

UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA
Faculdade de Ciências e Tecnologia
Departamento de Conservação e Restauro

Estudo da Camada Pictórica na Azulejaria Portuguesa do Século XVII

Por Susana Xavier Coentro

Dissertação apresentada na Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa para a obtenção do grau de Mestre em Conservação e Restauro

Área de especialização: Cerâmica e Vidro

Orientação: Engenheiro João Manuel Mimoso
Co-orientação: Doutora Solange Muralha, Dra. Augusta Moniz Lima,
Dr. Alexandre Nobre Pais

Lisboa
2010

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar gostaria de agradecer ao meu orientador, Eng. João Manuel Mimoso, com quem muito aprendi desde o primeiro dia no LNEC, o constante apoio, incentivo e ensinamentos prestados ao longo da realização deste trabalho.

Às minhas co-orientadoras, Doutora Solange Muralha e Dra. Augusta Lima, agradeço todo o acompanhamento do trabalho, em especial o apoio com as análises de Raman e EDXRF, assim como a disponibilidade demonstrada no esclarecimento de dúvidas.

Ao Dr. Alexandre Nobre Pais, co-orientador deste trabalho, um agradecimento pela introdução à azulejaria portuguesa do século XVII e por todas as informações prestadas no âmbito da História da Arte.

Ao Museu Nacional do Azulejo, na pessoa da sua Directora, Maria Antónia Pinto de Matos, agradeço a cedência das amostras que tornaram possível a realização deste estudo.

Agradeço ainda às pessoas no LNEC que de alguma forma contribuíram para este trabalho: à Doutora Dória Rodrigues Costa e ao Doutor José Delgado Rodrigues, pelo interesse demonstrado e disponibilidade no esclarecimento de dúvidas; ao Sr. Luís Nunes, por todo o trabalho na preparação das amostras; ao Doutor António Santos Silva e à Paula Menezes pelo apoio com as análises no SEM.

À Dra. Andreia Ruivo e à Dra. Mathilda Larsson, um agradecimento pela ajuda na preparação do vidro de referência.

Para terminar, um agradecimento muito especial à minha família e amigos por todo o apoio ao longo do último ano.

RESUMO

Estudou-se um conjunto de fragmentos de azulejos datados do século XVII, de produção portuguesa, cedido pelo Museu Nacional do Azulejo. O objectivo foi caracterizar morfológica e quimicamente a camada pictórica da azulejaria portuguesa do século XVII.

O estudo utilizou uma abordagem multi-analítica, incluindo a espectrometria de fluorescência de raios X dispersiva de energias (μ -EDXRF), espectroscopia de Raman, o microscópio electrónico de varrimento com microanálise de raios X (SEM-EDS), e técnicas de observação incluindo o SEM e microscopia óptica.

A azulejaria portuguesa do século XVII caracteriza-se por uma paleta cromática relativamente rica, que engloba o azul, amarelo, laranja, verde, púrpura, um tom púrpura acastanhado e ainda outro castanho muito escuro utilizado em contornos. As cores integram um fundo branco – o vidro estanífero característico da majólica. Confirmou-se que o azul se deve ao óxido de cobalto, o púrpura ao óxido de manganês e um dos verdes, de aparência transparente, ao óxido de cobre. Os resultados indicam que o amarelo será uma variante do pigmento amarelo de Nápoles (antimoniato de chumbo), constituído por um óxido triplo de Pb-Sb-Zn. As outras cores são obtidas através de misturas: o laranja resulta da adição de hematite ao pigmento amarelo, o verde-seco resulta da adição de óxido de cobalto também ao pigmento amarelo, e os vários tons entre púrpura e castanho resultam da mistura de hematite com óxido de manganês em teores variáveis.

Observaram-se morfologias distintas das cores: o amarelo, laranja e castanho-escuro permanecem à superfície do vidro e conferem-lhe cores opacas. O azul, o verde-cobre e o púrpura difundem no vidro em profundidade e, por vezes, horizontalmente. Os seus óxidos dissolvem-se na matriz vítrea, obtendo-se uma cor transparente. Com o verde-seco ocorre uma separação dos componentes da cor, na medida em que as partículas de pigmento amarelo permanecem à superfície, enquanto o azul difunde no vidro.

DIVULGAÇÃO DO TRABALHO

Do presente trabalho resultaram duas comunicações:

COENTRO, Susana. MIMOSO, João Manuel. MURALHA, Vânia S. F., LIMA, Augusta M., SILVA, António Santos, PAIS, Alexandre Nobre. *Multi-analytical study of the pigments in 17th Century Portuguese Azulejos*. International Conference: "SEM and microanalysis in the study of historical technology, materials and conservation (SEM2010)", London: The British Museum, 9-10 September 2010 [comunicação oral]

COENTRO, Susana. MIMOSO, João Manuel. MURALHA, Vânia S. F., LIMA, Augusta M., SILVA, António Santos, PAIS, Alexandre Nobre. *Chemical and Morphological Characterization of the Pictorial Layer in 17th Century Portuguese Azulejos*. International Congress "Chemistry for Cultural Heritage (ChemCH)", Ravenna, Itália: 30 de Junho a 3 de Julho de 2010 [poster]

ÍNDICE

1. Introdução	3
1.1. Azulejaria Portuguesa do Século XVII.....	3
1.2. Fontes sobre a majólica europeia dos séculos XVI e XVII	4
2. Procedimento Experimental	5
2.1. Amostras estudadas.....	5
2.2. Técnicas de observação e análise	5
3. Resultados e Discussão.....	8
3.1. Pigmentos e cores.....	8
3.2. Vidrado branco	8
3.3. Cores simples.....	11
3.3.1. Azul	11
3.3.2. Púrpura.....	14
3.3.3. Verde-esmeralda	15
3.3.4. Amarelo	16
3.4. Cores de mistura	20
3.4.1. Laranja	20
3.4.2. Verde-seco	22
3.4.3. Púrpura-acastanhado	23
4. Conclusões.....	25
4.1. Síntese dos resultados	25
4.2. Vias de investigação.....	27
5. Bibliografia.....	28

1. INTRODUÇÃO

1.1. Azulejaria Portuguesa do Século XVII

A origem em Portugal da cerâmica de revestimento vidrada é indeterminada mas provavelmente muito arcaica [1], talvez representando uma sequência ininterrupta da actividade dos *alfareros* mouriscos cuja produção na Península Ibérica atesta o conhecimento das técnicas necessárias à fabricação do vidro estanífero desde pelo menos o século XIII [2].

Não sendo um material de origem portuguesa, o azulejo teve em Portugal uma utilização sem paralelo no mundo. A sua ininterrupta, profusa e original utilização desde o século XVII faz com que já tenha sido considerada *a nossa arte decorativa por excelência* [3]. Mas o azulejo português supera largamente o papel meramente decorativo – os azulejadores nacionais demonstraram desde cedo uma surpreendente capacidade de aproveitar as potencialidades deste material como definidor e estruturador dos espaços arquitectónicos, alcançando uma grande variedade de soluções decorativas que têm em comum a escala monumental [3, 4]. Santos Simões separa as produções portuguesas de louça das de azulejos baseando-se na repetição de padrões estrangeiros das primeiras por contrapartida com a crescente originalidade das segundas no decurso do séc. XVII, o que o leva até a sugerir oficinas distintas [5].

No início do século XVII, o azulejo adquire um papel preponderante como elemento decorativo na arquitectura portuguesa. Condicionantes políticas e económicas resultantes do domínio filipino, deram origem a uma época de crise nacional que coincidiu com uma arquitectura exteriormente pobre que se pretendia equilibrar através da ornamentação interior, o que conduziu ao aumento de encomendas de azulejos para revestir paredes interiores de igrejas e conventos. Os padrões desenvolvem-se a partir das composições *de caixilho* do século anterior e tornam-se mais complexos, ao mesmo tempo que se conjugam padrões diferentes numa mesma parede – a estes painéis dá-se o nome de *tapetes* (ou *azulejaria de tapete*). A escala monumental permanece sempre presente, assim como uma cada vez mais perfeita adaptação aos elementos arquitectónicos, conseguidas pela mestria dos azulejadores portugueses, o que faz desta época uma das mais criativas da azulejaria nacional [4, 6].

A partir de meados do século XVII começam a produzir-se novamente painéis de composição figurativa, com uma variedade de temas que são fruto das inúmeras influências dos artífices portugueses: cenas religiosas e mitológicas, sátiras sociais (*macacarias*), frontais de altar imitando panos orientais, batalhas. A policromia (pré-industrial) atinge o seu auge até que, na década de 1680, a paleta cromática sofre uma redução progressiva até estabilizar no azul-e-branco que caracteriza toda a azulejaria barroca portuguesa [6].

É a rica paleta característica da azulejaria portuguesa do século XVII que se propõe estudar neste trabalho. As cores básicas usadas correspondem ao conjunto clássico que se podia obter com os óxidos refractários então correntes (branco de estanho, verde de cobre, azul de cobalto e púrpura de manganês) e também com o amarelo de Nápoles (antimoniato de chumbo). Mas também se encontra uma gama de laranjas, tonalidades púrpura-acastanhadas, o verde-seco, um azul muito escuro e uma cor quase negra utilizada nos contornos, particularmente em painéis decorativos da segunda metade do século XVII. Se a composição das cores clássicas é conhecida, as restantes cores e tons utilizados na azulejaria portuguesa necessitam um esclarecimento mais completo. Em todos os casos, a morfologia da

distribuição da cor no vidrado não estava estudada. O principal objectivo do trabalho que agora se apresenta foi o esclarecimento destes pontos através de uma abordagem multianalítica.

1.2. Fontes sobre a majólica europeia dos séculos XVI e XVII

O termo *majólica* deriva provavelmente de *Maiorca*, porto de onde eram exportadas as cerâmicas islâmicas produzidas na Península Ibérica. Inicialmente esta denominação aplicava-se apenas à cerâmica decorada com lustres importada da Península e só a partir do século XVI se começou a aplicar a toda a cerâmica com motivos decorativos pintados sobre vidrado branco estanífero [7]. A técnica tinha origem islâmica, mas foi em Itália que sofreu a sua maior evolução: os ceramistas italianos elevaram a majólica ao estatuto de arte, pintando sobre o vidrado motivos renascentistas como se de pintura a óleo se tratasse, e superando largamente o efeito decorativo dos motivos vegetalistas e geométricos que definiam a decoração das peças importadas. Na Península Ibérica, a técnica desenvolvida em Itália foi introduzida por Francisco Niculoso Pisano, que terá chegado a Sevilha no final do século XV e a aplicou à azulejaria, dando início à produção de azulejos planos de fundo branco sobre o qual eram pintados os motivos decorativos [8].

A majólica caracteriza-se pelo vidrado branco opaco que reveste a superfície da peça cerâmica. Este vidrado, constituído essencialmente por uma frita de sílica, de óxidos de chumbo e estanho, e de fundentes como óxidos de potássio e/ou de sódio, é aplicado na peça cerâmica já cozida (em chacota) em forma de suspensão aquosa, formando uma camada fina de pó após a água ser absorvida. A pintura dos motivos decorativos é realizada directamente nesta camada, utilizando como colorantes óxidos metálicos em suspensão aquosa, como os já referidos anteriormente [7, 9].

As fontes escritas sobre a técnica da majólica italiana dos séculos XVI e XVII são escassas, mas destaca-se uma obra renascentista incontornável: *Il Tre Libri Dell'Arte Del Vasaio* (Os Três Livros da Arte do Oleiro), de Cipriano Piccolpasso, datado de cerca de 1557. Apenas outro tratado de majólica é conhecido, anterior ao de Piccolpasso – trata-se do tratado de Abu 'lQasim de Kashan, Pérsia, datado de 1301. Contudo, este último documento é mais curto e menos detalhado, além de que não tem ilustrações [10]. Fontes complementares para o estudo da majólica dos séculos XVI e XVII podem ser encontradas em tratados e receituários ligados à produção de vidro, que partilha algumas técnicas e pigmentos com o vidrado da majólica. Como exemplos, destacam-se o *Ricettario Darduin di Murano*, de 1644 [11], que tem receitas para o pigmento amarelo, *L'Arte Vetraria (A Arte do Vidro*, 1612) de Antonio Neri e também o tratado *De la Pirotechnia* (1559) de Vannoccio Biringuccio, um tratado de metalurgia que contém algumas informações acerca da origem das matérias-primas (metais) que também eram utilizadas como colorantes na majólica.

Nos últimos anos têm sido publicados alguns estudos internacionais sobre majólica ao nível da caracterização material, destacando-se os estudos espanhóis [2, 9], italianos [12, 13] e ingleses [14] pela sua relevância para comparação de resultados com os estudos portugueses. Existem ainda poucos estudos científicos publicados sobre azulejaria portuguesa. Destacam-se aqueles sobre o papel estrutural do zinco, do chumbo e do cálcio em vidrados [15, 16, 17] e a análise estrutural de vidrados amarelos [18]. Mais recentemente, publicaram-se dois artigos portugueses sobre faianças de Coimbra [19, 20].

Os pigmentos amarelos e azuis têm sido os mais estudados no que diz respeito às cores da majólica dos séculos XVI e XVII. O azul de cobalto tem sido tema de vários artigos científicos que analisaram a composição deste pigmento ao nível dos elementos a ele associados com o objectivo de estabelecerem bases para futuras datações e estabelecimento de proveniências [21, 22, 23, 24]. No que diz respeito aos amarelos, uma variante do pigmento amarelo de Nápoles ($Pb_2Sb_2O_7$) constituída por um óxido triplo de chumbo, antimónio e estanho ($Pb_2Sb_{2-x}Sn_xO_{7-x/2}$) foi recentemente identificada em pintura italiana do século XVII e, mais tarde, também em majólica do século XVI [25, 26, 27]. Receitas da época mencionam variantes do amarelo de Nápoles às quais se adiciona *tutia alexandrina* para a obtenção de um amarelo *in tutta bellezza* [10, 11]. Esta substância é geralmente referida como óxido de zinco [11], mas até agora só foram inequivocamente identificados três casos de utilização de uma variante do amarelo de Nápoles com zinco em majólica [27, 28].

Este trabalho pretende ser uma primeira abordagem ao estudo dos pigmentos utilizados na azulejaria portuguesa do século XVII. Pretende-se, para além da identificação dos pigmentos e do estudo da sua morfologia no vidro, efectuar uma comparação dos resultados obtidos com os estudos internacionais acima mencionados afim de identificar diferenças e similaridades entre a majólica portuguesa e a de outras proveniências.

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

2.1. Amostras estudadas

Estudou-se um conjunto de 29 fragmentos de azulejos do século XVII, indicado como sendo de produção portuguesa. A maioria dos azulejos foi cedida pelo Museu Nacional do Azulejo (MNAz) e os restantes são de colecção particular. Em geral, o conjunto dos fragmentos integra-se em azulejaria de padrão, ou *de tapete*. No Anexo I (*Tabela 4*) pode ser consultada uma tabela com a listagem das amostras estudadas, cores e análises realizadas. No final deste capítulo (página 7) encontram-se as fotografias de todas as amostras.

2.2. Técnicas de observação e análise

Microscópio electrónico de varrimento com microanálise de raios X (SEM-EDS)

Utilizou-se um microscópio JEOL JSM-6400, com unidade de microanálise *OXFORD Instruments* equipada com um detector de raios X Si(Li). Os equipamentos pertencem ao Núcleo de Materiais Metálicos do Departamento de Materiais do LNEC.

Prepararam-se secções polidas através da impregnação de amostras em resina epoxídica e polimento com abrasivos de pasta de diamante: 5 minutos a 9 μm e 5 minutos a 3 μm . As secções polidas foram depois cobertas com grafite para análise no SEM-EDS.

Microscópio óptico e lupa binocular

A superfície dos azulejos foi observada num microscópio óptico *Zeiss Axionplan 2* com câmara de alta resolução *Nikon DXM 1200F*. A observação das secções polidas foi realizada numa lupa binocular *Olympus SZH*, com captura digital das imagens.

