 μm . Na mesma amostra verificam-se também variações, por vezes significativas (E8 e E10, Fig. 13). São menos frequentes as camadas com espessura acima dos 200 μm (excepto nos barramentos) bem como as de espessura abaixo dos 20 μm . Enquanto as maiores espessuras pressupõem a utilização de leites enriquecidos em cal ou, eventualmente, só pigmentos e pasta de cal (E10 e E8, Fig. 13; E5, Fig. 16), as mais finas parecem resultar da dispersão de pigmento em água de cal ou num leite de cal muito diluído (A1 e Arr11, Fig. 15). A esta categoria pertencem a maioria das pinturas decorativas analisadas, tendo sido algumas aplicadas a fresco (E6, Fig. 17). Também com as argamassas de suporte húmidas, ou num estado mais avançado de carbonatação (a *mezzo-fresco*), parecem ter sido efectuadas as pinturas em alguns edifícios (E9, Fig. 12; Arr3, Fig. 16; E7, Fig. 17). A contaminação, em menor ou maior extensão, da argamassa subjacente por partículas de pigmento assim o sugere (Fig. 17).

Como era esperado, a existência de várias camadas sobrepostas ocorre sobretudo nas amostras recolhidas em rodapés, cunhais e molduras de portas e janelas que, por serem áreas de cor menos extensas, podem mais facilmente ser renovadas. O contrário verifica-se nos edifícios com alçados totalmente revestidos por pintura ou com barramentos pigmentados. Nestes, as sobreposições existentes limitam-se a duas ou três camadas,

Fig. 15 Difractogramas de raios X dos pigmentos roxo-rei e terra roxa e sua comparação com o do óxido de ferro sintético.

sendo a última frequentemente já feita com uma tinta moderna. A maior parte das pinturas totais estudadas pertencem a edifícios apalaçados que se encontram desabitados, alguns há mais de 20 anos, tendo a camada mais antiga, segundo a vizinhança, entre 30 a 70 anos (SC10 e FA1, Fig. 2). No entanto, é possível que nalguns barramentos corados e pinturas que tenham sido realizadas a fresco ou a *mezzo-fresco*, a sua aplicação seja ainda anterior.

Conclusão

O estudo químico dos pigmentos recolhidos nas fachadas de edifícios históricos permitiu apurar que a gama de tonalidades e suas nuances foram obtidas com um número restrito de pigmentos, com predomínio dos pigmentos vermelhos e amarelos à base de óxidos e hidróxidos de ferro. No caso dos amarelos, esta situação já

era esperada tendo em conta que o amarelo continua a ser uma das cores mais utilizadas na região do Alentejo. A actual popularidade do azul não se reflecte nas amostras, tendo o pigmento sido detectado somente em 7 % das camadas analisadas. O azul ultramarino artificial, um pigmento descoberto em 1828, foi o único pigmento identificado. Ao contrário dos azuis, o uso extensivo dos vermelhos é comprovado pelos vestígios encontrados em 43 dos 47 centros históricos visitados. Os pretos foram obtidos com negros de origem animal empregues isoladamente ou combinados com negros de fumo e negros de origem vegetal. Alguns cinzentos também parecem ter sido obtidos só com negro de fumo. Os pigmentos terra roxa e roxo-rei, também à base de óxidos e hidróxidos de ferro, podem estar na base das tonalidades vermelhos arroxeadas e roxos, pontualmente presentes em edifícios de grande porte.

Os pigmentos foram utilizados isoladamente ou em misturas. A utilização de traços de leite de cal mais ricos

Fig. 16 Exemplos de camadas com diferentes tipos de sobreposições.

em cal e o recurso a concentrações mais elevadas de pigmentos parecem ter sido as soluções mais praticadas. Não parece ter sido comum o sistema de *velaturas*, ou seja, de sobreposições de camadas transparentes aplicadas com técnicas análogas às das aguarelas, como era tradicionalmente praticado em Itália [52].

No geral, as espessuras das camadas cromáticas variam entre os 40 a 100 µm.

