

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

Estudo da Camada Pictórica na Azulejaria Portuguesa do Século XVII

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

Monte de Caparica
2010

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, quero 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 e interesse demonstrados.

Ao Dr. Alexandre Nobre Pais, co-orientador desta tese, 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, Dra. Maria Antónia Pinto de Matos, agradeço a cedência das amostras que tornaram possível a realização deste estudo. Também à Dra. Lurdes Esteves, agradeço toda a colaboração relativa às receitas dos pigmentos.

Agradeço ainda às pessoas no LNEC que de alguma forma contribuíram para este trabalho: à Dra. Dória Rodrigues Costa e ao Dr. 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.

Um grande obrigado à Ana Maria, imprescindível na hora de tratar de documentação, em especial por toda a ajuda relativa à viagem a Londres.

Aos amigos cujo apoio e partilha de conhecimentos vieram contribuir para este estudo – Marijke Niessen, Andreia Machado, João Barreto, Joana Delgado, Vanessa Otero e especialmente ao Henrique Oliveira – agradeço toda a disponibilidade e amizade demonstrada.

Para terminar, um agradecimento muito especial aos meus pais, irmão e avós pelo apoio incondicional que me permitiu realizar este Mestrado.

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 vidrado 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 vidrado e conferem-lhe cores opacas. O azul, o verde-cobre e o púrpura difundem no vidrado 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 vidrado.

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]

ABSTRACT

A set of 17th century historic ceramic glazed tiles (*azulejos*) of Portuguese manufacture was studied. The aim of the study was the chemical and morphological characterization of the glaze, with special emphasis on the colours.

A multi-analytical approach was used including energy dispersive X-ray fluorescence (μ -EDXRF), Raman microscopy, scanning electron microscopy with X-ray microanalysis (SEM-EDS), and observation techniques such as SEM and optical microscopy.

17th century Portuguese *azulejos* show a relatively rich palette, including blue, yellow, orange, green, purple-brown tones and a very dark brown used for contours. These colours were applied on a white lead-tin glaze characteristic of the majolica technique. It was confirmed that the blue is obtained from cobalt oxide, purple from manganese oxide and the emerald-green from copper oxide. Results suggest that the yellow pigment is a modified Naples Yellow (lead antimoniate), possibly a Pb-Sb-Zn triple oxide. The other colours were obtained from combinations: orange and olive-green result from adding hematite and cobalt oxide to the yellow pigment, respectively; and the purple-brown tones result from mixing manganese oxide and hematite in different proportions.

Different morphologies of the colours were observed: yellow, orange and dark-brown remain at the surface of the glaze and result in opaque colours. Blue, emerald-green and purple diffuse in the glaze and result in transparent colours. Olive-green shows a separation of its components, whereby the yellow pigment particles remain at the surface of the glaze and the cobalt oxide diffuses in it.

ÍNDICE

1. Introdução	Error! Bookmark not defined.
1.1. Azulejaria Portuguesa do Século XVII	Error! Bookmark not defined.
1.2. Fontes sobre a majólica europeia dos séculos XVI e XVII	Error! Bookmark not defined.
2. Procedimento Experimental	Error! Bookmark not defined.
2.1. Amostras estudadas	Error! Bookmark not defined.
2.2. Técnicas de observação e análise	Error! Bookmark not defined.
3. Resultados e Discussão	Error! Bookmark not defined.
3.1. Pigmentos e cores	Error! Bookmark not defined.
3.2. Vidrado branco	Error! Bookmark not defined.
3.3. Cores simples	Error! Bookmark not defined.
3.3.1. Azul	Error! Bookmark not defined.
3.3.2. Púrpura	Error! Bookmark not defined.
3.3.3. Verde-esmeralda	Error! Bookmark not defined.
3.3.4. Amarelo	Error! Bookmark not defined.
3.4. Cores de mistura	Error! Bookmark not defined.
3.4.1. Laranja	Error! Bookmark not defined.
3.4.2. Verde-seco	Error! Bookmark not defined.

3.4.3. Púrpura-acastanhado	Error! Bookmark not defined.
4. Conclusões	Error! Bookmark not defined.
4.1. Síntese dos resultados	Error! Bookmark not defined.
4.2. Vias de investigação.....	Error! Bookmark not defined.
5. Bibliografia	Error! Bookmark not defined.
Anexo I – Amostras estudadas.....	Error! Bookmark not defined.
Anexo II – Composição do vidro de referência	Error! Bookmark not defined.
Anexo III – Tabelas e espectros complementares	Error! Bookmark not defined.

ÍNDICE DE FIGURAS

2.1. Amostras estudadas neste trabalho	12
3.1. Imagens em BSE com diferentes ampliações de secções polidas das amostras SCT05 (a), SCT10 (b) e SCT13 (c), respectivamente	13
3.2. Imagem BSE de uma bolha de gás no vidro da amostra SCT20, onde se observa SnO ₂ (partículas brancas)	15
3.3. Espectro EDS correspondente à análise dos cristais brancos da <i>Figura 3.2.</i>	15
3.4. Imagem BSE de uma área ampliada do vidro da amostra SCT26, onde se observam cristais de SnO ₂ (partículas brancas)	15
3.5. Espectro EDS correspondente à análise dos cristais brancos da <i>Figura 3.4.</i>	15
3.6. Pormenor da amostra SCT23, onde o azul difundiu horizontalmente, alastrando em torno dos motivos decorativos	16
3.7. Pormenor da amostra SCT14, ilustrando a transparência da cor azul. Este surge mais escuro nos locais onde as pinceladas se sobrepõem	16
3.8. Pormenor da amostra SCT20, onde se observa um azul escuro e opaco	16
3.9. Secção polida da amostra SCT06 (área azul)	16
3.10. Secção polida da amostra SCT24 (azul e amarelo)	16
3.11. Secção polida da amostra SCT20 (área azul)	16
3.12. Superfície da amostra SCT24: limite entre a cor azul e o vidro branco	17
3.13. Superfície do azul da amostra SCT20	17
3.14. Cristais observados na superfície do azul da amostra SCT20	17
3.15. 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	18
3.16. Dendrites na superfície do pigmento azul da amostra SCT32 (imagem obtida por microscopia óptica em campo claro)	18