Micro-espectroscopia de Raman

As análises de μ -Raman foram realizadas na superfície dos azulejos, utilizando um espectrómetro de Raman *Horiba Jobin Yvon*, modelo *LabRaman 300*. Para a aquisição dos espectros utilizaram-se dois lasers: HeNe com linha de excitação 632.8 nm (17 mW) e laser de estado sólido com linha de excitação de 532 nm (500mW). O laser foi focado com objectivas *Olympus* de 50x ou 100x. A potência do laser na amostra é alterada com filtros de densidade neutra. Todas as análises foram realizadas com um filtro permitindo a passagem de 10% da energia do laser. A calibração do aparelho é realizada diariamente com um padrão de silício. O equipamento pertence ao Laboratório Científico do Departamento de Conservação e Restauro da FCT-UNL.

Micro-análise por fluorescência de raios X dispersiva de energias (μ -EDXRF)

O aparelho utilizado foi um espectrómetro *ArtTAX Pro (Intax GmbH)* equipado com um feixe de raios X de molibdénio (Mo) de diâmetro de cerca de 70 μ m e um detector *Siemens XFlash[®]*, existente no Laboratório Científico do Departamento de Conservação e Restauro da FCT-UNL. Este equipamento detecta elementos de número atómico ≥ 13 (alumínio).

As condições de análise para o vidro branco e os azuis foram: voltagem 40 kV, intensidade de feixe de excitação de 600 μ A e tempo de acumulação de 360 segundos em atmosfera de hélio. Para as restantes cores, o tempo de acumulação foi de 180 segundos. Foram adquiridos espectros em 3 pontos no vidro branco e azul, e entre 2 a 3 pontos nas restantes cores.

Para a análise quantitativa do vidro branco procedeu-se à desconvolução dos espectros com o programa *WinAxil* e à quantificação com o programa *Winfund*, utilizando o método dos parâmetros fundamentais. Para a calibração, foi necessário sintetizar um vidro de referência de chumbo e estanho. A exactidão do método foi calculada através da análise de um padrão de vidro plúmbico (CMOG C). Ambas as composições podem ser consultadas no Anexo I (página 32).

Nos óxidos maioritários, a exactidão do método é inferior a 5% para o SiO_2 e o PbO e inferior a 10% para o K_2O e o SnO_2 . Nos óxidos minoritários e vestigiais a exactidão é inferior a 20% para o MnO , CaO , CoO , NiO , CuO e ZnO e inferior a 50% para o Al_2O_3 , TiO_2 , Fe_2O_3 e As_2O_3 . O desvio padrão relativo é inferior a 10% para SiO_2 , K_2O e PbO ; inferior a 15% para MnO , CaO e Fe_2O_3 ; inferior a 25% para Al_2O_3 , As_2O_3 , CuO e SnO_2 e inferior a 40% para TiO_2 , CoO e NiO .

Para a análise das cores azul, amarelo e laranja procedeu-se ao cálculo da intensidade dos picos dos elementos ($K\alpha$ para Co, Ni, Fe, As, Zn e $L\alpha$ para Sn, Sb e Pb), utilizando o software *WinAxil*.



Figura 1. Amostras estudadas neste trabalho

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Pigmentos e cores

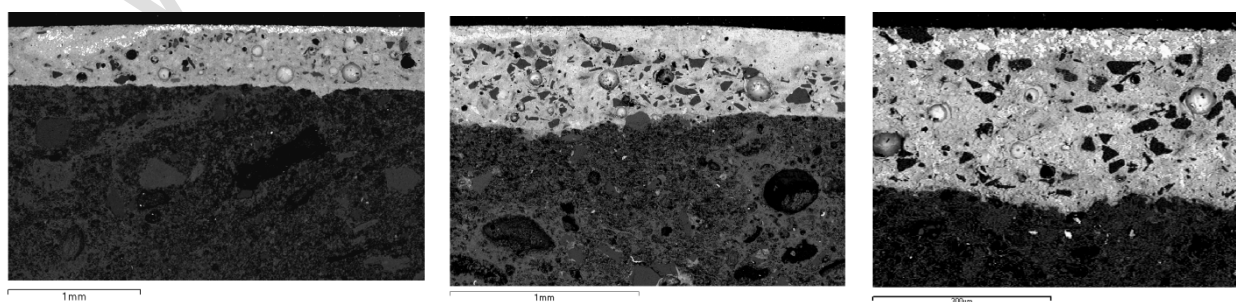
As cores na azulejaria são obtidas através de óxidos metálicos refractários, naturais ou artificiais, que podem ser utilizados isoladamente ou em misturas cuja cor advém por subtração. Os pigmentos naturais resultam de um processo extractivo e estão geralmente associados a outros compostos que indiciam a sua origem geográfica. Os pigmentos eram aplicados isoladamente ou misturados com uma frita, o que poderia condicionar o tom da cor e/ou a sua morfologia [10, 29].

Seccionando áreas coloridas e examinando o corte reconhecem-se dois tipos de distribuição da cor: alguns pigmentos, como o azul, difundem-se no vidro resultando em cores de aspecto translúcido; outros, como o amarelo, formam uma camada superficial de aspecto opaco. Estes comportamentos diversos permitem que as cores se mantenham essencialmente separadas durante a cozedura, não se misturando de maneira notória mesmo quando se sobrepõem. No entanto, o azul pode formar uma camada superficial se for utilizado muito concentrado (resultando numa cor opaca e muito escura) e o amarelo pode afundar-se no vidro se for utilizado muito diluído (resultando num tom claro e translúcido), mas estes casos devem ser considerados excepcionais. O branco, que constitui a tela da majólica, é um caso à parte, uma vez que resulta de um efeito opacificante obtido através da dispersão da luz, não só por pequenas partículas de óxido de estanho dispersas na espessura do vidro, mas também por outras inclusões de tipo e natureza diversas.

3.2. Vidrado branco

O aspecto visual do vidro branco varia bastante dentro do conjunto das amostras estudadas, sendo as diferenças mais significativas ao nível da opacidade e da homogeneidade. As Figuras 2 a 4 mostram o grande número de inclusões que existem nos vidrados. Estas variam muito em dimensão, chegando algumas a aproximar-se dos 100 μm . As inclusões no vidro dispersam também a luz, contribuindo para a sua opacidade e diminuindo a quantidade de estanho necessária para esse efeito [30].

Outra característica presente em todos os vidrados observados no SEM é a existência de bolhas de ar que, devido à viscosidade do vidro, não conseguiram atingir a superfície durante a cozedura. As bolhas são abundantes e, embora predominem as de menores dimensões, ocorrem algumas com cerca de 200 μm (SCT10 e SCT26).



Figuras 2, 3 e 4. Imagens em BSE com diferentes ampliações de secções polidas das amostras SCT05, SCT10 e SCT13, respectivamente.

A interface entre o vidrado e a chacota é bem visível nas imagens em BSE (electrões retrodifundidos), surgindo o vidrado bastante mais claro devido ao seu teor em chumbo. Uma interface bem definida é característica da aplicação do vidrado cru sobre a peça cerâmica em chacota, ou seja, indica a existência de duas cozeduras da peça (uma para a base cerâmica e outra para o vidrado) [31]. Nas amostras analisadas por SEM, a espessura do vidrado varia aproximadamente entre 300 e 500 μm , ocorrendo variações dentro do mesmo azulejo devido a irregularidades na superfície da chacota.

Os principais componentes do vidrado são a sílica (SiO_2) e o óxido de chumbo (PbO), cujos teores medidos nas amostras analisadas variam entre 58 e 72% e 18 e 32%, respectivamente. O óxido de potássio (K_2O) é o terceiro composto de maior teor, variando entre 3,5 e 10%. O resultado da análise quantitativa por μ -EDXRF revelou outros elementos residuais e pode ser consultado na *Tabela 1*. A análise por SEM-EDS detectou ainda a presença de Na e Mg, em teores inferiores a 2,5% e a 0,60% (m/m), respectivamente¹.

O teor de SnO_2 varia entre 1,60% e 7,10%. De uma forma geral, podem associar-se os valores mais elevados de SnO_2 (>5%) a vidrados com um branco mais puro, opaco e homogéneo, como é o caso das amostras SCT08, SCT13, SCT15, SCT23 e SCT38.

Segundo Piccolpasso [10], o vidrado branco era produzido a partir da mistura de uma frita de areia rica em sílica e borras de vinho calcinadas (ricas em tartarato de potássio, $\text{K}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$) com chumbo e estanho calcinados em conjunto. Os resultados obtidos na análise química quantitativa dos azulejos portugueses enquadram-se, na generalidade, nos obtidos para a majólica italiana. A razão $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$ varia entre 7/1 e 17/1, o que indicia a não utilização de uma receita única em todos os azulejos. O mesmo se observa relativamente à razão PbO/SnO_2 , cujo valor varia entre 3/1 e 17/1. Tal como na majólica italiana, o potássio foi também utilizado como fundente. Contudo, não é possível determinar se este elemento provém de borras de vinho ou de cinzas de plantas terrestres, as quais eram também utilizadas na época como fonte de potássio na produção de vidros e vidrados [32, 33].

A distribuição heterogénea dos cristais de SnO_2 , associada à sobreposição das linhas L do estanho com as linhas K do cálcio e do potássio, pode dificultar a detecção do estanho por μ -EDXRF e sobretudo por SEM-EDS, em especial em vidrados que contêm este elemento em menor percentagem. Através de elevadas ampliações, foi possível observar no SEM pequenos cristais dispersos no vidrado (*Figura 5* *Figura 7*), nos quais foi identificada a presença de estanho com uma análise por EDS (*Figuras 6 e 8*). A análise por μ -Raman permitiu identificar a existência de cassiterite (SnO_2), com a banda característica A_{1g} , a mais intensa, a 633 cm^{-1} (o espectro pode ser consultado em anexo, na página 33).

O estanho e o chumbo eram calcinados juntos e só depois adicionados à frita do vidrado da majólica. Assim, o óxido de estanho dissolve-se inicialmente numa matriz vítrea de sílica e óxido de chumbo durante a cozedura do vidrado, começando a recrystalizar na forma de cassiterite (SnO_2) a partir de cerca de 650-700 $^\circ\text{C}$. Uma vez recrystalizada, a cassiterite torna-se insolúvel no vidrado [34].

¹ Estes dados referem-se à composição quantitativa elemental analisada pontualmente nos vidrados brancos das amostras SCT05, SCT10, SCT13 e SCT20 e servem apenas como valores de referência, uma vez que não foi possível calcular a exactidão da análise.

Tabela 1. Composição química dos vidrados brancos (% m/m) calculada por μ -EDXRF.

	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	CoO	NiO	CuO	ZnO	As ₂ O ₃	SnO ₂	PbO
SCT07	0.47	64.67	6.10	1.17	0.30	0.01	0.30	0.06	0.08	0.04	0.02	0.23	2.84	23.77
SCT08	0.60	67.00	6.05	0.90	0.12	0.02	0.34	0.01	0.01	0.03	0.48	0.21	5.50	18.65
SCT12	0.50	65.33	5.60	0.83	0.08	0.03	0.25	0.03	0.03	0.04	1.20	0.15	4.73	21.10
SCT13	0.40	63.33	5.43	1.33	0.12	0.02	0.31	0.02	0.02	0.03	0.37	0.17	5.77	22.53
SCT15	0.53	58.00	6.23	0.97	0.20	0.03	0.43	0.07	0.07	0.04	1.40	0.29	5.60	26.20
SCT16	0.50	72.00	9.97	2.00	0.23	0.04	0.37	0.09	0.04	0.02	0.16	0.21	1.60	13.00
SCT17	0.42	69.00	7.77	1.87	0.29	0.03	0.43	0.16	0.15	0.02	0.09	0.17	3.08	16.45
SCT18	0.60	68.33	9.03	1.57	0.34	0.03	0.40	0.04	0.07	0.02	0.27	0.21	3.33	15.83
SCT21	0.38	62.00	3.53	1.13	0.17	0.02	0.25	0.01	0.01	0.11	1.00	0.13	3.63	27.97
SCT23	0.47	63.67	7.60	1.43	0.37	0.03	0.33	0.04	0.04	0.05	0.21	0.27	7.10	18.50
SCT25	0.40	59.00	4.27	0.51	0.11	0.02	0.22	0.07	0.01	0.13	0.90	0.12	1.91	32.23
SCT29	0.35	63.50	7.50	1.95	0.22	0.04	0.39	0.01	0.01	0.11	0.26	0.14	2.81	22.90
SCT31	0.43	59.67	5.77	1.37	0.16	0.04	0.34	0.03	0.02	0.08	0.02	0.16	2.66	29.33
SCT37	0.53	67.33	7.20	0.77	0.22	0.01	0.34	0.29	0.01	0.01	0.43	0.15	4.73	17.93
SCT38	0.50	66.67	6.50	1.13	0.11	0.02	0.31	0.04	0.04	0.07	0.21	0.23	5.37	18.87
SCT39	0.43	64.00	9.47	4.50	0.18	0.04	0.45	0.09	0.05	0.02	0.24	0.24	2.57	17.63

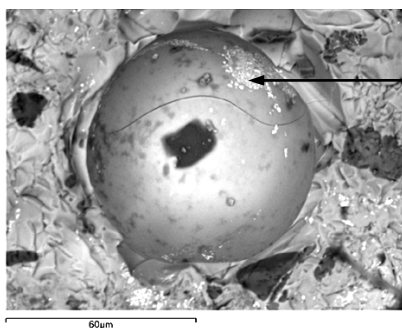


Figura 5. Imagem BSE de uma bolha de gás no vidro da amostra SCT20, onde se observa SnO₂ (partículas brancas).

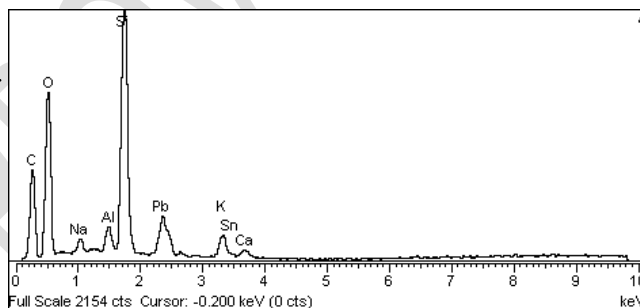


Figura 6. Espectro EDS correspondente à análise dos cristais brancos da Figura 5.

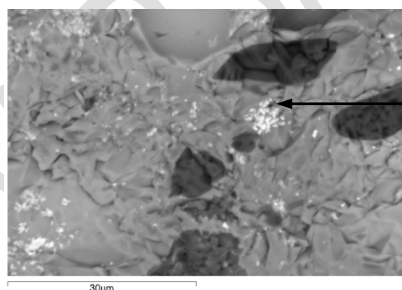


Figura 7. Imagem BSE de uma área ampliada do vidro da amostra SCT26, onde se observam cristais de SnO₂ (partículas brancas).

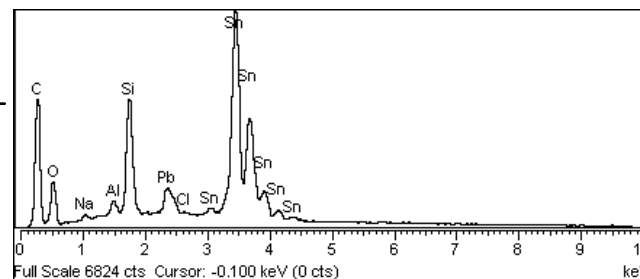


Figura 8. Espectro EDS correspondente à análise dos cristais brancos da Figura 7.

Foram também identificados por μ -Raman cristais de quartzo e feldspatos na matriz vítrea, assim como anatase (um dos polímeros de TiO₂). Os espectros podem ser consultados em anexo (página 33). Estes minerais são comuns nos vidrados de majólica da época, sendo provenientes das areias utilizadas como fonte de SiO₂ [30].

Os resultados obtidos enquadram-se nos apresentados em estudos de majólica internacional, ainda que com teores de PbO ligeiramente mais baixos [9, 14].

3.3. Cores simples

3.3.1. Azul

O azul é a cor mais comum no conjunto de azulejos estudado e apresenta-se em diversas tonalidades, sendo utilizado tanto para o preenchimento dos motivos decorativos, como também nos contornos (*Figuras 9 e 10*). Os tons podem variar entre o muito claro e o muito escuro consoante o teor do pigmento. Quando há sobreposição entre cores, o azul parece ser sempre a primeira cor a ser pintada, ficando geralmente por baixo do amarelo, do laranja e do verde-seco. Em secção polida, observa-se que o azul difunde em profundidade, ao contrário do que acontece, por exemplo, com o amarelo (*Figuras 12, 13 e 14*), o que justifica a ordem das sobreposições. Em alguns azulejos, observa-se em torno dos motivos pintados a azul, um alastramento da cor causado pela difusão horizontal do pigmento (*Figura 9*).