A técnica do fresco ou do *mezzo-fresco* parece ter sido utilizada em algumas das decorações pintadas (por exemplo nos marmoreados) e pontualmente em revestimentos monocromáticos aplicados em todo o pano da fachada.

Fig. 17 Exemplos de aplicações sobre um suporte fresco ou mezzofresco (A6, E7) e já seco (Alp1). O aumento da luminosidade da cor da arg-massa na zona de contacto com a camada cromática permite evidenciar a contaminação no barramento por partículas de pigmento em E6 e E7, que é inexistente em Alp1.

A análise estratigráfica revelou outros detalhes técnicos, tais como a presença maioritária no estrato mais interno de um barramento ou de uma caiação simples. Caciações simples também se encontram a separar camadas de tonalidade diferente ou igual. Em várias amostras, contudo, as caciações a cores sucedem-se com ou sem a preocupação de aplicar um tom, ligeiramente, mais escuro para encobrir a tonalidade da camada inferior.

Agradecimentos

Fundação para a Ciência e Tecnologia, pelo apoio financeiro prestado através de uma bolsa de Doutoramento (SFRH/BD/12632003), e Projecto POCI/HEC/59555/2004 integrado no Programa Ciência e Inovação 2010 (POCI2010) co-financiado pelo fundo comunitário FEDER.

Referências

- 1 Aguiar, J., *Cor e Cidade Histórica: Estudos cromáticos e conservação do património*, 2.ª impressão, FAUP publicações, Porto (2005).
- 2 Plasters, Joyce, 'Cross-sections and chemical analysis of paint samples', *Studies in Conservation* **2**(3) (1956) 134-155.
- 3 Ajò, D.; Casellato, U.; Fiorin, E.; Vigato, P.A., 'Ciro Ferri's frescoes: a study of painting materials and technique by SEM-EDS microscopy, X-ray diffraction, micro FTIR and photoluminescence spectroscopy', *Journal of Cultural Heritage* **5** (2004) 333-348.
- 4 Motimore, J. L.; Marshall, L. J.; Marshall, R.; Almond, M. J.; Hollins, Peter; Matthews, Wendy, 'Analysis of Red and Yellow ochre samples from Clearwell Caves and Çatahoyuk by vibrational spectroscopy and other techniques', *Spectrochimica Acta, Part A* **60** (2004) 1179-1188.
- 5 Genestar, C.; Pons, C., 'Earth pigments in paintings: characterisation and differentiation by means of FTI spectroscopy and SEM-EDS microanalysis', *Analytical and Bioanalytical Chemistry* (2005) 382:269-274.
- 6 Bikiaris, D.; Danilia, S.; Sotiropoulou S.; Katsimbiri, O.; Pavlidou, E.; Moutsatsou, A. P.; Chrysoulakis, Y., 'Ochre-differentiation through micro-Raman and micro-FTIR spectroscopies: application on wall

