

IDENTIFICAÇÃO DOS PIGMENTOS E DAS QUANTIDADE DE CALCINAÇÕES NA PRODUÇÃO DOS VIDRADOS DE AZULEJOS IMPORTADOS DOS SÉCULOS XVII E XVIII EM PERNAMBUCO, BRASIL

Eudes de Arimatéa¹, Maurílio A. de Moraes², Pablo B. de B. Goes^{2*} e Paulo M. S. Maior²

¹ Departamento de Engenharia Civil da Escola Politécnica da Universidade de Pernambuco.,
Universidade de Pernambuco, Recife, PE, Brasil

² Departamento de Arqueologia, Universidade Federal de Pernambuco, PE, Brasil

Palavras-chave: Azulejos Históricos, Vidrado, Composição Química, Mineralogia.

Resumo. A fim de entender quais os materiais e processos foram empregados na fabricação dos vidrados de azulejos portugueses dos séculos XVII e XVIII em Pernambuco este estudo caracterizou química e mineralógica 11 fragmentos, onde se verificou a manutenção dos mesmos minerais, mas com variação nas quantidades. Por meio de ensaios de fluorescência de raios X e difração de raios X identificou-se que os pigmentos empregados na coloração dos vidrados foram o antimônio, (Sb), responsável pela cor amarela, o manganês, (Mn), pela coloração marrom avermelhado, e o azul que utilizou cobalto, (Co). E para a base vítrea (frita), a base de sílica, chumbo, potássio e estanho, se aplicaram as demais cores. Através da microscopia ótica registrou-se uma interface bem definida entre a chacota e o vidrado nos dois séculos. Entretanto, identificou-se nas amostras duas situações; uma com camadas minerais bem definidas e outra com percolação entre as elas. Para identificar a causa desses dois padrões de vidrados e da interação com a chacota realizaram-se reproduções a partir das informações obtidas nos fragmentos históricos. O objetivo foi identificar quais a consistência, a temperatura e quantidade de queimas na fabricação dos vidrados geram as duas situações identificadas nos fragmentos históricos. Assim, identificou-se que os minerais do vidrado percolaram quando se realiza apenas uma queima. Por outro lado, quando as camadas e as queimas são realizadas em duas etapas não há percolação mineral.

Endereços de e-mail: eudes.rocha@upe.br, maurilio.moraes@ufpe.br, pablo.goes@ufpe.br*,
paulo.maior@ufpe.br.

IDENTIFICATION OF PIGMENTS AND QUANTITY CALCINATIONS IN THE PRODUCTION OF TILE GLAZES FOR IMPORTED FROM 17TH AND 18TH CENTURY IN PERNAMBUCO, BRAZIL

Keywords: Historic tiles, Glazed, Chemical composition, Mineralogy.

Abstract. To understand which materials and processes were employed in the production of Portuguese tile glazes from the 17th and 18th centuries in Pernambuco, this study chemically and mineralogically characterized 11 fragments, where it was found that the same minerals were present, but with variations in quantities. Using X-ray fluorescence and X-ray diffraction tests, it was identified that the pigments used for coloring the glazes were antimony (Sb), responsible for the yellow color, manganese (Mn), for the reddish-brown coloration, and cobalt (Co) for the blue color. The vitreous base, consisting of silica, lead, potassium, and tin, other colors were applied. Optical microscopy revealed a well-defined interface between the clay body and the glaze in both centuries. However, two situations were identified in the samples: one with well-defined mineral layers and another with percolation between them. To identify the cause of these two glaze patterns and their interaction with the clay body, reproductions were made based on the information obtained from the historical fragments. The objective was to determine which consistency, temperature, and number of firings in glaze production led to the two situations identified in the historical fragments. It was thus determined that the minerals in the glaze percolated when only one firing was performed. On the other hand, when the layers and firings are done in two stages, there is no mineral percolation.

1 INTRODUÇÃO

O azulejo é um material construtivo com a função de revestir e de decorar composto basicamente por uma base cerâmica, identificada como chacota, e uma parte fina, que recobre as faces da chacota, comumente conhecida por vidrado ou esmalte. É conhecido o fato do vidrado, por sua impermeabilidade, incrementar a durabilidade dos azulejos em função, segundo Costa [6], de sua alta resistência às variações de temperatura e de umidade além de funcionar como barreira aos ataques químicos.

Em termos gerais e de acordo com Petrucci [12], a camada do vidrado é geralmente composta por chumbo, estanho e diversos óxidos que lhe conferem as pigmentações. Em relação aos históricos, em pesquisas de caracterização química e morfológica de azulejos hispanomouriscos do Museu de Lisboa – Teatro Romano, [8], identificaram-se que seus vidrados são plúmbicos, sendo que os de cor branca e azul apresentam teores de SnO₂ entre 4 e 11%, enquanto os demais, com outras cores, teriam composições de SnO₂ inferiores a 2%. Em estudo semelhante [3], estudou os azulejos de Valência e Sevilha, na Espanha, e identificou pigmentos de cobalto e manganês.

Muitas das patologias associadas a degradação de peças azulejares é proveniente de patologias nas camadas vítreas. É o caso, por exemplo, do relatório sobre a degradação dos azulejos de fachada de Lisboa, [7], que alerta sobre a fragilidade do vidrado que ocorre principalmente pela aderência insuficiente entre a camada esmaltada e o corpo cerâmico. Esta insuficiente aderência pode ser interpretada como um conjunto de situações de origem e natureza diversas que podem ser ativadas em momentos diferentes, através de um único fator ou por diferentes agentes de degradação, trazendo como consequência da deterioração e deslocamento do vidrado.

Um fator de grande importância é a aderência entre as chacotas e os esmaltes através de diferentes tipos de queima (tempo, temperatura e número de queimas). A difusão do vidrado na chacota é afetada pela cozedura do material, e durante esse processo ocorre a migração dos elementos químicos entre o vidrado e a chacota [9] resultando em interfaces diferentes de acordo com processo de queima empregado.