Num estudo sobre louça vidrada iraquiana dos séculos IX e X, N.Wood *et al.* [29] relacionam uma baixa difusibilidade da cor azul no vidrado com o teor de óxido de chumbo adicionado ao próprio pigmento, exemplificando um caso em que num corte polido se distingue uma interface vertical bastante clara entre o pigmento azul misturado com chumbo e o vidrado estanífero.

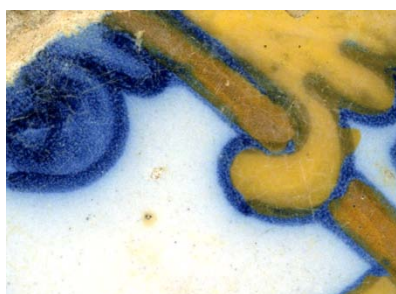


Figura 9. Pormenor da amostra SCT23, onde o azul difundiu horizontalmente, alastrando em torno dos motivos decorativos.



Figura 10. Pormenor da amostra SCT14, ilustrando a transparência da cor azul. Este surge mais escuro nos locais onde as pinceladas se sobrepõem.



Figura 11. Pormenor da amostra SCT20, onde se observa um azul escuro e opaco.

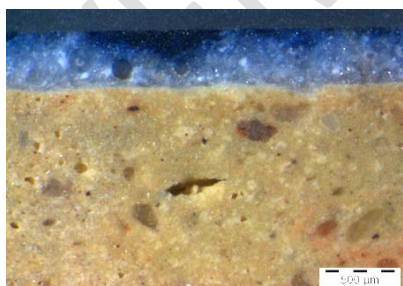


Figura 12. Secção polida da amostra SCT06 (área azul).

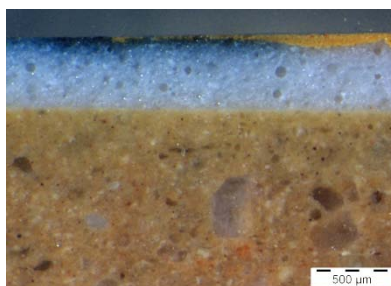


Figura 13. Secção polida da amostra SCT24 (azul e amarelo).

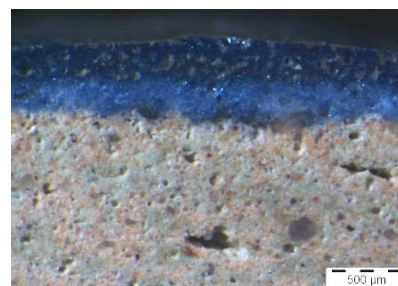


Figura 14. Secção polida da amostra SCT20 (área azul).

A amostra SCT20 (*Figura 11*) destaca-se do conjunto pelo tom escuro do azul e pela opacidade da cor, que forma uma camada sobre o vidrado, chegando a aumentar-lhe a espessura total em cerca de 40% (*Figura 14*). A amostra SCT32 apresenta um azul idêntico, opaco e sem brilho, mas aplicado em menor

concentração, o que resulta igualmente numa área de cor escura, mas não tão espessa como na amostra SCT20. Quando observado ao microscópio, este azul não mostra a superfície vítrea e a aparência brilhante e transparente que caracteriza os azuis “comuns” (*Figura 15*), mas sim uma superfície muito irregular, mate e heterogénea (*Figura 16*). Além disso, reconhecem-se cristais dendríticos, quer na fase inicial de crescimento em forma de estrela (*Figura 17*), quer já bem desenvolvidos (*Figura 19*). A secção polida do azulejo SCT20 revelou o que parecem ser inclusões amareladas na camada de pigmento azul. Este azul difunde em profundidade tal como acontece nos restantes azulejos, embora aqui a tonalidade seja muito mais escura devido ao elevado teor de pigmento aplicado.

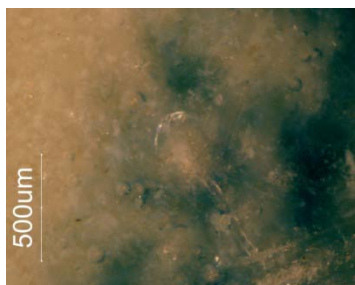


Figura 15. Superfície da amostra SCT24: limite entre a cor azul e o vidro branco.

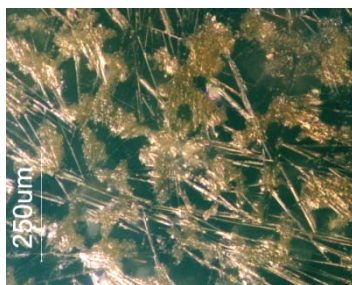


Figura 16. Superfície do azul da amostra SCT20.

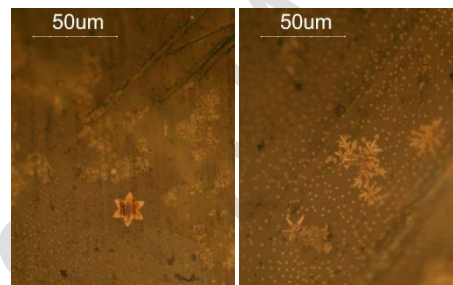


Figura 17. Cristais observados na superfície do azul da amostra SCT20.

Para o estudo da composição química dos azuis, subtraiu-se ao espectro de μ -EDXRF adquirido na área azul, o espectro adquirido no vidro branco. Deste modo, tentou-se individualizar a composição do pigmento utilizado. Este método tem sido adoptado por diversos autores para o estudo de azuis de cobalto [9, 22]. A tabela com os valores relativos aos azuis estudados pode ser consultada em anexo (página 34).

Detectaram-se Mn, Fe, Ni, Cu, Zn e As associados cobalto. Os resultados mostram que existe uma forte associação Fe-Co-Ni-As, com Mn também presente, embora em baixo teor. Nas amostras SCT05, SCT13 a SCT18 e SCT37 a SCT39 detectou-se ainda a presença de zinco. Procedeu-se à normalização das intensidades de Fe, Ni e As relativamente à intensidade do Co. Esta normalização permite observar apenas as variações na composição dos pigmentos, eliminando variações na intensidade dos picos devidas à maior ou menor concentração do pigmento no vidro. Contudo, é importante referir que os minérios têm composições heterogéneas até na mesma zona de extracção e que o pigmento resulta de uma refinação posterior, pelo que diferentes teores dos elementos associados ao cobalto não significam necessariamente origens distintas [35].

Na *Figura 18* podem observar-se as razões das intensidades de Fe/Co, Ni/Co e As/Co. Destacam-se imediatamente as amostras SCT20², pelo elevado teor de níquel, e SCT29, pelo elevado teor de ferro. Destacam-se ainda as proporções elevadas de Fe e As nas amostras SCT14, SCT16, SCT17 e SCT18.

² O azul da amostra SCT32 foi posteriormente analisado também por μ -EDXRF, revelando igualmente um pico de níquel muito elevado.

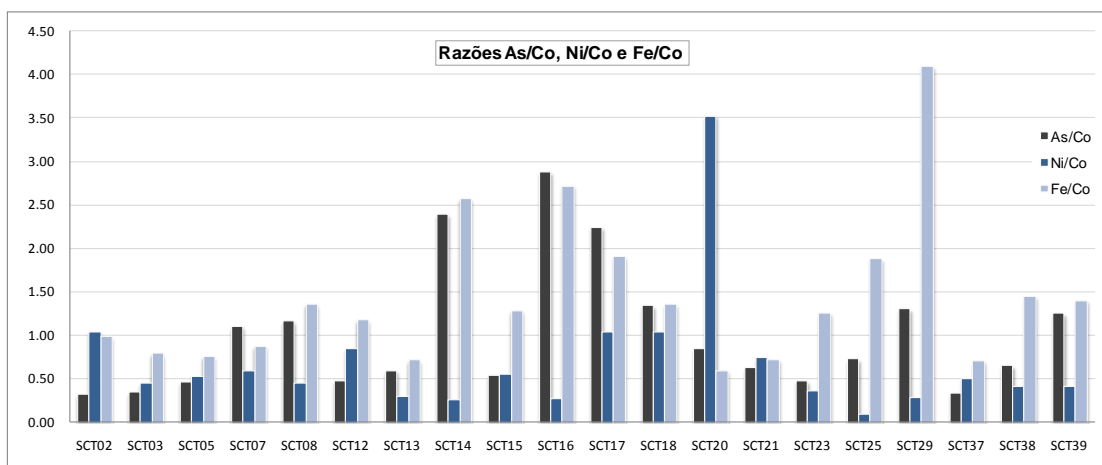


Figura 18. Gráfico com as razões As/Co, Ni/Co e Fe/Co relativas às intensidades dos picos dos respectivos elementos, nos azuis analisados por μ -EDXRF.

Os azuis das amostras SCT20 e SCT32 foram já referidos pelo seu aspecto distinto. A sua composição química elementar enquadra-se no conjunto de resultados obtidos para os restantes azuis (conjunto Fe-Co-Ni-As), mas ao nível semi-quantitativo destaca-se o pico muito intenso de níquel. Na *Figura 18* pode observar-se como a razão Ni/Co é muito superior na amostra SCT20. O teor elevado de níquel explica as dendrites observadas na superfície da cor azul [36]. A análise por μ -Raman da amostra SCT20 permitiu obter vários espectros com as bandas características de uma olivina, muito possivelmente de níquel (Ni_2SiO_4) (espectro em anexo, na página 34) [37]. Um azul com aspecto semelhante é relatado no trabalho de N.Wood *et al.* já citado, onde se observa um azul opaco, escuro e protuberante, mas sem referência ao níquel na sua composição [29].

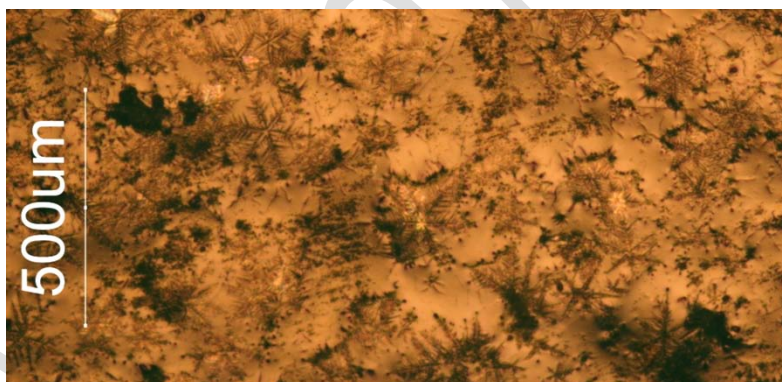


Figura 19. Dendrites na superfície do pigmento azul da amostra SCT32 (imagem obtida por microscopia óptica em campo claro).



Figura 20. Dendrite de níquel [36]

A produção da safra³ na Alemanha a partir do século XVI tornou a exportação do pigmento um negócio lucrativo por si só, deixando este de ser apenas um sub-produto da extracção da prata. Freiberg e posteriormente Schneeberg tornaram-se as principais origens do minério de onde se obtinha o pigmento utilizado na Europa, este último caracterizado pelos altos teores de Ni e de As [35]. Aliada à importância que o pigmento ganhou como elemento de exportação, deu-se uma evolução tecnológica ao nível da extracção e tratamento dos minérios, que permitiu a obtenção de um pigmento mais puro (com menos

³ Minério impuro de cobalto calcinado

impurezas) que se reflecte principalmente na diminuição progressiva do teor de ferro durante o século XVI e no aumento relativo do teor de arsénio [35, 38]. Os resultados obtidos enquadram-se na hipótese de importação de azul de cobalto originário das minas alemãs [38], mas não se pode descartar a possibilidade de importação posterior de outras origens, o que constitui um interessante campo de estudo futuro.

3.3.2. Púrpura

A variedade de tonalidades entre o castanho e o púrpura dificulta a definição desta cor que na literatura portuguesa surge com diversos nomes, como “roxo”, “vinoso”, “castanho”, “púrpura”, “púrpura de manganês”, e por vezes, só “manganês” [4, 6]. Neste trabalho distinguiu-se o tom púrpura de outro mais acastanhado, não só pela sua tonalidade distinta, como também pela morfologia da sua distribuição no vidro.

No conjunto de amostras estudado, apenas um fragmento (SCT27) contém esta cor, tendo sido utilizada para contorno dos motivos decorativos (*Figura 21*). A análise por EDS (*Figura 23*), que incluiu o mapeamento de raios X, confirmou que a cor púrpura se deve ao manganês, que se difunde em profundidade no vidro, não se distinguindo quaisquer partículas de pigmento (*Figura 22*). Observou-se também a difusão horizontal do pigmento com alastramento da cor, como mostra a *Figura 21*. Poder-se-á, então, concluir que o óxido de manganês (MnO) tem um comportamento semelhante ao do óxido de cobalto e ao do óxido de cobre, penetrando facilmente no vidro e colorindo-o homogeneamente de púrpura.



Figura 21. Pormenor do contorno púrpura da amostra SCT27.

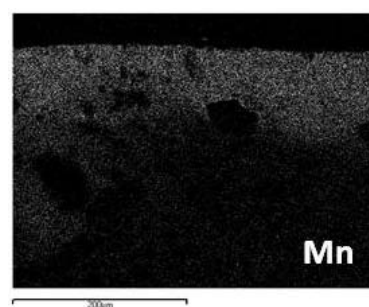
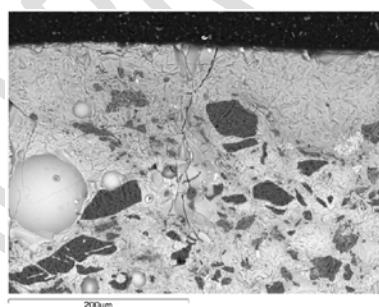


Figura 22. Imagem BSE do contorno púrpura da amostra SCT27 e respectivo mapa de raios X referente ao manganês.

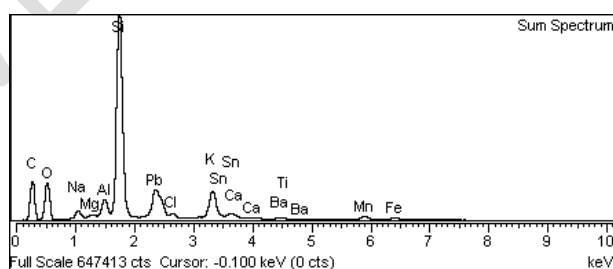


Figura 23. Espectro de EDS correspondente à área representada na *Figura 22* (cor púrpura da amostra SCT27)

3.3.3. Verde-esmeralda

O verde que se observa nas amostras SCT10, SCT26 e SCT29 é transparente, tem uma tonalidade esmeralda, e difunde-se no vidro, quer em profundidade, quer horizontalmente. Trata-se de um pigmento muito solúvel no vidro, o que explica que ultrapasse frequentemente os contornos dos motivos decorativos que preenche (*Figuras 24 e 25*). A observação através da lupa binocular revela uma superfície lisa e relativamente homogénea (*Figura 24*) – trata-se do próprio vidro do azulejo que adquire a cor verde, em vez de esta resultar de uma camada de pigmento depositada sobre ele.

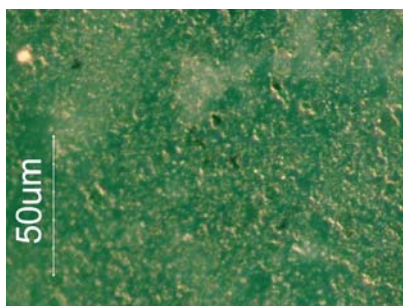


Figura 24. Superfície do verde transparente observada no MO e respectiva zona de observação (SCT10).



Figura 25. Pormenor da amostra SCT29 onde se observa a difusão da decoração a verde.

Observou-se um pico elevado de cobre nos espectros de μ -EDXRF, o que confirma que a cor resulta da integração do óxido de cobre no vidro branco do azulejo. Uma vez que o óxido de cobre entra na matriz vítrea, a cor obtida é transparente quando o composto está presente em teores baixos, tornando-se quase negra e com aspecto metálico quando o pigmento é aplicado em teores muito elevados.