3.17. Dendrite de níquel	18
3.18. Pormenor do contorno púrpura da amostra SCT27	19
3.19. Imagem BSE do contorno púrpura da amostra SCT27 e respectivo mapa de raios X referente ao manganês	19
3.20. Espectro de EDS correspondente à área representada na <i>Figura 3.19</i> (cor púrpura da amostra SCT27)	19
3.21. Superfície do verde transparente observada no MO e respectiva zona de observação (SCT10)	20
3.22. Pormenor da amostra SCT29 onde se observa a difusão da decoração a verde	20
3.23. Sobreposição de espectros de μ -EDXRF do pigmento verde e do vidrado branco da amostra SCT26	20
3.24. Espectro de Raman de óxido de cobre identificado na amostra SCT10	20
3.25. Pormenor da amostra SCT18, mostrando o amarelo sobre o azul	21
3.26. Pormenor da amostra SCT05, onde se observam dois tons de amarelo obtidos com diferentes teores do mesmo pigmento	21
3.27. Secção polida da amostra SCT10, onde se reconhece o pigmento amarelo à superfície do vidrado	22
3.28. Superfície do pigmento amarelo da amostra SCT20	22
3.29. Cristais hexagonais no pigmento amarelo da amostra SCT05	22
3.30. Secção polida da amostra SCT27 – a zona branca à superfície do vidrado corresponde ao pigmento amarelo	22
3.31. Secção polida da amostra SCT10 observada no SEM (a) e na lupa binocular (b). Em ambas se observa o pigmento amarelo à superfície	22
3.32. Secção polida da SCT05, mostrando o pigmento amarelo claro	22
3.33. Secção polida da amostra SCT05 onde se vêem partículas de pigmento amarelo claro que afundaram no vidrado (a); pormenor que mostra uma aglomeração dessas partículas do pigmento amarelo (b)	22
3.34. Espectro EDS de uma partícula de pigmento amarelo claro da amostra SCT05 e respectiva localização ...	23
3.35. Espectro EDS de uma partícula de pigmento amarelo da amostra SCT27 e respectiva localização	23
3.36. Espectro EDS de uma partícula de pigmento amarelo da amostra SCT13 e respectiva localização	23
3.37. Espectro de Raman do pigmento amarelo da amostra SCT17	24
3.38. Espectro de Raman do pigmento amarelo da amostra SCT27	
3.39. Secção polida da amostra SCT24, onde se reconhece o pigmento laranja à superfície do vidrado	25
3.40. Superfície do pigmento laranja da amostra SCT05	25
3.41. Pormenor da amostra SCT24, onde é visível o laranja e o amarelo sobre o azul	25
3.42. 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	26
3.43. Sobreposição dos espectros de μ -EDXRF do amarelo e do laranja da amostra SCT13. Note-se a diferença no pico do ferro	26
3.44. Razão das intensidades dos picos Zn K α e Sb L α nos amarelos e laranjas, analisados por μ -EDXRF	26
3.45. Razão das intensidades dos picos Sn L α e Sb L α nos amarelos e laranjas, analisados por μ -EDXRF	26

3.46. 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	26
3.47. Espectros de μ -Raman obtidos no amarelo e no laranja da amostra SCT05, revelando uma estrutura semelhante	26
3.48. Superfície do verde opaco observada no MO e respectiva zona de observação (SCT13)	27
3.49. Secção polida da amostra SCT13, correspondente à cor verde opaca. Aqui observa-se uma mancha azul sob partículas de pigmento amarelado	27
3.50. Sobreposição dos espectros de μ -EDXRF do verde e do amarelo da amostra SCT12	27
3.51. Sobreposição dos espectros de μ -EDXRF do verde e do amarelo da amostra SCT21	27
3.52. Espectros de μ -Raman adquiridos no amarelo e no verde da amostra SCT13	28
3.53. Pormenor do contorno castanho-escuro e área de cor púrpura-acastanhada da amostra SCT36	28
3.54. Pormenor do limite do contorno castanho-escuro da amostra SCT19, onde não existe difusão horizontal da cor	28
3.55. Espectros de μ -EDXRF das amostras SCT26 e SCT10	29
3.56. Superfície do contorno e área púrpura-acastanhada da amostra SCT26. O contorno tem brilho metálico	29
3.57. Secção polida da amostra SCT26 onde se observa a sobreposição do contorno negro relativamente ao pigmento amarelo	29
3.58. Espectro de hematite identificada no contorno negro na amostra SCT26	30
3.59. Superfície do contorno da amostra SCT31	30
3.60. Cristais hexagonais no contorno negro da amostra SCT26	30
3.61. Secção polida da amostra SCT26 – contorno negro sobre área de cor verde-cobre	30
3.62. Imagem BSE referente à secção polida da <i>Figura 3.61</i>	30
6.63. Mapa de raios X do contorno negro da amostra SCT26 (secção polida)	30

ÍNDICE DE TABELAS

3.1. Composição química dos vidrados brancos (% m/m) calculada por μ -EDXRF	15
3.2. Composição química dos contornos e áreas de cor púrpura-acastanhada, determinada por μ -EDXRF	29
4.1. Composição química das cores analisadas	31