- paintings at Meteora and Mount Athos, Greece', *Spectrochimica Acta, Part A* **56** (1999) 3-18.
- 7 Eastaugh, N.; Walsh, V.; Chaplin, T.; Siddal, R. L., *Pigment Compendium: Optical Microscopy of Historical Pigments*, Elsevier Butterworth-Heinemann, London (2004).
 - 8 Segurado, J. E. S., *Acabamentos das Construções, Estuques, Pinturas, etc.*, 2.^a edição, Bertrand, Lisboa (1923).
 - 9 Fleury, P., *Novo Tratado Usual da Pintura de Edifícios e Decoração*, H. Garnier, Livreiro editor, Rio de Janeiro (1903).
 - 10 Derrick, M. R.; Stulik, D.; Landry, J. M., *Infrared Spectroscopy in Conservation Science*, The Getty Conservation Institute, Los Angeles (1999).
 - 11 Artist's pigments, *A Handbook of Their History and Characteristics. Volume 2*, ed. Roy Ashok, Oxford University Press, Oxford (1993).
 - 12 *Collecção Official da legislação Portuguesa, Anno de 1852*, Imprensa Nacional, Lisboa (1853).
 - 13 *Estatística Geral do Commercio de Portugal com as suas Possessões Ultramarinas e as Nações Estrangeiras Durante o Ano Civil de 1879*, Ministério da Fazenda, Imprensa Nacional, Lisboa (1881).
 - 14 *Estatística Geral do Commercio de Portugal com as suas Possessões Ultramarinas e as Nações Estrangeiras Durante o Ano Civil de 1880*, Ministério da Fazenda, Imprensa Nacional, Lisboa (1881).
 - 15 *Estatística Geral do Commercio de Portugal com as Possessões Ultramarinas e as Nações Estrangeiras Durante o Ano Civil de 1881*, Ministério da Fazenda, Imprensa Nacional, Lisboa (1884).
 - 16 *Estatística Geral do Commercio de Portugal com as suas Possessões Ultramarinas e as Nações Estrangeiras Durante o Ano Civil de 1882*, Ministério da Fazenda, Imprensa Nacional, Lisboa (1885).
 - 17 *Estatística de Portugal Commercio do Continente do Reino e Ilhas Adjacentes com Países Estrangeiros e com as Provinzas Portuguesas do Ultramar. Anno de 1883 a 1885*, Ministério da Fazenda, Imprensa Nacional, Lisboa (1887).
 - 18 *Estatística de Portugal Commercio do Continente do Reino e Ilhas Adjacentes com Países Estrangeiros e com as Provinzas Portuguesas do Ultramar. Anno de 1886*, Ministério da Fazenda, Imprensa Nacional, Lisboa (1887).
 - 19 *Estatística de Portugal Commercio do Continente do Reino e Ilhas Adjacentes com Países Estrangeiros e com as Provinzas Portuguesas do Ultramar. Anno de 1887*, Ministério da Fazenda, Imprensa Nacional, Lisboa (1888).
 - 20 *Estatística de Portugal Commercio do Continente do Reino e Ilhas Adjacentes com Países Estrangeiros e com as Provinzas Portuguesas do Ultramar. Anno de 1888*, Ministério da Fazenda, Imprensa Nacional, Lisboa (1889).
 - 21 *Estatística de Portugal Commercio do Continente do Reino e Ilhas Adjacentes com Países Estrangeiros e com as Provinzas Portuguesas do Ultramar. Anno de 1888*, Ministério da Fazenda, Imprensa Nacional, Lisboa (1891).
 - 22 Cohen, D. X., *Bases Para Orçamentos, Seguidas d' uma Serie de Preços, Muito Completa, dos Jornaes e Materiaes em Lisboa, de um Caderno Geral de Encargos, e de Differentes Posturas Municipais, Decretos e Portarias Sobre Construcções e Empreitadas*, Typographia de Gutierrez, Lisboa (1880).
 - 23 Cohen, D. X. *Bases para Orçamentos Seguidas d' uma Serie de Preços, Muito Completa, dos Jornaes e Materiaes em Lisboa, de um Caderno Geral de Encargos, e de Differentes Posturas Municipais, Decretos e Portarias Sobre Construcções e Empreitadas*, José António Rodrigues Editor, Lisboa (1896).
 - 24 *Casa Tradicional Portuguesa*, Cadernos EPDRS, Serpa (2000).
 - 25 Cruz, A. J., 'Os pigmentos naturais utilizados em pintura', in *Pigmentos & Corantes*, ed. A. S. Dias, A. E. Candeias, Edições Molina, Évora (2007) 5-23.
 - 26 Martins, A.; Alves, H.; Costa, T., *2000 Anos de Mineração em Aljustrel. Exposição do Museu Municipal de Arqueologia de Aljustrel, Aljustrel Maio de 2002. Julho 2003*. Câmara Municipal de Aljustrel, Aljustrel (2003).
 - 27 Monteiro, P.; Afonso, L. U., 'Fontes para o Estudo dos pigmentos na tratadística portuguesa: da Idade Média a 1885', *Artis*, **6** (2007) 161-186.
 - 28 Gil, M.; Carvalho, M. L.; Seruya, A.; Ribeiro, I.; Alves, P.; Guilherme, A.; Cavaco, A.; Mirão, J.; Candeias, A., 'Pigment characterization and state of conservation of an 18th century fresco in the Convento of S. António dos Capuchos (Estremoz)', *X-Ray Spectrometry* **37** (2008) 328-337.
 - 29 Valadas, S., 'Estudo material dos frescos da Igreja da Misericórdia de Odemira', dissertação de Mestrado, Universidade de Évora (2007).
 - 30 Coelho, J. M. A., *Foral de Almodôvar*, Câmara Municipal de Almodôvar, Almodôvar (2004).
 - 31 Correia, C. A., *Pinturas e Fingidos*, Livraria Editora, Lisboa (1931).
 - 32 Rutherford, J. G.; Stout, G. L., *Paintings Materials: A Short Encyclopaedia*, New York, Dover (1966).
 - 33 Antónia Prol, habitante da aldeia de Mina do Bugalho, Alandroal, informação pessoal (12-08-2004).
 - 34 Maria Valeiro, habitante da aldeia de Mina do Bugalho, Alandroal, informação pessoal (12-08-2004).
 - 35 Augusta Cuco, habitante da aldeia de Mina do Bugalho, Alandroal, informação pessoal (12-08-2004).
 - 36 Cacilda Cuco Cardoso, habitante da aldeia de Mina do Bugalho, Alandroal, informação pessoal (12-08-2004).
 - 37 Marinelly, A. M.; Provenciali, B.; Poggi, D.; Santameria, U., 'Historie de la fabrication et l'emploi des pigments noirs à base de carbone produits artificiellement', in *Couleur & Temps*, Editions SFIC, Paris (2006) 104-106.
 - 38 Leitão, L. A., *Curso Elementar de Construções*, Imprensa Nacional, Lisboa (1896).
 - 39 Virgolino Bandeira Prol, antigo pintor da construção civil, Estremoz, informação pessoal (23-08-2004).
 - 40 José Serra, antigo caiador, Sousel, informação pessoal (18-01-2005).
 - 41 "Malé", antigo pintor da construção civil, Évora, informação pessoal (23-07-2007).
 - 42 Rui, droguista de Aviz, informação pessoal (25-01-2005).