O verde de cobre obtém-se com um baixo teor do pigmento e, por isso, os espectros de μ -EDXRF adquiridos incluem sempre a composição química da matriz vítrea. A exceção é a amostra SCT26, que contém uma zona de pigmento muito concentrado e que, portanto, permite uma caracterização química mais dedicada. A sobreposição dos espectros das cores verde e branco demonstram que apenas sobressai o pico do cobre, que é quase inexistente no branco, e um pequeno pico de Zn do vidro branco que é inexistente no verde (*Figura 26*). A obtenção de espectros Raman desta cor foi bastante dificultada pelo facto de o cobre estar dissolvido no vidro, tendo sido identificado apenas numa amostra o óxido de cobre (CuO), com picos a 297 e 348 cm^{-1} (*Figura 27*).

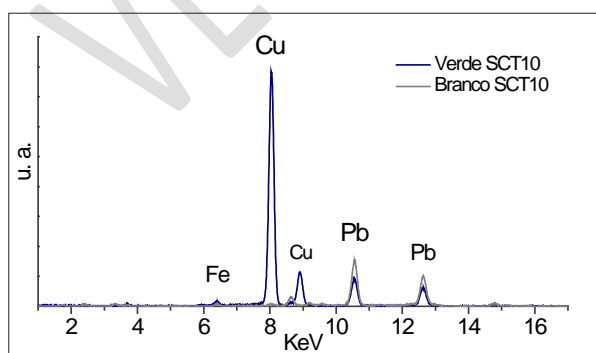


Figura 26. Sobreposição de espectros μ -EDXRF do pigmento verde e do vidro branco da amostra SCT26.

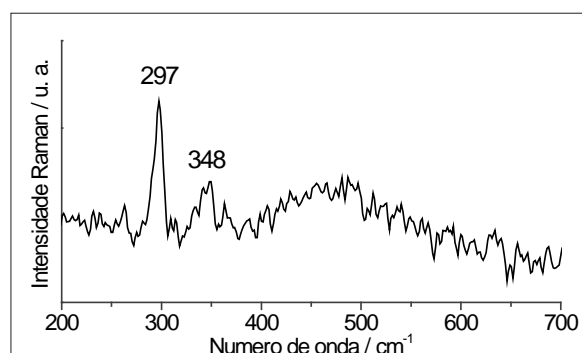


Figura 27. Espectro de Raman de óxido de cobre identificado na amostra SCT10.

O óxido de cobre é o colorante verde mais mencionado em estudos sobre majólica, sendo utilizado isolado ou misturado com amarelo [14, 39]. O Tratado de Piccolpasso contém a receita para a síntese do verde de cobre (denominado *ramina* e que consiste em cobre metálico calcinado) e para um “verde mistura” (*verde accordato*), que consiste na mistura deste verde de cobre com o pigmento amarelo [10], sendo que este último não foi identificado nas amostras estudadas. Foi, no entanto, identificado um outro verde que será tratado mais à frente.

3.3.4. Amarelo

Nos azulejos estudados o amarelo caracteriza-se pela tonalidade intensa e opaca e em muitos casos apresenta uma textura mate e densa com alguma rugosidade na qual é possível reconhecer as pinceladas do pintor (*Figuras 28 e 46*). Observa-se à vista desarmada e também em secção polida que o amarelo se sobrepõe às outras cores, formando uma camada de pigmento bem definida à superfície do vidrado (*Figura 30*). A especificidade do amarelo já tinha sido notada por Piccolpasso, que recomenda a adição de fundentes como o potássio (cinzas de borras) e/ou o sódio (“sal comum”) ao antimónio e ao chumbo, assim como sucessivas moagens durante a síntese do pigmento, por forma a obter uma textura final mais lisa [10].

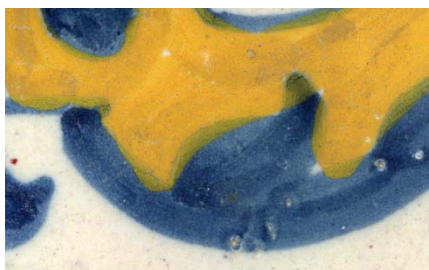


Figura 28. Pormenor da amostra SCT18, mostrando o amarelo sobre o azul.

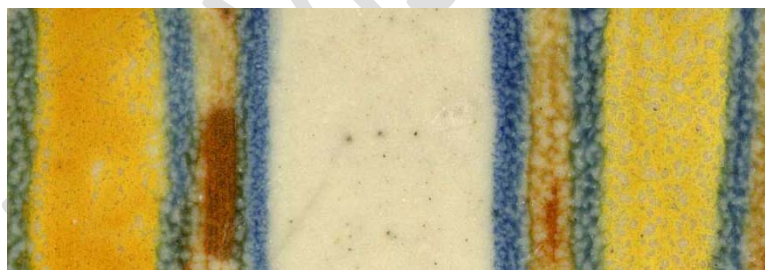


Figura 29. Pormenor da amostra SCT05, onde se observam dois tons de amarelo obtidos com diferentes teores do mesmo pigmento.

Quando observadas através do microscópio óptico, as áreas de cor amarela revelam uma superfície heterogénea constituída por diferentes partículas dispersas numa matriz vítrea incolor. As partículas variam entre uma tonalidade esbranquiçada e o amarelo, ocorrendo ainda partículas de cor laranja ou vermelha situadas a maior profundidade na camada de pigmento (*Figura 31*). Alguns amarelos apresentam ainda cristais de forma triangular e hexagonal (*Figura 32*). Este tipo de cristais foi já identificado em estudos anteriores sobre o pigmento comumente designado por amarelo de Nápoles (antimoniato de chumbo, $Pb_2Sb_2O_7$) [40, 41], nomeadamente cristais hexagonais, tetraédricos e alguns de forma irregular, que podem ser relevantes para estimar a temperatura de cozedura do pigmento. Através da síntese de amarelo de Nápoles a diferentes temperaturas, Sakellariou *et al.* [40] demonstraram que a uma temperatura de 950 °C começam a formar-se aglomerados de cristais de forma irregular, adquirindo a forma hexagonal a partir dos 1100 °C.

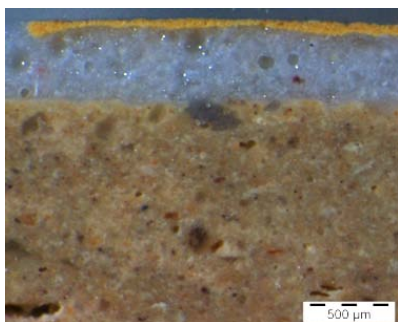


Figura 30. Secção polida da amostra SCT10, onde se reconhece o pigmento amarelo à superfície do vidro.



Figura 31. Superfície do pigmento amarelo da amostra SCT20.

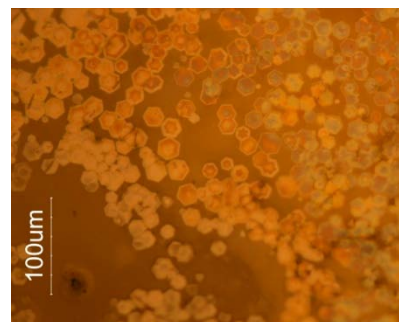


Figura 32. Cristais hexagonais no pigmento amarelo da amostra SCT05.

A análise por SEM-EDS de secções polidas permite distinguir facilmente o pigmento amarelo em imagens BSE, uma vez que este surge muito mais claro devido ao seu elevado teor em chumbo (*Figuras 33, 34 e 37*). A cor amarela corresponde, não a uma área contínua, mas sim a uma espécie de aglomerado denso de partículas de pigmento cujos intervalos são preenchidos pelo próprio vidro do azulejo. Contudo, não é possível afirmar se o pigmento amarelo é aplicado já misturado com algum tipo de frita ou se o amarelo integra o vidro durante a cozedura do mesmo.

A aplicação do pigmento amarelo mais diluído resulta numa tonalidade mais clara (*Figuras 29 e 36*) e, neste caso, observou-se a penetração das partículas do pigmento no vidro branco, embora mantendo a sua individualidade morfológica (*Figuras 37 e 38*).

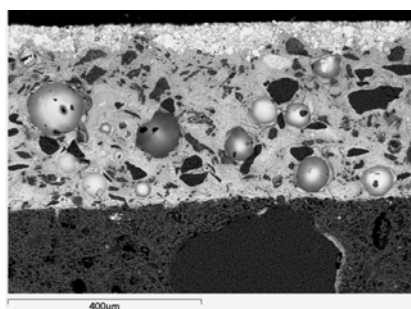
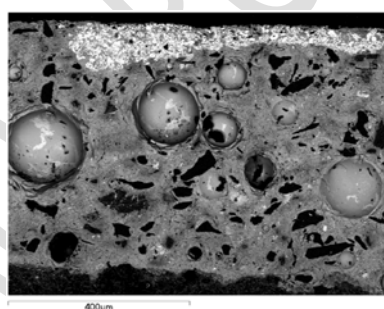


Figura 33. Secção polida da amostra SCT27 – a zona branca à superfície do vidro corresponde ao pigmento amarelo.



Figuras 34 e 35. Secção polida da amostra SCT10 observada no SEM (à esquerda) e na lupa binocular (à direita). Em ambas se observa o pigmento amarelo à superfície.

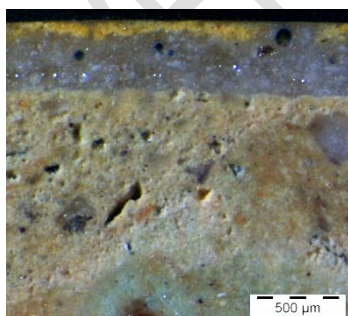
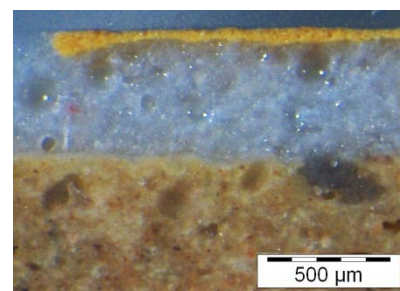


Figura 36. Secção polida da SCT05, mostrando o pigmento amarelo claro.

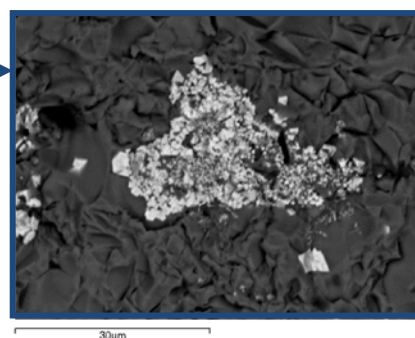
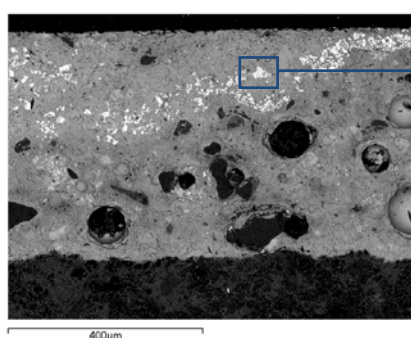


Figura 37 e 38. Secção polida da amostra SCT05 onde se vêem partículas de pigmento amarelo claro que afundaram no vidro; à direita, um pormenor que mostra uma aglomeração dessas partículas do pigmento amarelo.

A análise química dos amarelos por μ -EDXRF identificou antimônio e chumbo em todas as amostras, tal como esperado, o que indica a utilização do pigmento amarelo de Nápoles ou de uma das suas variantes. O estanho também foi identificado na maioria dos fragmentos, embora com picos geralmente muito fracos nos espectros. Contudo, apesar da presença do estanho nos amarelos analisados, o zinco surge sempre com picos mais intensos. A intensidade dos picos de Zn ($K\alpha$) e de Sn ($L\alpha$) foi normalizada relativamente à do pico do Sb ($L\alpha$), procedendo-se à comparação dos valores entre amarelos de diferentes azulejos, assim como entre amarelo e laranja de um mesmo azulejo. Os resultados serão discutidos no ponto 3.4.1., referente à cor laranja (página 20).

A utilização do SEM-EDS para analisar áreas específicas permitiu identificar a existência de estanho numa partícula de pigmento amarelo claro da amostra SCT05 (Figura 39). Noutro caso, foi identificado o zinco no pigmento amarelo da amostra SCT27 (Figura 40). Na amostra SCT13, foram identificados conjuntamente o estanho e o zinco no pigmento amarelo (Figura 41).

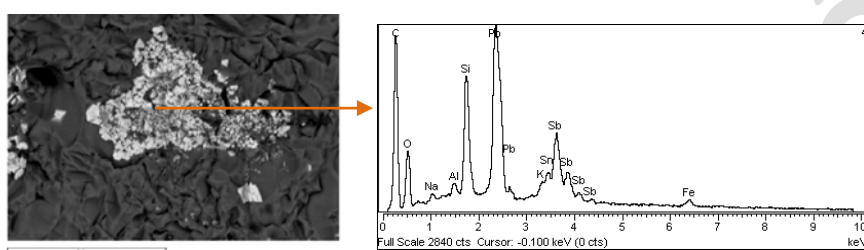


Figura 39. Espectro EDS de uma partícula de pigmento amarelo claro da amostra SCT05 e respectiva localização.

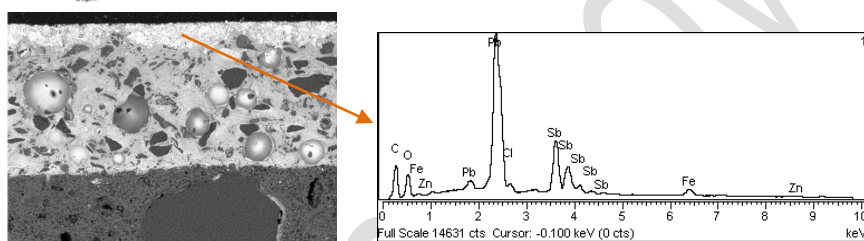


Figura 40. Espectro EDS de uma partícula de pigmento amarelo da amostra SCT27 e respectiva localização.

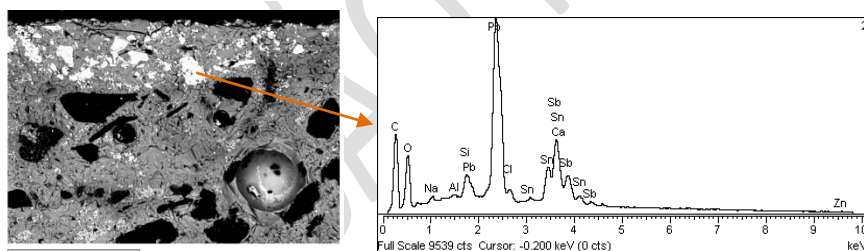


Figura 41. Espectro EDS de uma partícula de pigmento amarelo da amostra SCT13 e respectiva localização.

Os espectros de Raman obtidos para os amarelos são todos semelhantes. No entanto, ocorrem algumas variações, não só entre diferentes azulejos, mas também entre partículas do mesmo azulejo. Tomando como exemplo o espectro apresentado na Figura 42, destacam-se duas bandas muito intensas a 122 e 136 cm^{-1} , e uma outra média a 509 cm^{-1} . Comparando com os resultados da literatura, conclui-se que os amarelos dos azulejos analisados não são obtidos com o pigmento amarelo de Nápoles na sua forma pura, mas sim com uma das suas variantes com Sn ou Zn. Sabe-se que o antimoniato de chumbo tem uma estrutura em pirocloro e que, perante a adição de Sn ou Zn, ocorre uma substituição de iões Sb^{3+} por iões Sn^{4+} ou Zn^{2+} , causando modificações nessa estrutura [42]. Rosi *et al.* [28, 42] sintetizaram e analisaram por μ -Raman amarelos de Nápoles modificados com Sn e com Zn (espectros em anexo, na página 35), concluindo que a referida técnica é fundamental na identificação do pigmento “original” e suas variantes, mas não permite por si só distinguir entre a estrutura modificada com Sn e a modificada

com Zn, sendo essencial uma análise complementar por XRF. O mesmo se verificou neste trabalho: os espectros de Raman revelam uma estrutura pirocloro modificada e as análises por μ -EDXRF haviam já identificado uma forte presença do Zn, o que indica a utilização de um pigmento composto por um óxido triplo Pb-Sb-Zn.

Na *Figura 42* destaca-se a banda dupla muito intensa, com picos a 122 e 136 cm^{-1} . É relativamente a esta banda que ocorrem mais variações nos espectros dos pigmentos amarelos, tendo-se identificado picos entre 120-125 cm^{-1} e 131-139 cm^{-1} . Em muitos casos, não se observa o desdobramento da banda, mas sim a existência de um único pico ou de um pico com um “ombro” (*Figuras 43 e 52*).