Cabe destacar também o trabalho de Costa et al. [5], ao apontar que a composição química, mineralógica, a espessura das camadas do vidrado e da chacota, a cristalização dos sais, o processo de fabricação artesanal dos azulejos históricos bem como sua interação com as bases de assentamento são as principais variáveis para análise da relação de durabilidade e desempenho dos revestimentos azulejares.

Neste sentido, considerando a diversidade de pigmentos e suas respectivas composições, a identificação das características físico-químicas e mineralógicas dos azulejos históricos portugueses é o passo inicial para compreender os mecanismos de degradação e criar estratégias de manutenção e preservação.

Assim, o presente artigo estuda os vidrados de azulejos portugueses referentes a três fases estéticas. A primeira da segunda metade do século XVII, pertencentes à Igreja de Nossa Senhora do Pilar, a segunda associados a primeira metade do século XVIII, da Igreja de Santo Antônio e a terceira associadas a segunda metade do século XVIII, da Igreja de Santa Tereza. A partir de 11 fragmentos coletados dessas três fases foram identificadas e analisadas química e mineralogicamente as quatro colorações dos vidrados: branco, azul, amarelo e marrom avermelhado. Já a segunda etapa do estudo buscou entender o processo de queima empregado na produção dos azulejos históricos. Para tal foi feita a reprodução do vidrado com base nos elementos químicos e minerais encontrados na fluorescência de raios X (FRX) e difração de raios X (DRX). Empregaram-se diversos tipos de queimas na produção dos vidrados e, por fim, compararam-se as camadas das reproduções com os perfis dos vidrados históricos.

2 IDENTIFICAÇÃO DOS MINERAIS (DRX), DOS ELEMENTOS QUÍMICOS (FRX) E DO VIDRADO

2.1 Amostras analisadas

Foram coletados 11 fragmentos de azulejos históricos portugueses:

- 3 fragmentos da Capela Nossa Senhora do Pilar em Recife-PE, (2^a metade do século XVII);
- 6 fragmentos do Convento de Santo Antônio em Igarassu-PE, (1^a metade do século XVIII); e
- 2 fragmentos da Igreja e Convento de Santa Tereza em Olinda-PE, (2^a metade do século XVIII).

As Figuras 1 a 3 apresentam os fragmentos analisados separados de acordo com a edificação de origem e a fase histórica.



Figura 1: Fragmentos de azulejos portugueses do final da 2^a metade do século XVII, composta pelas cores branca, azul e amarela, obtidos na Capela Nossa Senhora do Pilar em Recife, PE



Figura 2: Fragmento de azulejos portugueses da 1^a metade do século XVIII, composta pelas cores branca, azul, amarelo e marrom avermelhado, Convento de santo Antônio em Igarassu, PE



Figura 3: Fragmento de azulejos portugueses da 2^a metade do século XVIII, composta pelas cores branca e azul, obtidas do Convento de Santa Tereza em Olinda, PE

2.2 Técnicas utilizadas na análise dos vidrados

As análises dos vidrados dos fragmentos coletados utilizaram as técnicas de fluorescência de raios X, para determinar as quantidades de elementos químicos, de difração de raios X, para se identificar os minerais, e de microscopia óptica digital, para registrar as imagens da interação do vidrado com a chacota.

2.2.1 Fluorescência de raio X

As fluorescências de raios X das amostras foram analisadas em pó por dispersão de energia (FRX-DE) com o equipamento x-met 5100 da Oxford Instruments. O método para quantificar os elementos na amostra foi o soil_le_fp e que emprega o princípio de parâmetros fundamentais para quantificar a concentração dos elementos. O tempo de leitura de cada medida foi de 60 segundos e o número de medidas por amostra foi de 3 para cada uma.

2.2.2 Difração de raio X

Para a realização do DRX, inicialmente, foram selecionados fragmentos dos azulejos com vidrados nas seis cores descritas a seguir: azul claro, azul escuro, amarelo claro, amarelo escuro, marrom avermelhado e branco. Em seguida, com o auxílio de uma serra metalográfica foram separados a chacota e o vidrado. Após a separação a peça foi lixada em uma politriz até chegar na camada do vidrado e, por fim, com o auxílio de uma pinça e um estilete foi feita a separação das tonalidades do vidrado em claro e escuro.

De cada uma das amostras selecionadas foi coletada o pó do vidrado do azulejo e, posteriormente, pulverizados para atingir a dimensões adequadas para a análise de DRX, ($< 75\mu\text{m}$). As análises de difração de raios X foram realizadas pelo método do pó no equipamento Bruker D2 PHASER, operando com voltagem de 30 kV e corrente de 10 mA ($P = 300\text{ W}$), radiação $\text{Cu-K}\alpha = 1,54060\text{ \AA}$ e utilizando o detector Bruker-AXS-Lynxeye. A faixa de varredura (2θ) foi de 4 a 80° , com passo do goniômetro de $0,02019^\circ$, tempo de contagem por passo de 1,0 s e fenda primária com abertura de 0,2 mm. Foi utilizado um anteparo de 1 mm e rotação constante da amostra de 10 rpm. Os difratogramas foram indexados usando o programa HighScore Plus e banco de dados COD (REV 2021 466505).

2.3 Resultados e discussão dos resultados das análises de DRX e FRX do vidrado

2.3.1 Identificação dos elementos químicos por fluorescência por raio X

As Tabelas de 1 a 4 apresentam os percentuais mínimos e máximos dos elementos químicos encontrados nos vidrados dos fragmentos históricos separados por cores, com a exceção do marrom avermelhado que apareceu em apenas uma amostra. Como elementos químicos que mais se destacam tem-se Silício (Si), Chumbo (Pb), Potássio (K), Estanho (Sn) e Alumínio (Al).