- 43 Cornell, R. M.; Schwertmann, U., *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*, 2nd edition, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., Weinheim (2003).
- 44 Rosa Prol, Arquivo e Divisão de Obras da Câmara Municipal da Vidigueira, informação pessoal (19-10-2004).
- 45 Harley, R. D., *Artists' Pigments. c. 1600-1835*, Butterworth, London (1970).
- 46 Mira, P., 'Contributo para a conservação do Património urbano de Moura: Análise morfo-tipológica e da imagem urbana no espaço intramuros do Castelo e no bairro da Mouraria', dissertação de mestrado em Recuperação do Património Arquitectónico e Paisagístico, Universidade de Évora (1999).
- 47 Costa, A. T. M., 'Modelação matemática dos recursos hídricos e subterrâneos da região de Moura', tese de doutoramento, Instituto Superior Técnico (2008). Disponível em http://e-geo.ineti.pt/edicoes_online/teses/augusto_costa/default.htm.
- 48 Maria Manuela Prol, habitante da vila de Gavião, informação pessoal (10-05-2006).
- 49 Cruz, A. J., 'Pigmentos e corantes das obras de arte em Portugal, no início do séc. XVII, segundo o tratado de Pintura de Filipe Nunes', *Conservar Património* **6** (2007) 39-49.
- 50 Serrão, V., 'Renovar, repintar e retocar: estratégias do pintor-restaurador em Portugal desde o século XVI', *Conservar Património* **3-4** (2006) 53-71.
- 51 Rivara, J. H. C., *Memórias da Villa de Arraiolos, Parte II*, 2.^a edição, Câmara Municipal de Arraiolos, Arraiolos (1999).
- 52 Scarzella, P.; Natale, P., *Terre Coloranti Naturali e Tinte Murali a Base di Terre*, Stamperia Artistica Nazionale, Torino (1989).

Recebido: 13 de Novembro de 2008

Versão revista: 6 de Janeiro de 2010

Aceite: 7 de Janeiro de 2010