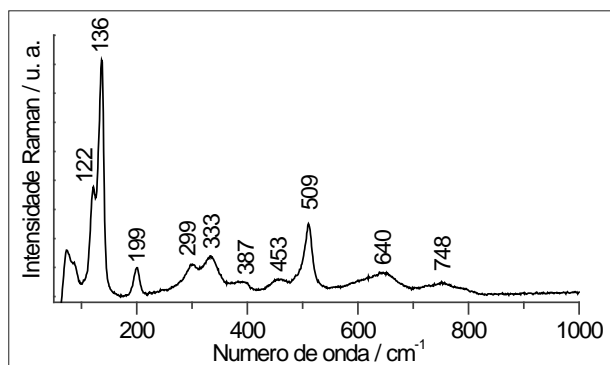


Figura 42. Espectro de Raman do pigmento amarelo da amostra SCT17.

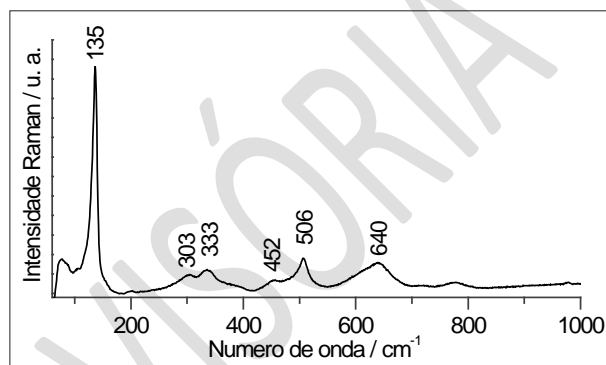


Figura 43. Espectro de Raman do pigmento amarelo da amostra SCT27.

Em todos os espectros dos pigmentos amarelos observa-se um pico intenso próximo de 509 cm^{-1} que corresponde às ligações do octaedro SbO_6 . Este pico é mais intenso no amarelo de Nápoles do que no amarelo Pb-Sb-Sn ou Pb-Sb-Zn [42]. Os picos mais intensos do pigmento, identificados entre 120 e 139 cm^{-1} , são atribuíveis ao modo de distensão da ligação Pb-O e as variações descritas devem-se à sensibilidade desta ligação relativamente às alterações sofridas na estrutura pirocloro do pigmento. Diferentes estudos concluíram que o número de onda a que surge o pico varia com a presença de Sn, Zn ou SiO_2 na estrutura pirocloro [28, 42, 43], assim como também varia com a temperatura de cozedura do pigmento [40]. Sandalinas *et al.* [26] identificaram um pico a 137 cm^{-1} para o amarelo Pb-Sb-Sn, deslocando-se este valor para 132 cm^{-1} quando ao composto é adicionada sílica. Neste último caso, a natureza heterogénea do pigmento faz com que por vezes surja uma banda dupla a 126-137 cm^{-1} , semelhante à do espectro da *Figura 42*. Os autores referem ainda que a adição de sílica fez surgir também uma banda adicional a 658 cm^{-1} , que é mais intensa quando se focam as partículas esbranquiçadas do pigmento [26]. De facto, uma quantidade significativa dos espectros obtidos nos amarelos aqui analisados apresenta uma banda ou pico a cerca de 627-656 cm^{-1} , que ocorrem igualmente em partículas brancas, amarelas ou vermelhas, assim como podem estar ausentes.

O pigmento amarelo Pb-Sb-Zn foi já identificado num prato de majólica italiana no século XVI, estando associado a uma tonalidade de amarelo mais escuro ou, por outras palavras, mais alaranjado [28]. No conjunto de azulejos aqui estudados, o zinco foi detectado em todas as tonalidades de amarelo.

3.4. Cores de mistura

3.4.1. Laranja

No conjunto de amostras estudado, observa-se uma variedade de tonalidades de laranja que, tal como o amarelo, forma uma camada à superfície do vidro adquirindo por vezes um aspecto mate (*Figuras 44 e 46*). A cor laranja tem uma superfície semelhante à do amarelo, onde existem as mesmas partículas esbranquiçadas, amarelas e alaranjadas distribuídas numa matriz vítrea incolor. O que distingue o laranja do amarelo é a presença sistemática de partículas muito escuras dispersas no pigmento (*Figura 45*). A presença de cristais hexagonais é rara e surge geralmente em azulejos que os contêm também no pigmento amarelo. Os cristais têm, no entanto, uma forma menos definida.

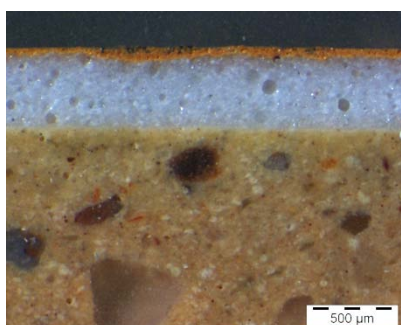


Figura 44. Secção polida da amostra SCT24, onde se reconhece o pigmento laranja à superfície do vidro.



Figura 45. Superfície do pigmento laranja da amostra SCT05.



Figura 46. Pormenor da amostra SCT24, onde é visível o laranja e o amarelo sobre o azul.

A análise química por μ -EDXRF dos laranjas identificou antimónio, chumbo, estanho e zinco em todas as amostras, à semelhança do que aconteceu no amarelo. A principal distinção entre os amarelos e os laranjas reside no teor de ferro, que é muito superior nos laranjas, e, em algumas amostras, também no teor de zinco, que é geralmente superior nos amarelos. Esta diferença no pico do zinco observa-se nas amostras SCT03, SCT05, SCT21 e, menos significativamente, nas amostras SCT25, SCT37, SCT38 e SCT39. Ilustram-se dois exemplos: um em que a diferença entre o amarelo e o laranja de um azulejo ocorre nos picos de Fe e Zn (*Figura 47*) e outro em que a diferença só é significativa no pico de Fe (*Figura 48*).

Tal como se referiu no sub-capítulo referente ao amarelo, as intensidades do pico $K\alpha$ do Zn foram normalizadas em relação às $L\alpha$ do Sb e comparadas entre os azulejos analisados e entre o amarelo e o laranja num mesmo azulejo. Os resultados estão representados no gráfico da *Figura 49* (os valores podem ser consultados em anexo, na página 36). O mesmo procedimento foi adoptado para as intensidades do pico $L\alpha$ do Sn, estando os resultados representados na *Figura 50*. Aqui observam-se diferenças pouco significativas entre a maioria das amostras, sendo os amarelos SCT26, SCT32 e SCT38, e também o laranja da mesma amostra, os que apresentam teores mais elevados de estanho. Contudo, apesar da presença do estanho nos amarelos e laranjas analisados, o zinco surge sempre com picos mais intensos.

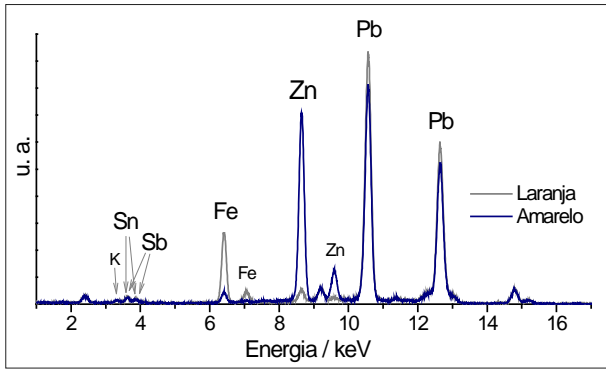


Figura 47. Sobreposição dos espectros de μ -EDXRF do amarelo e do laranja da amostra SCT03. Note-se a diferença nos picos do zinco e do ferro.

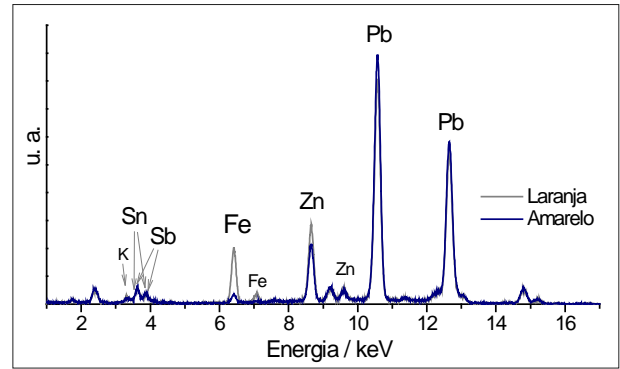


Figura 48. Sobreposição dos espectros de μ -EDXRF do amarelo e do laranja da amostra SCT13. Note-se a diferença no pico do ferro.

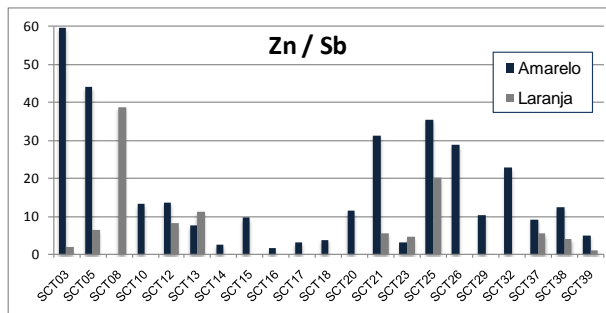


Figura 49. Razão das intensidades dos picos Zn K α e Sb L α nos amarelos e laranjas, analisados por μ -EDXRF.

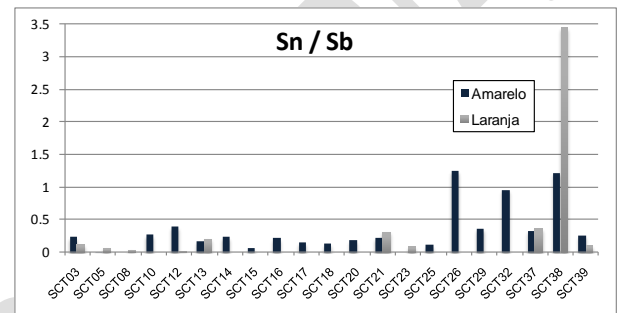


Figura 50. Razão das intensidades dos picos Sn M α e Sb L α nos amarelos e laranjas, analisados por μ -EDXRF.

Como se demonstrou, os laranjas eram obtidos através da adição de óxido de ferro a um pigmento amarelo. A análise por μ -Raman permitiu identificar que o ferro está presente na forma de hematite (Figura 51), correspondendo às partículas escuras observadas através do microscópio óptico (Figura 45). A análise por μ -Raman revelou ainda uma semelhança nos espectros obtidos na cor amarela e laranja. Esta semelhança é visível tanto em azulejos onde o teor de zinco varia consideravelmente entre as duas cores, como nos azulejos em que tal não sucede, como se ilustra através da Figura 52.

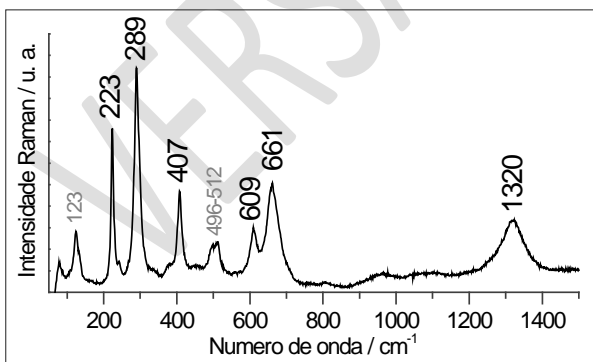


Figura 51. Espectro de μ -Raman de hematite, obtido numa partícula escura da cor laranja da amostra SCT05. Os valores em cinzento correspondem a picos do pigmento amarelo.

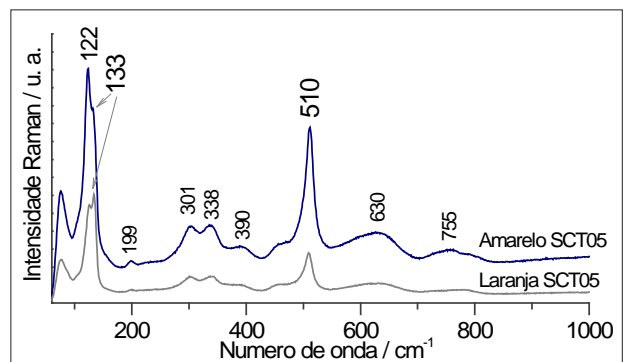


Figura 52. Espectros de μ -Raman obtidos no amarelo e no laranja da amostra SCT05, revelando uma estrutura semelhante.

3.4.2. Verde-seco

As amostras SCT12, SCT13, SCT21, SCT35 e SCT37 são decoradas com um verde-seco, opaco, que, à semelhança do amarelo e do laranja, parece permanecer à superfície do vidro. Quando a superfície do azulejo é observada à lupa binocular, reconhecem-se partículas amarelas e brancas dispersas numa matriz vítrea verde-azulada (*Figura 53*). Contudo, quando observado em secção polida, este verde não forma uma camada de cor única à superfície do vidro, observando-se partículas de pigmento amarelo à superfície, dispersas numa mancha azul que se afunda no vidro. Na *Figura 53* pode observar-se como o azul se difunde no vidro, criando uma área de cor, enquanto as partículas amarelas permanecem em aglomerados bem definidos à superfície.

A análise química permitiu confirmar que o verde opaco é de facto uma mistura dos pigmentos azul e amarelo. Nos espectros de μ -EDXRF adquiridos na superfície deste verde, identificaram-se o Sb e o Co como elementos cromóforos. A sobreposição de espectros de μ -EDXRF do amarelo e do verde do mesmo azulejo mostra que são idênticos, à excepção dos picos do cobalto, do ferro e do níquel (estes últimos associados ao cobalto) (*Figura 55*). No azulejo SCT21, a par das diferenças nos picos do cobalto e do ferro, observou-se também que o teor de zinco no pigmento amarelo é muito superior ao do verde (*Figura 56*). Estas diferenças haviam sido já encontradas entre as cores amarela e laranja.

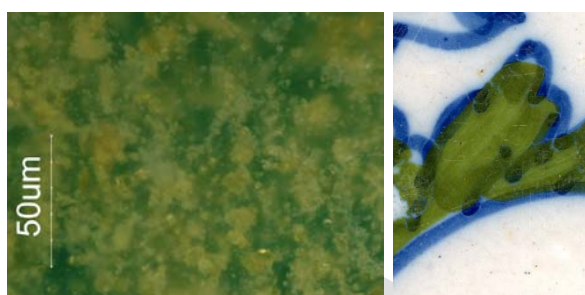


Figura 53. Superfície do verde opaco observada no MO e respectiva zona de observação (SCT13).

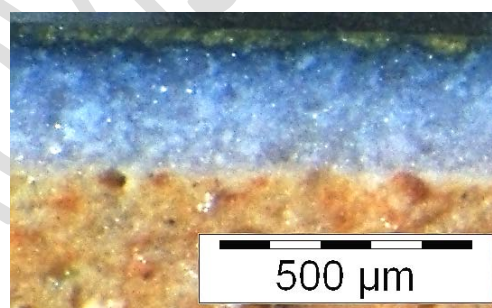


Figura 54. Secção polida da amostra SCT13, correspondente à cor verde opaca. Aqui observa-se uma mancha azul sob partículas de pigmento amarelado.

A análise por μ -Raman resultou na obtenção de espectros correspondentes ao pigmento amarelo. De facto, a comparação entre espectros adquiridos no verde e no amarelo de um mesmo azulejo mostra como se referem ao mesmo composto (*Figura 57*). Não foi possível identificar o cobalto em μ -Raman nestes verdes, pelo facto de o mesmo se encontrar dissolvido no vidro e em teores baixos.

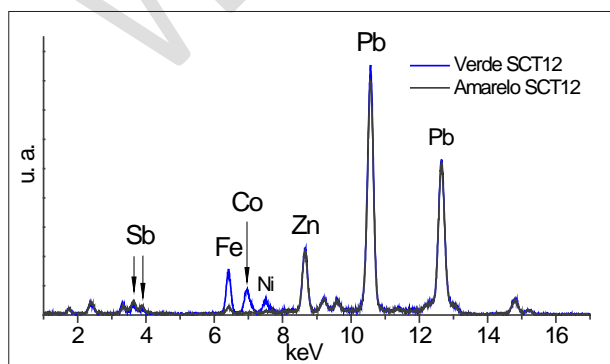


Figura 55. Sobreposição dos espectros de μ -EDXRF do verde e do amarelo da amostra SCT12.