Tabela 1: Elementos químicos dos vidrados dos fragmentos de azulejos da cor azul, identificados através de FRX [%]

	Si	Pb	Sn	K	Ca	Al	Sb	Fe	Ni	Co	Zn	Sr
Valor Mínimo	19,49	22,17	3,57	8,32	1,22	1,40	0,00	0,20	0,01	0,00	0,00	0,03
Valor Máximo	53,90	58,41	6,37	10,97	5,59	5,07	0,96	6,34	0,66	0,50	0,02	0,03

Tabela 2: Elementos químicos dos vidrados dos fragmentos de azulejos da cor amarela, identificados através de FRX [%]

	Si	Pb	K	Sn	Ca	Al	Sb	Fe	Ti	Sr	Zn
Valor Mínimo	29,10	23,37	5,21	3,03	2,81	3,08	0,50	0,61	2,50	0,04	0,00
Valor Máximo	49,50	43,19	8,38	9,97	4,45	5,52	2,65	1,48	2,50	0,04	0,70

Tabela 3: Elementos químicos dos vidrados dos fragmentos de cor branca identificados através de FRX [%]

	Pb	Si	Sn	K	Al	Ca	Fe	Ti	Ni	Sr	Zn
Valor Mínimo	14,38	42,87	1,42	5,74	3,96	1,55	0,20	6,34	0,00	0,03	0,00
Valor Máximo	31,51	49,89	8,01	8,32	11,67	2,20	6,82	7,67	0,13	0,03	0,07

Tabela 4: Elementos químicos do vidrado do fragmento de azulejos da cor marrom avermelhado, identificados através de FRX [%]

Pb	Si	Sn	K	Ca	Al	Fe	Mn	Co	Sr
22,96	51,91	3,94	10,97	1,20	4,94	0,68	2,65	0,03	0,03

As fritas, compostos cerâmicos que são previamente fundidas e depois resfriadas e moídas, constituindo uma parte importante no processo de fabricação das camadas esmaltadas, são geralmente formadas a partir da mistura e calcinação de uma matéria vítrea rica em sílica, (geralmente o quartzo), com um material fundente, (normalmente minerais de chumbo, sódio, boro). Também é possível adicionar pigmentos a uma frita o que pode condicionar o tom da cor e de sua morfologia, [13].

Para se obter o vidrado é feita a mistura e calcinação da frita com um fundente, (normalmente óxidos de potássio e/ou de sódio), e óxidos de chumbo e estanho. Esse material é dissolvido em meio aquoso e aplicado a chacota do azulejo [11, 14].

As análises por FRX dos vidrados dos fragmentos identificaram grandes quantidades de sílica, (Si), (possivelmente da fabricação das fritas), de potássio, (K), (material fundente), e óxidos de Chumbo, (Pb), e estanho, (Sn), corroborando com o resultado encontrado em outros estudos [4, 8].

As análises das amostras de cor azul indicaram a presença do elemento químico cobalto, (Co), comumente associado a coloração azul cobalto, e níquel, (Ni), que junto ao zinco, (Zn), produzem a cor cinza azulada.

As FRX dos vidrados de cor amarela indicaram a existência do elemento químico antimônio, (Sb), comumente associado a coloração denominada historicamente amarelo de Nápoles [4].

As análises dos vidrados de cor marrom avermelhada mostraram a presença do elemento químico manganês, (Mn), que na ausência ou com baixas quantidades de ferro, (Fe), gera essa coloração.

2.3.2 Identificação dos minerais, difração de raios X

As Figuras 4 e 5 mostram os difratogramas dos vidrados dos fragmentos da cor azul.

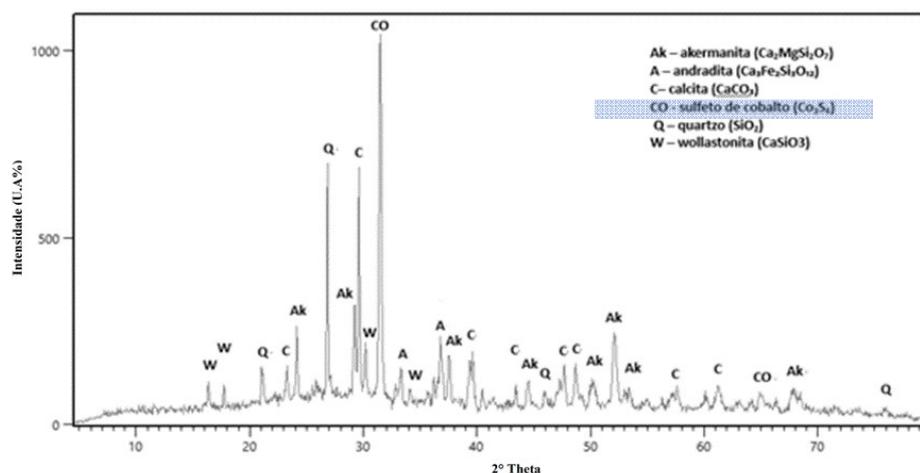


Figura 4: Difratoograma do vidro nas áreas com coloração azul das amostras do século XVIII, 1ª metade, do Convento de Santo Antônio em Igarassu, PE. Neste caso identificou-se a presença do cobalto e que não foi registrado nos difratogramas dos vidrados referentes às cores branca, amarela e marrom

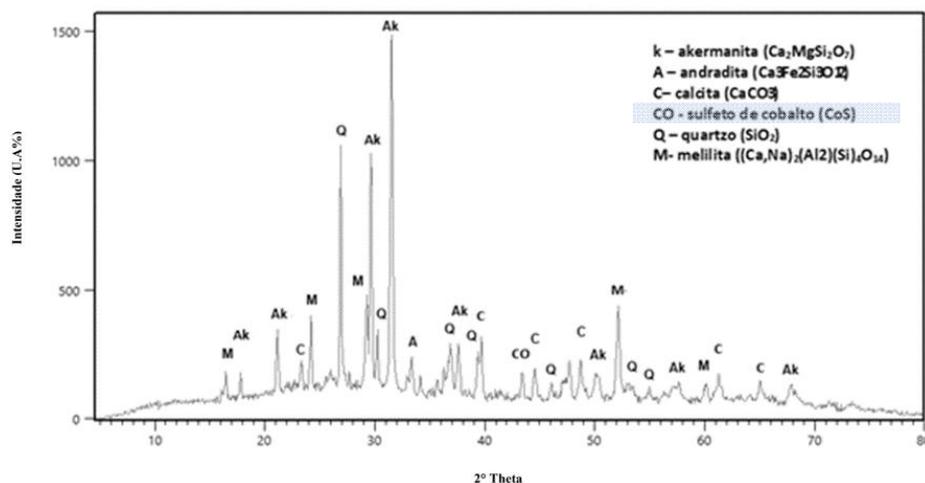


Figura 5: Difratoograma do vidro na área com coloração azul das amostras do século XVIII, 2ª metade, convento de Santa Tereza em Olinda, PE. Neste caso identificou-se a presença do cobalto e que não foi registrado nos difratogramas dos vidrados referentes às cores branca, amarela e marrom

A Figuras 6 e 7 mostram os difratogramas dos vidrados dos fragmentos da cor amarela.