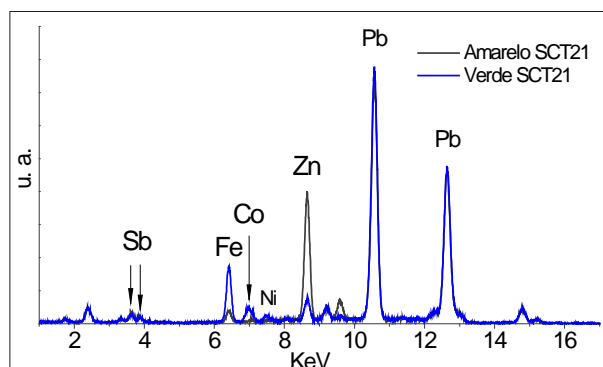


Figura 56. Sobreposição dos espectros de μ -EDXRF do verde e do amarelo da amostra SCT21.

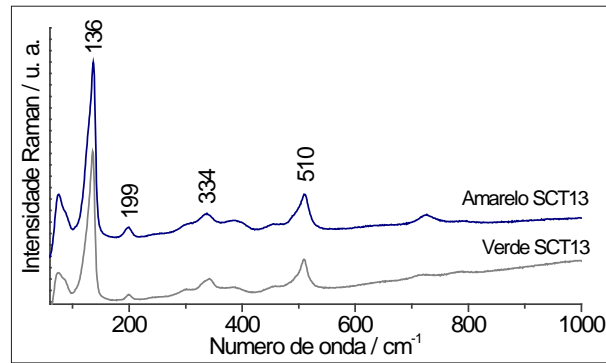


Figura 57. Espectros de μ -Raman adquiridos no amarelo e no verde da amostra SCT13.

3.4.3. Púrpura-acastanhado

Os tons púrpura-acastanhados estão presentes nos azulejos para definir contornos, mas também para preencher áreas de cor nos motivos decorativos. Estes tons predominam no conjunto de amostras estudadas, relativamente ao púrpura “comum”, surgindo em tonalidades mais claras nas áreas de cor e em tonalidades muito escuras nos contornos (*Figura 58*).



Figura 58. Pormenor do contorno castanho-escuro e área de cor púrpura-acastanhada da amostra SCT36.

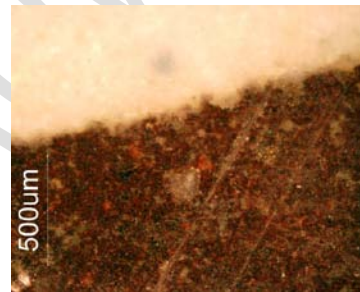


Figura 59. Pormenor do limite do contorno castanho-escuro da amostra SCT19, onde não existe difusão horizontal da cor.

As áreas de cor acastanhada analisadas têm uma composição química idêntica, tratando-se de uma mistura de Mn e Fe, com maior teor do primeiro. Os contornos, no entanto, apresentam composições químicas diferentes entre si. Em quatro amostras, o ferro é o elemento principal, sendo que em duas delas (SCT19 e SCT29) o teor de manganês parece ser tão baixo que dificilmente se observa nos espectros. Nas restantes, o manganês está presente, quer como elemento secundário (SCT26 e SCT31), quer como elemento principal (SCT10, SCT34, SCT35 e SCT36). O manganês utilizado na ausência do ferro (ou com teores muito baixos deste) confere o tom púrpura que se observa na amostra SCT27 (página 14). Os resultados da análise qualitativa podem ser consultados na *Tabela 2*.

Analisando cada azulejo individualmente, observa-se que a mesma cor púrpura-acastanhada podia ser utilizada, mais ou menos diluída, para o contorno e para a pintura de áreas (SCT10 e SCT36) e, neste caso, é sempre o Mn que se destaca como elemento principal; ou podiam utilizar-se cores diferentes em que o contorno tem um teor de ferro muito superior ao da área pintada (SCT26 e SCT31) (*Figura 60*).

O Ba aparece associado ao Mn, o que poderá indicar a utilização do mineral psilomelano ((Ba,H₂O)Mn₅O₁₀) como matéria-prima para a obtenção do Mn. Sabe-se que o psilomelano existe em Portugal na zona do Alentejo (Faixa Piritosa Ibérica) [44], pelo que se coloca a hipótese de uma origem nacional do manganês utilizado nos azulejos.

Observa-se em alguns casos um brilho metálico no contorno, como, por exemplo, nas amostras SCT26 (Figura 61) e SCT29, que parecem resultar de um teor de ferro muito elevado.

Tabela 2. Composição química dos contornos e áreas de cor púrpura-acastanhada, determinada por μ -EDXRF.

Amostra	Contorno	Área de cor
SCT10	Mn, Fe, Ba	Mn, Fe, Ba
SCT19	Fe, (Mn?)	-
SCT26	Mn, Fe, (Ba)	Mn, Fe, Ba
SCT29	Fe, (Mn?)	-
SCT31	Mn, Fe	Mn, Fe, Ba
SCT34	Mn, Fe, Ba	-
SCT35	Mn, Fe	-
SCT36	Mn, Fe, Ba	Mn, Fe, Ba

Legenda: Picos mais intensos a negrito; picos muito fracos entre parêntesis.

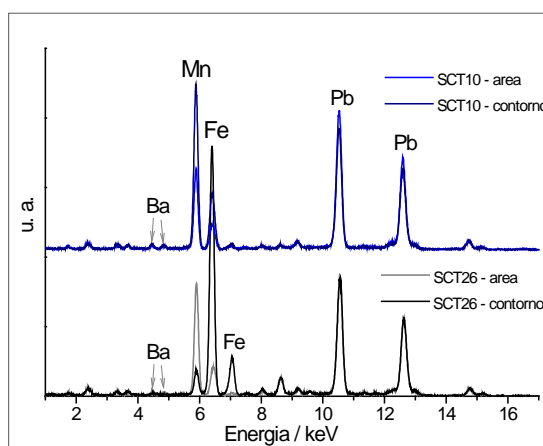


Figura 60. Espectros de μ -EDXRF das amostras SCT26 e SCT10.

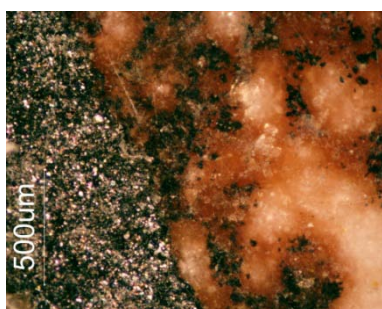


Figura 61. Superfície do contorno e área púrpura-acastanhada da amostra SCT26. O contorno tem brilho metálico.

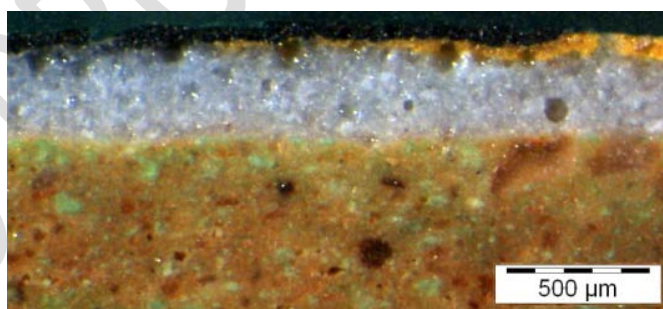


Figura 62. Secção polida da amostra SCT26 onde se observa a sobreposição do contorno negro relativamente ao pigmento amarelo.

A análise por μ -Raman permitiu identificar a presença do ferro sob a forma de hematite (Fe₂O₃) nos contornos, o que é consistente com a cor vermelha que se observou nestes sob o microscópio óptico (Figura 63 e 64). É ainda consistente com os cristais hexagonais com cerca de 5-10 μ m observados no contorno da amostra SCT26 (Figura 65) [45].

Morfologicamente, os contornos e as áreas pintadas têm aspectos diferentes. Enquanto que os primeiros são salientes relativamente ao vidro, nas segundas a cor difunde-se nele. Contudo, ao contrário do que acontece com o azul de cobalto, com o verde de cobre e com o púrpura, não se observou alastramento horizontal da cor (Figura 59) nem uma distribuição homogénea no vidro (Figura 61). As secções polidas permitem observar como o contorno negro permanece imiscível sobre a cor amarela (Figura 62) e verde (Figura 66), distinguindo-se nas imagens em BSE e nos mapas de raios X as partículas de ferro à superfície (Figuras 67 e 68).

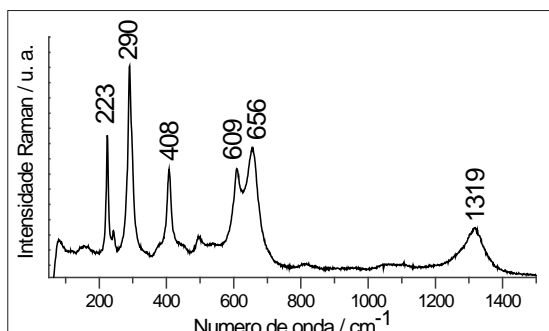


Figura 63. Espectro de hematite identificada no contorno negro na amostra SCT26.

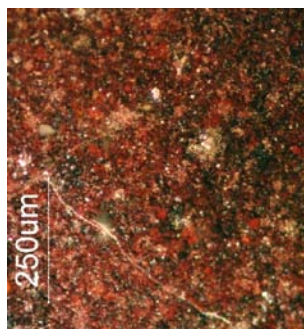


Figura 64. Superfície do contorno da amostra SCT31.

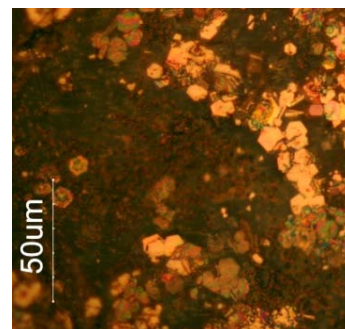


Figura 65. Cristais hexagonais no contorno negro da amostra SCT26.

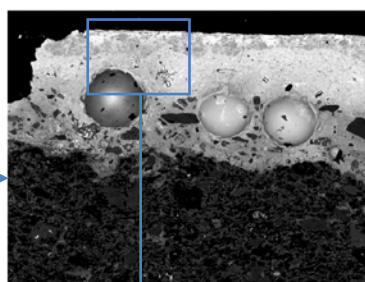
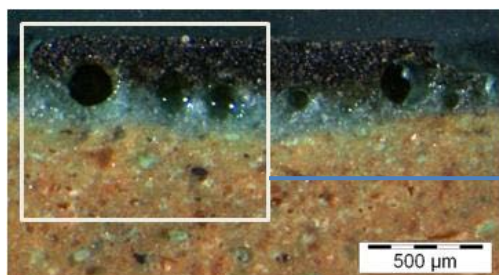


Figura 66. Secção polida da amostra SCT26 – contorno negro sobre área de cor verde-cobre.

Figura 67. Imagem BSE referente à secção polida da Figura 66.

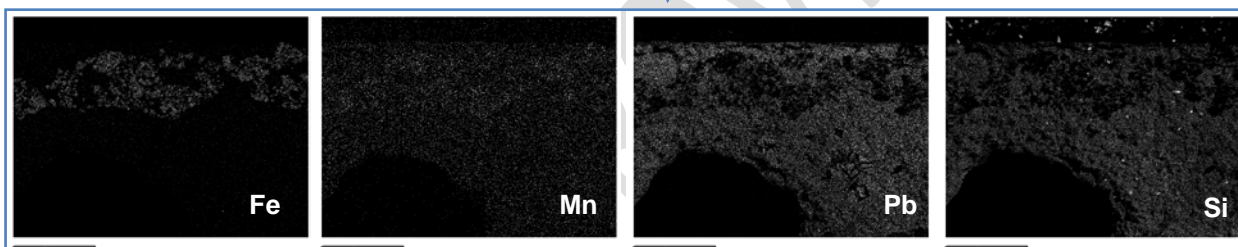


Figura 68. Mapa de raios X do contorno negro da amostra SCT26 (secção polida).

4. CONCLUSÕES

4.1. Síntese dos resultados

A azulejaria portuguesa do século XVII, produzida pela técnica da majólica, apresenta uma considerável riqueza cromática conseguida com um número reduzido de pigmentos que eram misturados para a obtenção de gamas de tons. A sua natureza química encontra-se resumida na *Tabela 3*.

O estudo morfológico revelou que alguns pigmentos se difundem em profundidade no vidro quando aplicados numa concentração correspondente às tonalidades correntes nos azulejos. É o caso do azul de cobalto, púrpura de manganês e do verde de cobre, cujos óxidos se dissolvem na matriz vítrea para conferir as cores finais ao vidro. Outras cores mantêm-se essencialmente à superfície do vidro, integrando-o. É o caso do amarelo, do laranja e dos contornos castanho-escuros com elevado teor de hematite, que permanecem à superfície do vidro e não se difundem nele. A hematite, que não é utilizada isoladamente como pigmento, é a responsável pela localização superficial do castanho-escuro,

uma vez que o outro componente desta cor, o óxido de manganês, difunde facilmente no vidro. Contudo, não se observa nenhuma separação dos dois compostos em profundidade talvez porque o manganês é usado em baixo teor. Com o verde-seco observa-se uma situação mista, uma vez que este é composto por uma mistura de um pigmento amarelo com óxido de cobalto e que, por isso, se separa nos seus componentes, ficando as partículas de pigmento amarelo à superfície, enquanto o azul se difunde em profundidade no vidro do azulejo.

Tabela 3. Composição química das cores analisadas

Cor	Composição química do pigmento	Observações
Azul	Óxido de cobalto (CoO)	Forte associação Co-Fe-Ni-As. Difunde-se no vidro.
Púrpura	Óxido de manganês (MnO ou MnO ₂)	Associação Mn-Ba. Difunde-se no vidro.
Verde esmeralda	Óxido de cobre (CuO)	Verde transparente. Difunde-se no vidro.
Amarelo	Óxido ternário Pb-Sb-Zn	Teores de zinco variáveis; estanho também detectado, mas em baixo teor. Não se difunde.
Laranja	Pigmento amarelo + Hematite (Fe ₂ O ₃)	Teores de zinco variáveis, nem sempre idênticos aos do pigmento amarelo
Verde seco	Pigmento amarelo + CoO	Verde-seco. Teores de zinco variáveis, nem sempre idênticos aos do pigmento amarelo. Os pigmentos separam-se mas só o azul se difunde.
Púrpura acastanhado	Óxido de manganês (MnO ou MnO ₂) + Hematite (Fe ₂ O ₃)	Teores variáveis de Fe relativamente ao Mn; associação Mn-Ba
Castanho escuro	Óxido de manganês (MnO ou MnO ₂) + Hematite (Fe ₂ O ₃)	Castanho muito escuro, quase negro, assumindo um brilho metálico quando o teor de ferro é muito elevado.

A diferente difusibilidade dos pigmentos permite separar as cores através de uma estratificação, não se tendo encontrado qualquer comprovação que substanciasse a hipótese de haver padrões multicolores que requeressem uma segunda cozedura do vidro para evitar a mistura das cores. A cor amarela ocorre com superfície mate ou brilhante, o que sugeriu a hipótese de, nalguns casos, ser dada uma *coperta*, tal como indicado por Piccolpasso para a majólica italiana. No entanto, na observação no SEM não foram identificados casos de um recobrimento adicional com vidro incolor. O amarelo, mesmo quando tem aspecto mate, integra o vidro no seu corpo, o que pode explicar o brilho observado.

A composição química do pigmento amarelo levantou algumas questões. O antimónio e o chumbo foram detectados em todos os amarelos, como esperado. Contudo, o zinco foi também identificado com picos geralmente muito intensos nos espectros de μ -EDXRF, revelando ser um componente importante do pigmento. A identificação do estanho foi mais difícil dada a sua presença no vidro e a sobreposição de picos com o potássio. No entanto foi possível identificar claramente no EDS a presença de estanho num amarelo. Na literatura da especialidade permanece alguma dúvida acerca da natureza (óxido de estanho ou de zinco) da *tutia alessandrina* mencionada nos tratados italianos do século XVI como uma

substância que se adicionava ao amarelo de Nápoles para o tornar *più carico di colore e più bello*⁴ [11]. Apesar da existência do estanho, o zinco parece ter um papel muito mais importante na composição dos amarelos estudados e os resultados sugerem que se utilizava intencionalmente na preparação do pigmento uma qualquer substância rica em zinco.

Como é sabido, o azul nos azulejos deve-se ao óxido de cobalto. A análise por μ -EDXRF revelou uma associação entre o Co e os elementos Fe, Ni e As em todos os azuis estudados o que sugere uma origem única, nomeadamente a extracção em Schneeberg na cadeia montanhosa alemã das Erzgebirge [24]. Em dois azuis de tom particularmente escuro foi detectado um teor muito elevado de níquel e identificadas formações dendríticas de cristais desse metal. No entanto, a sua composição química integra-se no conjunto estudado, e o teor de níquel pode ser atribuído, quer a um processo diferente de refinação (existiam múltiplos fornos, tanto na Saxónia, como na Holanda) quer ainda a uma qualidade diferente do pigmento, que era exportado em várias escolhas [46].

Os resultados obtidos não evidenciaram, no conjunto dos azulejos estudados, diferenças na composição química dos pigmentos que permitam uma distinção cronológica ou geográfica entre as várias amostras e mesmo o azul rico em níquel parece contemporâneo de outros com composições correntes.

4.2. Vias de investigação

O presente trabalho respondeu a algumas questões mas também suscitou interrogações e sugeriu outras vias de investigação que aqui se indicam.

O amarelo utilizado na azulejaria e na cerâmica portuguesa em geral é rotineiramente designado *Amarelo de Nápoles* (antimoniato de chumbo) ou *amarelo de antimónio* [47]. No entanto, pensa-se que esta noção advém de analogias com resultados obtidos noutros países, uma vez que não se conhecem estudos científicos acerca do amarelo utilizado na azulejaria portuguesa, à excepção da publicação de Figueiredo *et al.* [18]. Recentemente, foi identificada uma variante do amarelo de Nápoles, constituída por um óxido triplo Pb-Sb-Sn, que deu origem diversas publicações, incluindo sobre majólica [26, 27, 28, 42, 43]. Os espectros de Raman obtidos para o amarelo dos azulejos portugueses apresentam maior semelhança com os apresentados para este amarelo triplo do que com os de amarelo de Nápoles “puro”. No entanto, os resultados da análise semi-quantitativa por μ -EDXRF nas amostras em que o presente estudo se baseou indicaram sistematicamente um elevado teor de zinco na composição dos pigmentos amarelos. O esclarecimento desta questão necessitará um estudo analítico mais extenso que deverá responder às seguintes questões: quais as composições exactas dos pigmentos amarelos utilizados e respectiva correspondência com diferenças de tonalidade; os componentes secundários mais relevantes resultavam de uma formulação definida, ou eram integrados involuntariamente como impurezas; o pigmento era aplicado no vidro em suspensão simples ou misturado com uma frita semelhante ao vidro?

O azul dos azulejos portugueses ocorre numa diversidade de tonalidades, observando-se, além do “azul cobalto”, tons por exemplo mais acinzentados. A composição química de todos os pigmentos azuis analisados no âmbito deste estudo enquadra-se nos resultados identificados com a safra produzida a partir de minério extraído das minas de Schneeberg, na Alemanha [23, 38], incluindo dois casos de um

⁴ “mais cheio de cor e mais belo”

tom mais escuro e opaco, cuja análise revelou um teor inesperadamente elevado de níquel. Seria interessante um estudo que identificasse e sistematizasse os principais tons de azul encontrados na azulejaria portuguesa e os tentasse classificar cronologicamente, relacionar com as respectivas composições químicas e, eventualmente, com proveniências oficinais. Caso se identificassem azuis que não se enquadrassem no padrão de Schneeberg, seria interessante tentar um estudo de proveniências com eventual recurso à identificação e quantificação de alguns elementos-traço que pudessem relacionar os pigmentos com uma potencial proveniência asiática tornada possível pela Carreira da Índia.

O estudo da morfologia dos vidrados e da distribuição das cores suscitou diversas questões que poderiam ser esclarecidas através de um estudo comparativo de reproduções preparadas com formulações várias e cozidas a diversas temperaturas numa gama a definir. Pretender-se-ia responder a questões relativas à temperatura de cozedura dos vidrados e à influência das suas variações na qualidade do produto final, assim como a outras questões relacionadas com as consequências da granulometria dos pigmentos, da sua concentração e das eventuais adições na difusão durante a cozedura.

Estas são apenas algumas linhas de investigação suscitadas por este trabalho. O campo da azulejaria portuguesa é muito vasto e, além da importância que tem como património cultural e artístico nacional, torna-se especialmente interessante pelo reconhecimento do que ainda falta esclarecer.

5. BIBLIOGRAFIA

- [1] Trindade, Rui André Alves. *Revestimentos Cerâmicos Portugueses. Meados do Século XIV à Primeira Metade do Século XVI*. Lisboa : Edições Colibri, Faculdade de Ciências Sociais e Humanas da Universidade Nova de Lisboa, 2007.
- [2] Iñáñez, Javier García, et al. Chemical characterization of majolica from 14th–18th century production centers on the Iberian Peninsula: a preliminary neutron activation study. *Journal of Archaeological Science*. 2008, Vol. 35, 2, pp. 425-440.
- [3] SANTOS, Reynaldo dos. *O Azulejo em Portugal*. Lisboa : Editorial Sul Limitada, 1957.
- [4] Meco, José. *Azulejaria Portuguesa*. 3ª Edição. Lisboa : Bertrand, 1989.
- [5] Simões, João Miguel dos Santos. *Azulejaria em Portugal nos Séculos XV e XVI - Introdução Geral*. 2ª Edição. Lisboa : Fundação Calouste Gulbenkian, 1990.
- [6] Simões, João Miguel dos Santos. *Azulejaria em Portugal no Século XVII*. 2ª Edição. Lisboa : Fundação Calouste Gulbenkian, 1997.
- [7] Thornton, Dora. Maiolica Production in Renaissance Italy. *Pottery in the Making*. London : The Trustees of The British Museum, 1997.
- [8] Ray, Anthony. Renaissance Pottery in Seville. *The Burlington Magazine*. May de 1990, Vol. 132, 1046, pp. 343-344.
- [9] Padilla, R., et al. Microanalytical characterization of surface decoration in Majolica pottery. *Analytica Chimica Acta*. 2005, 535, pp. 201-211.
- [10] Piccolpasso, Cipriano. *The Tree Books of Potter's Art (Il Tre Libri Dell'Arte Del Vasaio) - A facsimile of the manuscript in the Victoria and Albert Museum*. [trad.] Alan Caiger-Smith. London : Scolar Press, 1980.

- [11] Dik, J., et al. Early production recipes for lead antimonate yellow in Italian art. *Archaeometry*. 2005, 47, 3, pp. 593-607.
- [12] Padeletti, G., et al. First-time observation of Mastro Giorgio masterpieces by means of non-destructive techniques. *Applied Physics A*. 2006, 83, pp. 475-483.
- [13] Viti, Cecilia, et al. Microtexture and microchemistry of glaze and pigments in Italian Renaissance pottery from Gubbio and Deruta. *Journal of Cultural Heritage*. 2003, 4, pp. 199–210.
- [14] Tite, M. S. The production technology of Italian maiolica: a reassessment. *Journal of Archaeological Science*. 2009, Vol. 36, 10, pp. 2065-2080 .
- [15] Figueiredo, M. O., Silva, T. P. e Veiga, J. P. A XANES study of the structural role of lead in glazes from decorated tiles, XVI to XVIII century manufacture. *Applied Physics A*. 2006, 83, pp. 209–211.
- [16] Veiga, J. P. e Figueiredo, M. O. A XANES study on the structural role of zinc in ancient tile glazes of Portuguese origin. *X-Ray Spectrometry*. 2008, 37, pp. 458–461.
- [17] Veiga, J. P. e Figueiredo, M. O. Calcium in ancient glazes and glasses: a XAFS study. *Applied Physics A*. 2008, 92, pp. 229–233.
- [18] Figueiredo, M. O., et al. Chemistry versus phase constitution of yellow ancient tile glazes: A non-destructive insight through XAS. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. 2005, 238, pp. 134–137.
- [19] Guilherme, A., Coroado, J. e Carvalho, M. L. Chemical and mineralogical characterization on glazes of ceramics from Coimbra (Portugal) from the sixteenth to nineteenth centuries. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 2009, 395, pp. 2051–2059.
- [20] Guilherme, A., et al. Micro energy dispersive X-ray fluorescence analysis of polychrome lead-glazed Portuguese faiences. *Spectrochimica Acta Part B*. 2010, 65, pp. 328–333.
- [21] Pérez-Arantegui, J., et al. Characterization of cobalt pigments found in traditional Valencian ceramics by means of laser ablation-inductively coupled plasma mass spectrometry and portable X-ray fluorescence spectrometry. *Talanta*. 2008, 74, pp. 1271–1280.
- [22] Roldán, Clodoaldo, Coll, Jaume e Ferrero, José. EDXRF analysis of blue pigments used in Valencian ceramics from the 14th century to modern times. *Journal of Cultural Heritage*. 2006, 7, pp. 134–138.
- [23] Zucchiatti, A., et al. The "Della Robbia" Blue: A Case Study for the Use of Cobalt Pigments in Ceramics During the Italian Renaissance. *Archaeometry*. 2006, 48, 1, pp. 131-152.
- [24] Gratuze, Bernard, et al. De L'Origin Du Cobalt: Du Verre à La Céramique. *Revue d'Archéométrie*. 1996, 20, pp. 77-94.
- [25] Sandalinas, Carmen e Ruiz-Moreno, Sergio. Lead-Tin-Antimony Yellow: Historical Manufacture, Molecular Characterization and Identification in Seventeenth-Century Italian Paintings. *Studies in Conservation*. 2004, Vol. 49, 1, pp. 41-52.
- [26] Sandalinas, C., et al. Experimental confirmation by Raman spectroscopy of a Pb-Sn-Sb triple oxide yellow pigment in sixteenth-century Italian pottery. *Journal of Raman Spectroscopy*. 2006, 37, pp. 1146-1153.
- [27] Seccaroni, Claudio. *Giallorino: Storia dei pigmenti gialli di natura sintetica*. Roma : De Luca Editori d'Arte, 2006.
- [28] Rosi, F., et al. Raman scattering features of lead pyroantimonate compounds: implication for the non-invasive identification of yellow pigments on ancient ceramics. Part II. In situ characterisation of Renaissance plates by portable micro-Raman and XRF studies. *Journal of Raman Spectroscopy*. 2010, In Press.

- [29] Wood, N., et al. A Technological Examination of ninth-tenth century AD Abbasid blue-and-white ware from Iraq, and its comparison with eighth century AD Chinese blue-and-white Sancai ware. *Archaeometry*. 2007, 49, 4, pp. 665-684.
- [30] Thornton, Dora. Maiolica Production in Renaissance Italy. *Pottery in the Making*. London : The Trustees of the British Museum, 1997.
- [31] Molera, Judit, Vendrell-Saz, Mario e Pérez-Arantegui, Josefina. Chemical and Textural Characterization of Tin Glazes in Islamic Ceramics from Eastern Spain. *Journal of Archaeological Science*. 2001, 28, pp. 331-340.
- [32] Rhodes, Daniel. *Clay and Glazes for the Potter*. 2nd Edition. London : A & C Black, 1973.
- [33] Barrera, J. e Velde, B. A study of French Medieval Glass Composition. *Archéologie Médiévale*. 1989, XIX, pp. 81-127.
- [34] Molera, Judit, et al. Evidence of Tin Oxide Recrystallization in Opacified Lead Glazes. *Journal of the American Ceramic Society*. 1999, 82, 10, pp. 2871-75.
- [35] Zucchiatti, A., et al. The "Della Robbia Blue": A case study for the use of cobalt pigments in ceramics during the Italian Renaissance. *Archaeometry*. 48, 2006, 1, pp. 131-152.
- [36] Ferreira, Alexandre Furtado, Silva, Alexandre José da e Castro, José Adilson de. Simulation of the Solidification of Pure Nickel Via the Phase-field Method. *Materials Research*. 2006, Vol. 9, 4, pp. 349-356.
- [37] Lin, C. C. High-pressure Raman spectroscopic study of Co- and Ni-olivines. *Physics and Chemistry of Minerals*. 2001, 28, pp. 249-257.
- [38] Gratuze, Bernard, et al. De l'origin du cobalt: du verre à la céramique. *Revue d'Archéométrie*. 1996, 20, pp. 77-94.
- [39] Padeletti, G., et al. Technological study of ancient ceramics produced in Casteldurante (central Italy) during Renaissance. *Applied Physics A*. 2004, 79, pp. 335-339.
- [40] Sakellariou, K., et al. Spectroscopic Investigation of Yellow Majolica Glazes. *Journal of Raman Spectroscopy*. 35, 2004, pp. 61-67.
- [41] Bultrini, G., et al. Characterisation and reproduction of yellow pigments used in central Italy for decorating ceramics during Renaissance. *Applied Physics A*. 83, 2006, pp. 557-565.
- [42] Rosi, F., et al. Raman scattering features of lead pyroantimonate compounds. Part I: XRD and Raman characterization of Pb₂Sb₂O₇ doped with tin and zinc. *Journal of Raman Spectroscopy*. 2009, 40, pp. 107-111.
- [43] Miao, J., Yang, B. e Mu, D. Identification and differentiation of opaque Chinese overglaze yellow enamels by Raman spectroscopy and supporting techniques. *Archaeometry*. 2010, 52, 1, pp. 146-155.
- [44] Amostras Seleccionadas de Minerais do Museu Geológico: Psilomelano. *e-Geo - Sistema Nacional de Informação Geocientífica*. [Online] LNEG: Laboratório Nacional de Energia e Geologia, I. P. [Citação: 17 de Junho de 2010.] http://e-geo.ineti.pt/bds/geobases/mineralogia/amostras_minerais.aspx?ID=59.
- [45] Cornel, R. M. e Schwertmann, Udo. *The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences, and uses*. 2nd Edition. Weinheim : Wiley-VCH, 2003.
- [46] Hammer, Peter. Das Sächsisches Blaufarbenwesen und der Handel mit Kobaltfarben - nach Unterlagen der Bücherei der Bergakademie Freiberg (Source material in the University Library of Freiberg (Saxony) on the blue cobalt colour and its trade). *Scripta Geologica Special Issue*. 2004, 4, pp. 108-117.
- [47] VV., AA. *Normas de Inventário: Cerâmica - Artes Plásticas e Artes Decorativas*. s.l. : IMC - Instituto dos Museus e da Conservação, 2007.

ANEXO I – AMOSTRAS ESTUDADAS

Tabela 4. Lista das amostras estudadas com indicação das cores identificadas em cada uma e análises realizadas.