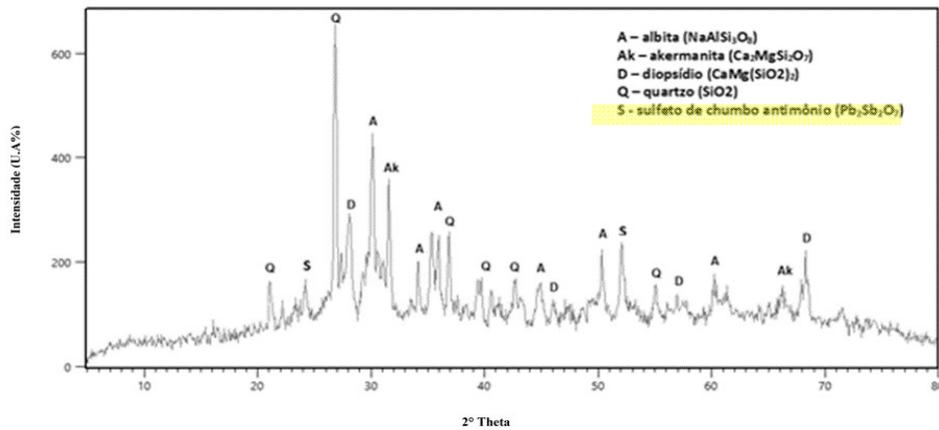


Figura 6: Difratoograma do vidro na área com coloração amarela da amostra do século XVII, 2ª metade, da capela Nossa Senhora do Pilar em Recife, PE. Neste caso identificou-se a presença do antimônio e que não foi registrado nos difratogramas dos vidrados referentes às cores branca, azul e marrom

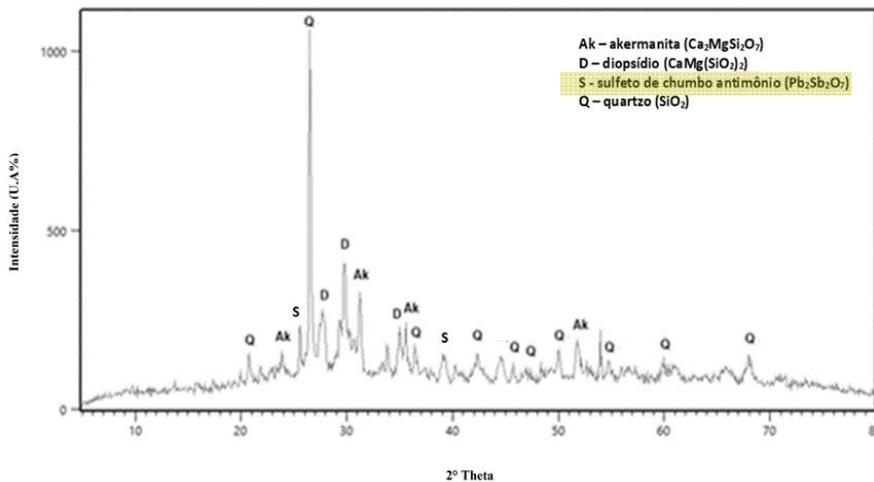


Figura 7: Difratoogramas do vidro nas áreas com coloração amarelada das amostras do século XVIII, 1ª metade, do Convento de Santo Antônio em Igarassu, PE. Nestes casos identificou-se a presença do antimônio e que não foi registrado nos difratogramas dos vidrados referentes às cores branca, azul e marrom

A Figura 8 mostra os difratogramas dos vidrados dos fragmentos da cor branca.

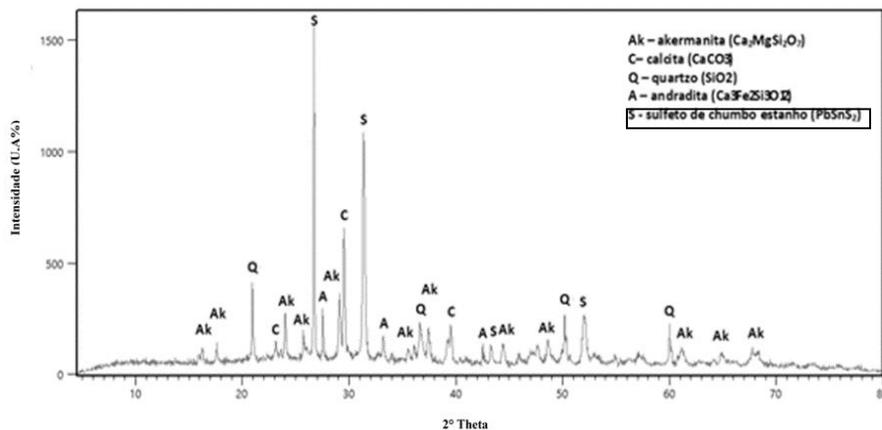


Figura 8: Difratoograma do vidro branco do convento de Santa Tereza em Olinda, PE, da 2ª metade do século XVIII. É possível identificar a presença da sílica e dos sulfetos de chumbo e estanho que formam o vidro na cor branca

A Figura 9 mostra o difratograma do vidro do fragmento da cor marrom avermelhado

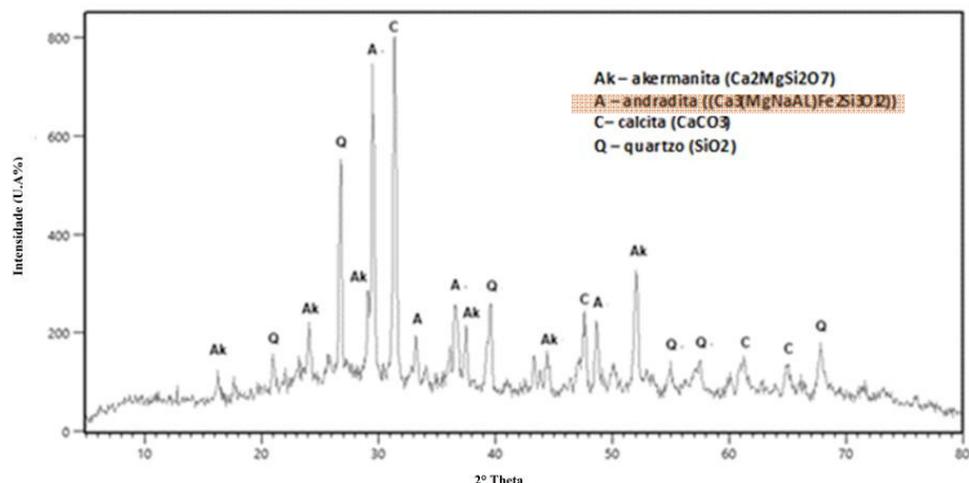


Figura 9: Difratoograma do vidro na área com coloração avermelhada da amostra do século XVIII, 1ª metade, do Convento de Santo Antônio em Igarassu, PE. Neste caso identificou-se a presença do mineral andradita e que não foi registrado nos difratogramas dos vidrados referentes às cores branca, azul e amarela

A cor branca foi associada ao sulfato de chumbo e estanho, Figura 8, presente nas três fases estéticas. De forma semelhante em todos os fragmentos foram identificados a presença de quartzo.

Para os tons azuis foi identificado o cobalto, tanto para as amostras do século XII quanto do século XVIII, Figura 5. Da mesma forma foi identificado o sulfato de antimônio para os tons amarelados, Figuras 6 e 7. Para a cor marrom avermelhada foi identificado a andradita, $(Ca_3(MgNaAl)Fe_2Si_3O_{12})$, rica em manganês, em uma única amostra da 1ª metade do século XVIII, Figura 9.

Cabe destacar, a fim de melhorar a interface entre o vidro e a chacota, que se utilizava na produção do vidro uma mistura com um percentual de chacota em pó [2]. Por esse motivo foram identificados os minerais albita, $(NaAlSi_3O_8)$, andradita $(Ca_3Fe_2Si_3O_{12})$, akermanita, $(Ca_2MgSi_2O_7)$, calcita, $(CaCO_3)$, melilita, $(Ca,Na)_2(Al,Mg)(Si,Al)_2O_7$, diopsídio $(CaMg(SiO_2)_2)$ e wollastonita $(CaSiO)$, que possivelmente fazem parte das chacotas desses fragmentos azulejares.

2.3.3 Interação entre chacota e vidro das amostras históricas

As Figuras de 10 a 14 mostram a interface entre o vidro e a chacota.

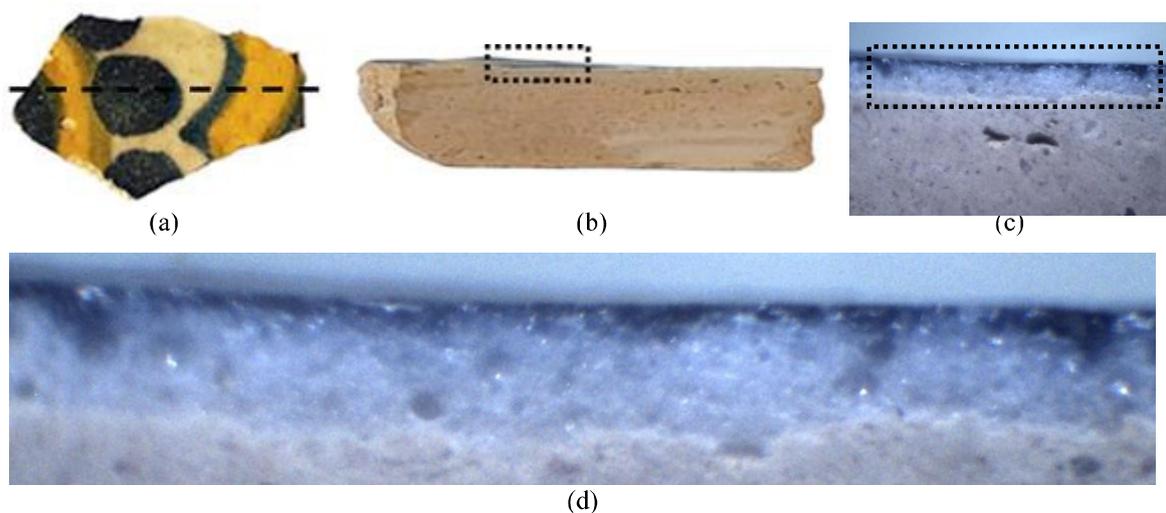


Figura 10: Detalhe da interação entre camada vítrea e a chacota de um fragmento de azulejo da Capela Nossa Senhora do Pilar em Recife, PE, da 2ª metade do século XVII, amostra 1. (a) Fragmento e indicação da seção do corte; (b) interface entre a camada vítrea e chacota, (c) imagem da seção do fragmento no microscópio da (d) imagem ampliada da seção do fragmento