Amostra	Cores	Análises realizadas		
		μ-EDXRF	μ-Raman	SEM-EDS
SCT02	Az, Am, La	x	x	
SCT03	Az, Am, La	x	x	
SCT05	Az, Am, La	x	x	x
SCT07	Az, La	x		
SCT08	Az, Am, La	x	x	
SCT10	Az, Am, Ve, Ca	x	x	x
SCT12	Az, Am, La, Ve	x		
SCT13	Az, Am, La, Ve	x	x	x
SCT14	Az, Am	x	x	x
SCT15	Az, Am	x		
SCT16	Az, Am	x		
SCT17	Az, Am	x	x	
SCT18	Az, Am	x		
SCT19	Az, Am	x		
SCT20	Az, Am	x	x	x
SCT21	Az, Am, La, Ve	x		
SCT23	Az, Am, La	x		
SCT25	Az, Am, La	x	x	
SCT26	Az, Am, Ve, Ca	x	x	x
SCT27	Az, Am, Pu	x	x	x
SCT29	Az, Am, Ve, Ca	x		
SCT31	Az, Ca	x	x	
SCT32	Az, Am	x		
SCT34	Az, Am, Ve, Ca	x		
SCT35	Am, Ve, Ca	x		
SCT36	Am, Ca	x		
SCT37	Az, Am, La, Ve	x		
SCT38	Az, Am, La	x		
SCT39	Az, Am, La	x		

Legenda: Az azul; Am amarelo; La laranja; Ve verde; Pu púrpura; Ca púrpura-acastanhado

ANEXO II – COMPOSIÇÃO DO VIDRADO DE REFERÊNCIA

Tabela 5. Composição (% m/m) do padrão CMOG C (*Corning Museum of Glass*)

Padrão CMOG C	
Na ₂ O	1.07
MgO	2.76
Al ₂ O ₃	0.87
SiO ₂	36.15
P ₂ O ₅	0.14
K ₂ O	2.84
CaO	5.07
TiO ₂	0.79
Fe ₂ O ₃	0.34
CoO	0.18
CuO	1.13
ZnO	0.05
SrO	0.29
SnO ₂	0.19
Sb ₂ O ₅	0.03
BaO	11.40
PbO	36.70

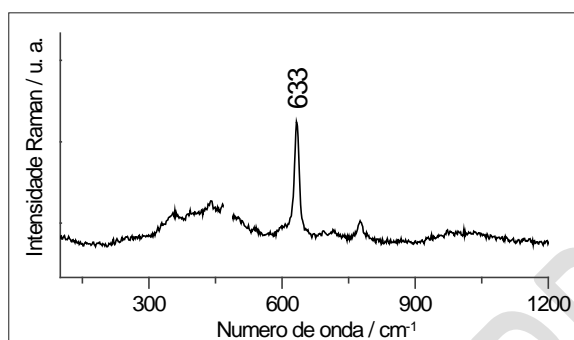
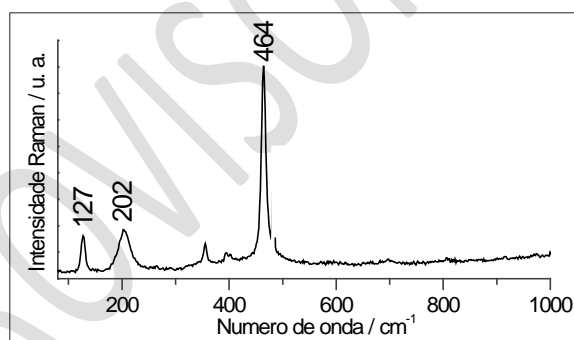
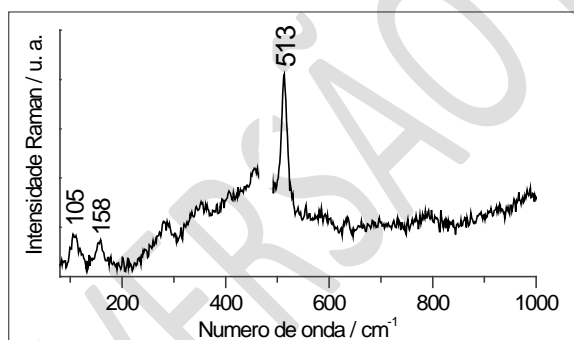
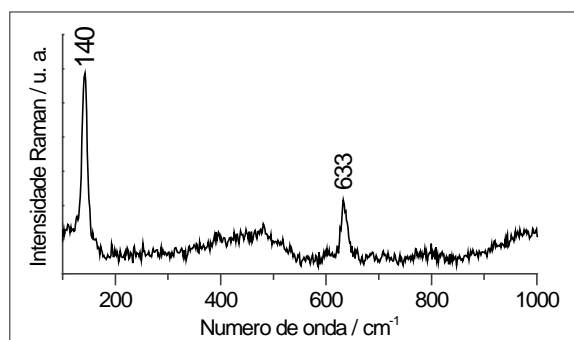
Tabela 6. Composição (% m/m) do vidrado de referência.

Vidrado de referência	
Na ₂ O	3.22
Al ₂ O ₃	2.58
SiO ₂	40.8
K ₂ O	2.67
CaO	2.37
Fe ₂ O ₃	0.02
SnO ₂	4.02
PbO	44.3

III.1. Vidrado branco

Inclusões minerais identificadas por μ -Raman

A análise por μ -Raman permitiu identificar a cassiterite, com um pico bem pronunciado a 633 cm^{-1} (Figura 69). A Figura 70 exemplifica um espectro de quartzo, com um pico muito forte a 464 cm^{-1} e picos médios a 127 e 202 cm^{-1} . A Figura 71 ilustra um espectro de um feldspato potássico, identificado na amostra SCT14, com um pico intenso a 513 cm^{-1} e picos fracos a 105 e 158 cm^{-1} . Não é possível, no entanto, identificar inequivocamente o feldspato em causa. A anatase (TiO_2) foi identificada na amostra SCT03, apresentando um pico muito intenso a 140 cm^{-1} (Figura 72).

**Figura 69.** Espectro de Raman da cassiterite (amostra SCT20).**Figura 70.** Espectro de quartzo identificado na amostra SCT20.**Figura 71.** Espectro de feldspato potássico (amostra SCT14).**Figura 72.** Espectro da anatase (amostra SCT03).

III.2. Azul

Análise dos azuis por μ -EDXRF

A Tabela 7 contém os valores da intensidade dos picos calculada para o pigmento azul.

Tabela 7. Valores das intensidades dos picos correspondentes ao pigmento azul, após subtração do espectro do vidro branco

	Si K α	K K α	Ca K α	Ti K α	Mn K α	Fe K α	Co K α	Ni K α	Cu K α	Zn K α	As K α	Pb L α
SCT02	194	0	0	2367	632	208816	211682	220536	2906	0	69740	0
SCT03	63	0	0	1410	661	207322	260925	116809	1512	0	91387	0
SCT05	0	1439	1703	8	1835	121385	159324	85114	0	14611	73594	0
SCT07	0	0	0	0	575	64504	73285	43873	1742	0	81207	4976
SCT08	0	5709	0	0	2773	135908	99807	45072	0	0	116262	0
SCT12	0	0	0	3813	1413	395610	336073	284772	2579	0	160671	0
SCT13	0	0	4124	2940	1441	132807	185466	55882	0	37133	111252	0
SCT14	26	0	0	0	840	150846	58547	15025	0	2631	140099	0
SCT15	0	0	0	0	754	197102	153040	85674	2927	71191	83596	0
SCT16	0	0	0	2537	861	159794	58700	15773	0	9498	169036	0
SCT17	2330	0	0	94	810	95457	50073	52128	0	752	112398	33076
SCT18	0	0	0	848	1338	131004	96448	100431	1064	2397	129427	0
SCT20	0	0	0	0	130	20503	34251	120709	726	0	29129	0
SCT21	0	0	0	0	572	117922	162600	121667	599	0	102773	0
SCT23	0	2029	0	0	1338	164518	130832	47980	0	0	62524	0
SCT25	0	0	515	500	1012	172109	91452	8360	3318	0	66684	0
SCT29	271	4994	453	1368	3720	602887	147308	42425	6404	0	192256	0
SCT37	0	0	3707	0	919	93285	130930	66852	170	86362	44506	0
SCT38	0	0	0	1043	475	103962	71656	30160	3056	14107	46969	5412
SCT39	1383	0	0	1798	1089	174440	124174	51502	0	23131	155719	0

Análise por SEM-EDS e μ -Raman do azul da amostra SCT20

A análise por μ -Raman permitiu identificar uma olivina de níquel (Ni_2SiO_4) na amostra SCT20 (Figura 73). Não foi possível obter espectros Raman dos outros azuis, pelo facto de o cobalto se encontrar dissolvido na rede vítrea do vidro.

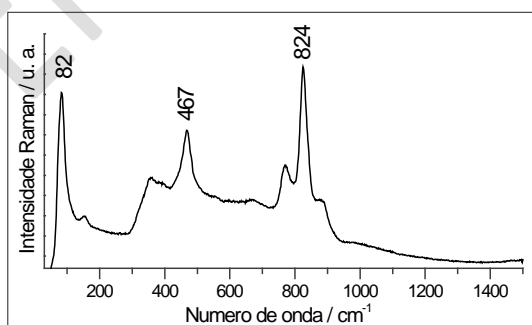


Figura 73. Espectro de μ -Raman de uma olivina de níquel identificada no azul da amostra SCT20.

A observação de uma secção polida da amostra SCT20 por SEM-EDS permitiu analisar com mais pormenor o pigmento azul. No mapa de raios X da *Figura 74* é visível como o Co e o Ni permanecem mais concentrados na zona superior, correspondente à camada de pigmento, enquanto que o Pb e o As estão distribuídos por toda a espessura do vidro.

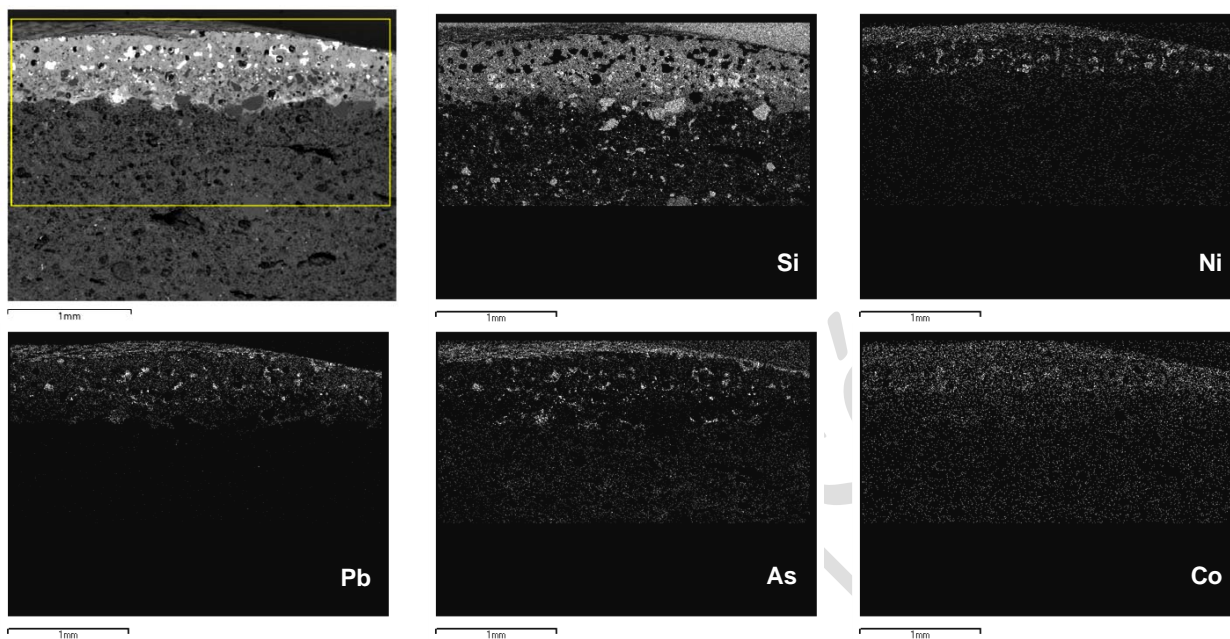


Figura 74. Mapa de raios X (SEM-EDS) de uma secção polida da amostra SCT20 – zona de pigmento azul.

III.3. Amarelo e Laranja

Espectros de referência para a análise do amarelo por μ -Raman

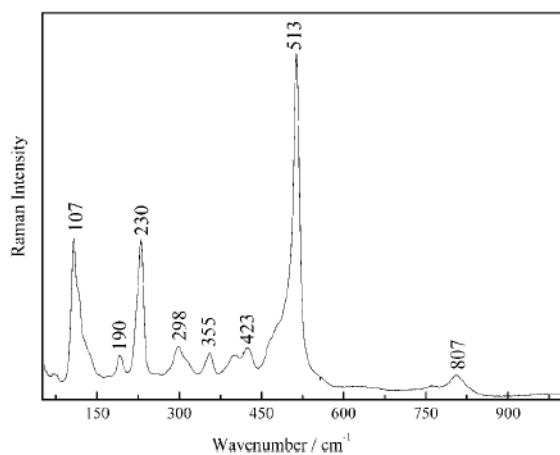


Figura 75. Espectro de μ -Raman de antimoniato de chumbo [42].

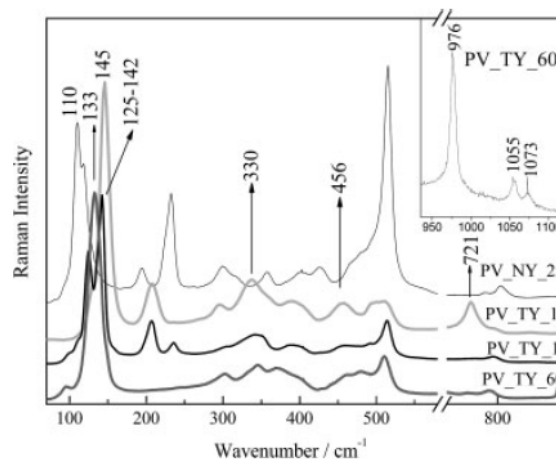


Figura 76. Comparação entre espectros de μ -Raman adquiridos em antimoniato de chumbo em composição binária (PV_NY_25) e em composição ternária com Sn (PV_TY_1 e PV_TY_60) e com Zn (PV_TY_11) [42].

Análise dos amarelos por μ -EDXRF

Tabela 8. Valores das intensidades dos picos correspondentes às cores amarela e laranja

	Al Ka	Si Ka	Cl Ka	K Ka	Fe Ka	Co Ka	Ni Ka	Cu Ka	Zn Ka	Sn La	Sb La	Pb La
SCT03_Am	508	858	722	1755	7132	94	685	1163	174368	684	2917	332634
SCT03_La	591	964	716	1818	73410	1254	926	952	9514	543	4707	352466
SCT05_Am	886	3584	1122	8700	20484	225	387	490	144445	40	3275	326284
SCT05_La	799	3221	1246	7374	73010	447	389	622	36497	362	5605	325702
SCT07_La	697	2960	1099	4883	87373	1335	2463	674	593	1159	3740	323290
SCT08_La	734	2779	1098	3900	57210	756	462	1377	127678	86	3298	326783
SCT10_Am	669	4334	1130	5635	11113	98	592	2496	45718	927	3429	313734
SCT11_Am	807	2425	1357	1710	22578	248	303	2218	53500	2985	0	363073
SCT12_Am	716	3458	1123	4614	7560	246	1684	1097	67528	1929	4881	335180
SCT12_La	846	3302	908	6979	216636	15072	7022	906	36916	65	4443	286732
SCT13_Am	673	2809	1390	3299	7981	0	1083	524	60079	1368	7749	357714
SCT13_La	784	2844	1275	4332	42284	580	1124	674	73766	1331	6457	343898
SCT14_Am	616	3174	636	9122	51731	978	753	378	17938	1519	6502	249540
SCT15_Am	677	3235	1124	5350	7160	529	2069	766	70067	475	7178	348843
SCT16_Am	646	2932	769	9263	89218	1151	1293	377	18784	2428	11263	271479
SCT17_Am	724	3597	800	7782	89468	3443	6291	723	28433	1287	8500	310215
SCT18_Am	594	2556	963	5962	50241	302	1064	595	34493	1170	8564	292754
SCT20_Am	756	3262	1169	5362	14199	722	2933	797	51235	815	4445	323268
SCT21_Am	593	2430	1232	1863	9423	149	506	1841	112648	806	3584	282799
SCT21_La	512	2678	936	2788	91438	1280	1144	1465	16103	865	2849	272333
SCT23_Am	576	2433	777	4550	5861	1051	1878	620	34695	0	10881	252962
SCT23_La	585	2474	805	7278	84472	2671	1777	727	27307	489	5675	222621
SCT25_Am	755	3522	1408	3878	5046	122	672	2984	131532	432	3696	369169
SCT25_La	748	3928	1183	4712	58423	399	393	3065	39339	0	1930	366758
SCT26_Am	736	3640	1213	4521	7907	0	516	4790	43468	1874	1507	332452
SCT29_Am	724	3795	1164	7556	22921	0	576	2336	45757	1610	4401	337180
SCT32_Am	695	3600	1247	7584	8241	371	3132	884	43955	1843	1920	313640
SCT37_Am	476	2790	740	4998	8114	264	1087	474	44045	1572	4686	243301
SCT37_La	408	813	463	4282	36941	378	783	439	22906	1460	4130	247557
SCT38_Am	596	3758	862	8009	18246	750	1587	1251	37174	3615	2962	302418
SCT38_La	686	4039	719	11023	111481	1126	854	940	6330	5211	1513	262337
SCT39_Am	616	2784	1118	7242	44715	1835	2704	627	42155	2150	8239	301077
SCT39_La	574	3097	840	12266	130415	2374	1053	482	7910	599	6319	235877