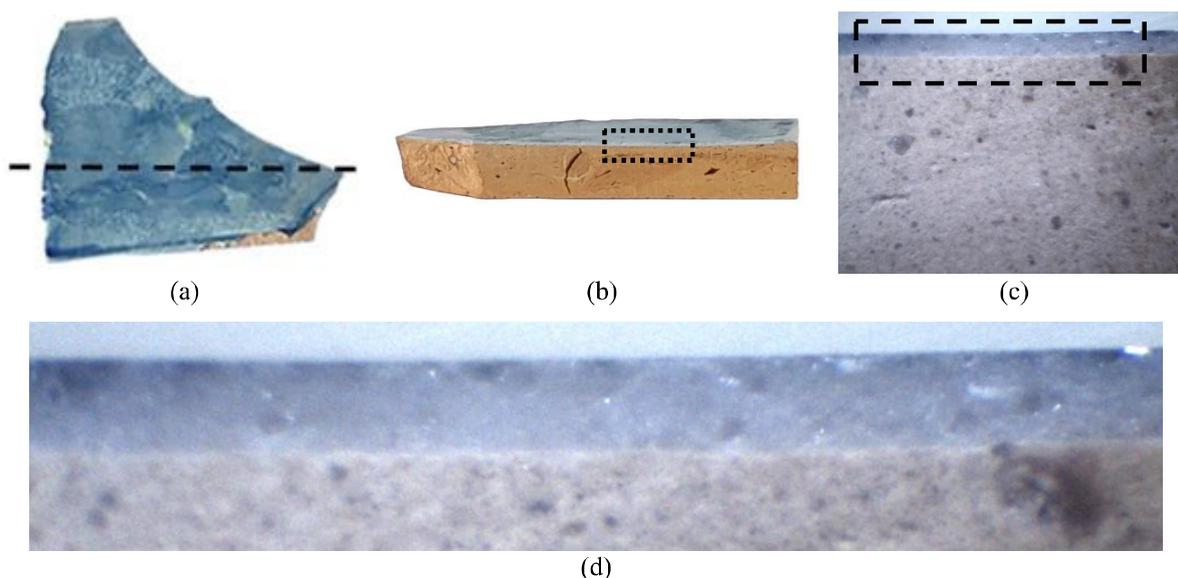


Figura 11: Detalhe da interação entre camada vítrea a chacota de um fragmento de azulejo do Convento de Santo Antônio em Igarassu, PE, da 1ª metade do século XVIII, amostra 2. (a) Fragmento e indicação da seção do corte; (b) interface entre a camada vítrea e chacota; (c) imagem da seção do fragmento no microscópio; (d) imagem ampliada da seção do fragmento

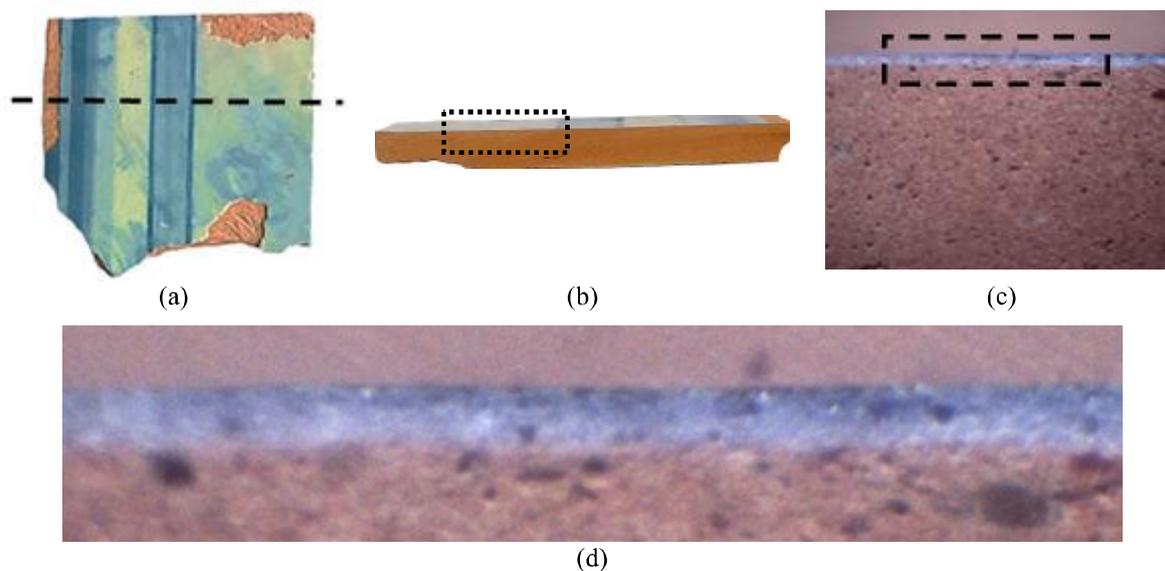


Figura 12: Detalhe da interação entre camada vítrea a chacota de um fragmento de azulejo do Convento de Santo Antônio em Igarassu, PE, da 1ª metade do século XVIII, amostra 3. (a) Fragmento e indicação da seção do corte; (b) interface entre a camada vítrea e chacota; (c) imagem da seção do fragmento no microscópio; (d) imagem ampliada da seção do fragmento

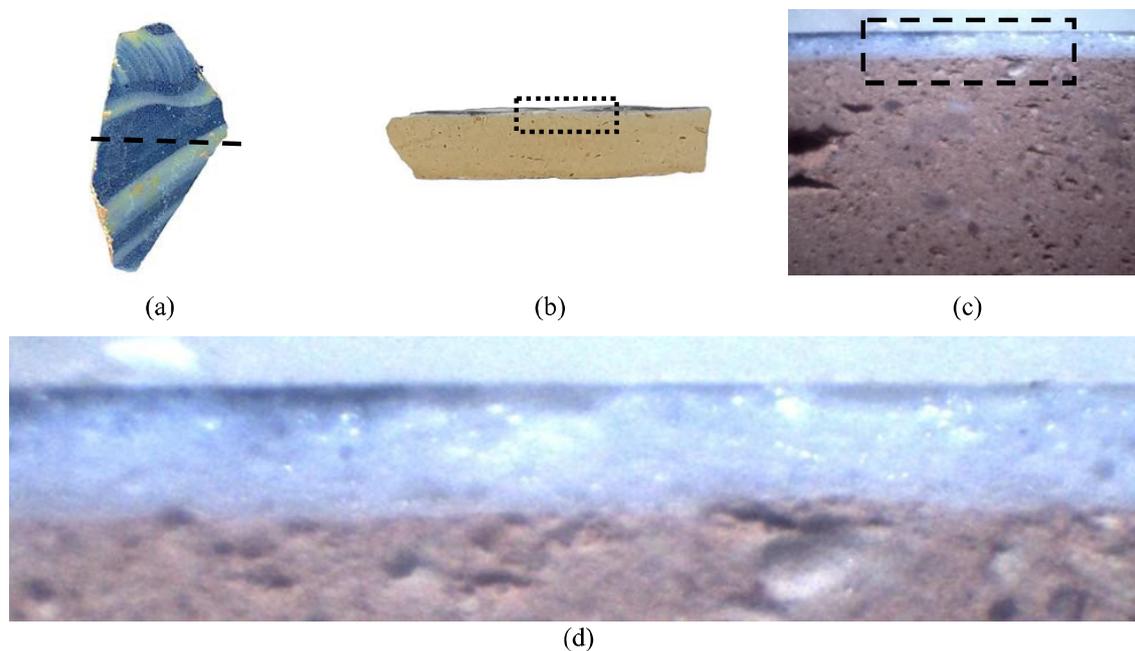


Figura 13: Detalhe da interação entre camada vítrea a chacota de um fragmento de azulejo do Convento de Santo Antônio em Igarassu, PE, da 1ª metade do século XVIII, amostra 4. (a) Fragmento e indicação da seção do corte; (b) interface entre a camada vítrea e chacota; (c) imagem da seção do fragmento no microscópio; (d) imagem ampliada da seção do fragmento

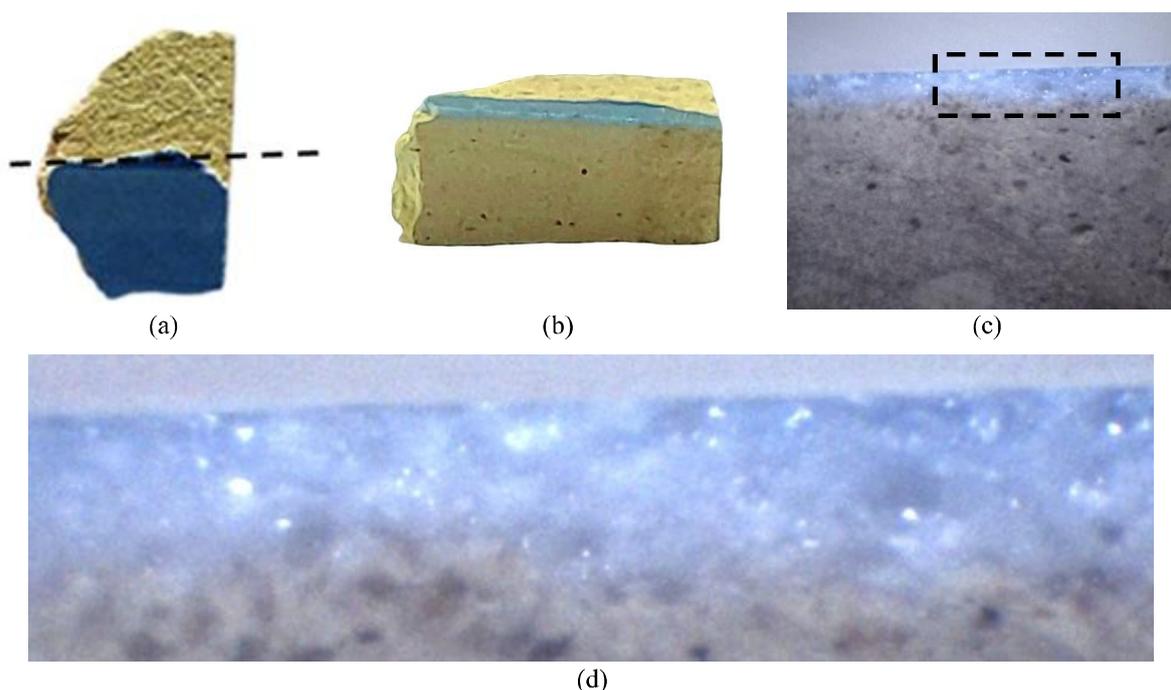


Figura 14: Detalhe da interação entre camada vítrea e chacota de um fragmento de azulejo da Igreja e Convento de Santa Tereza em Olinda, PE da 2ª metade do século XVIII, amostra 5. (a) Fragmento e indicação da seção do corte; (b) interface entre a camada vítrea e chacota; (c) imagem da seção do fragmento no microscópio; (d) imagem ampliada da seção do fragmento

Nas amostras 2, (Figura 11), 3, (Figura 12), e 5, (Figura 14), é possível verificar que o vidrado possui a camada azul dissolvida na matriz vítrea branca, ou seja, há percolação do pigmento azul na base branca. Já nas amostras 1, (Figura 10), e 4, (Figura 13), percebe-se uma divisão entre as camadas branca e azul o que é um indício de mais de uma queima.

Neste estudo foram identificados que os pigmento, caso das cores azul e branco, por exemplo, encontravam-se tanto percoladas, (amostras 2, 3 e 5), quanto separadas, (amostra 1 e 4). Essa diferença sugere que as percolações das diferentes cores de vidrados são produto de distintas formas de preparação, (concentração mineral e quantidade de água), e aplicação, (espera de secagem da base branca).

Em suas análises através do MEV, [15] também percebeu a existência de mais de um padrão de fabricação dos vidrados.

Também se verifica a existência de bolhas de ar (Figuras de 10 a 14) que possivelmente têm sua formação durante a queima e que, devido à viscosidade do vidrado, não conseguiram atingir a superfície. Esse processo também foi constatado em outros estudos [4, 9].

Diante dos dados registrados (fases minerais, composição química e estratos dos vidrados) resta saber quantas queimas eram realizadas no processo de fabricação dos vidrados. Isso porque houve situações em que se identificou percolação entre as camadas do vidrado (amostra 2 – Figura 11, amostra 3 – Figura 12, e amostra 5 – Figura 14) e em outros as camadas estavam separadas e bem definidas (amostra 1 – Figura 10 e amostra 4 – Figura 13). Para determinar se essa diferença ocorre devido as quantidades de queima ou em função dos minerais dos vidrados foram então testadas mais de uma queima e mais de uma aplicação da camada com pigmentos conforme o arranjo experimental da Tabela 5.

Tabela 5: Arranjo experimental das reproduções com as proporções de água e material sólido para a análise de consistência do vidrado, das temperaturas e das quantidades de queimas utilizadas. Em negrito os testes coincidentes com as amostras históricas

1ª Etapa		
Teste de consistência adequada		
Proporções		Resultado
Água	Material sólido	
50%	50%	Baixa viscosidade
66,66%	33,33%	Viscosidade adequada
75%	25%	Alta viscosidade
2ª Etapa		
Teste de temperatura de queima do vidrado		
Amostras de vidrado	Temperatura	Resultado
1	980 °C	vitriificação adequada
2	1200 °C	vitriificação adequada
3ª Etapa		
Teste das quantidades de queima das reproduções		
1 queima		
Queima da chacota + vidrado com 66,66% de água	980 °C	Sem amostra histórica semelhante
2 queimas		
Queima da chacota	980 °C	Amostras históricas semelhante 2, 3 e 5
Queima do vidrado com 66,66% de água	980 °C	
3 queimas		
Queima da chacota	980 °C	Amostras históricas semelhante 1 e 4
Camada branca do vidrado com 66,66% de água	980 °C	
Camada azul do vidrado com 66,66% de água	980 °C	

3 REPRODUÇÃO DAS AMOSTRAS

3.1 Reprodução da chacota

Para a reprodução das chacotas levou-se em consideração os dados químicos e físicos obtidos nas peças históricas [10]. A FRX determinou as quantidades de elementos químicos e a DRX, identificou os minerais. Para a reprodução das chacotas foram utilizados diversos tipos de argilas, feldspato, calcita e areia quartzosa com características semelhantes as amostras históricas.

3.2 Reprodução do vidrado

As análises por FRX dos vidrados dos fragmentos mostraram a presença da sílica, (Si),

potássio, (K), e óxidos de Chumbo, (Pb), e estanho, (Sn).

As análises das amostras de cor azul indicaram a presença do elemento químico cobalto, (Co), comumente associado a coloração azul cobalto, o vidro de cor amarela indicou a existência do elemento químico antimônio, (Sb) os vidrados de cor marrom avermelhada mostraram a presença do elemento químico manganês (Mn).

Assim, para cada uma dessas cores determinaram-se os limites máximos e mínimos dos principais elementos encontrados através da FRX, conforme a Tabela 6.

Tabela 6: Valores máximos e mínimos, dos elementos químicos identificados através da FRX nos fragmentos históricos

Elementos	BRANCO		AZUL		AMARELO		MARROM	
	Menor	Maior	Menor	Maior	Menor	Maior	Menor	Maior
Si	42,87%	49,89%	50,77%	58,41%	49,5%	29,1%	51,91%	51,91%
Pb	14,38%	31,51%	19,49%	24,98%	23,37%	43,19%	22,96%	22,96%
K	5,74%	8,32%	10%	10,97%	5,21%	8,38%	10,97%	10,97%
Sn	1,42%	8,01%	3,57%	5,14%	3,03%	9,97%	3,94%	3,94%

3.2.1 Escolha da matéria prima

Para a reprodução dos vidrados foram coletados diversos tipos de fritas e analisadas quimicamente e mineralogicamente, através da FRX e DRX a fim de verificar a composição dos materiais. Em seguida foram escolhidos aquelas que os valores dos elementos químicos se encontravam dentro dos limites máximos e mínimos dos principais elementos encontrados através da FRX com exceção do chumbo pois por se tratar de um material que apresenta riscos à saúde os percentuais atualmente utilizados são bem abaixo das amostras históricas. Por fim foram adicionadas as fritas os óxidos responsáveis pelas cores encontradas nas amostras históricas nos percentuais encontrados no FRX. As Figuras de 15 a 18 mostram os teores encontrados nas reproduções.

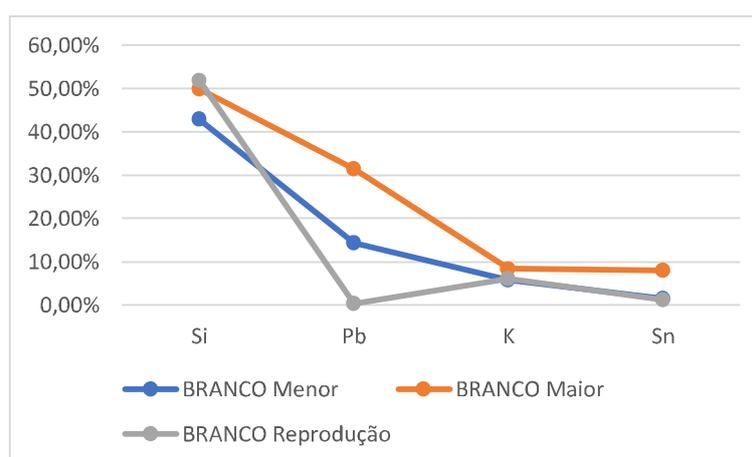


Figura 15: Comparativo dos elementos químicos do vidro branco dos fragmentos históricos com a reprodução

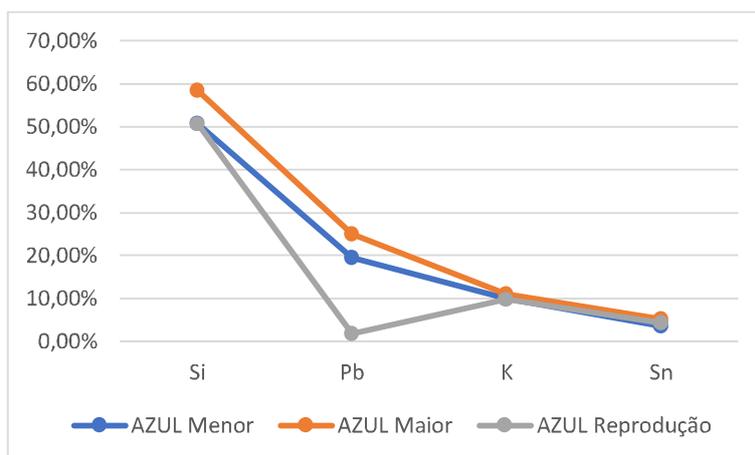


Figura 16: Comparativo dos elementos químicos do vidro azul histórico com os da reprodução.

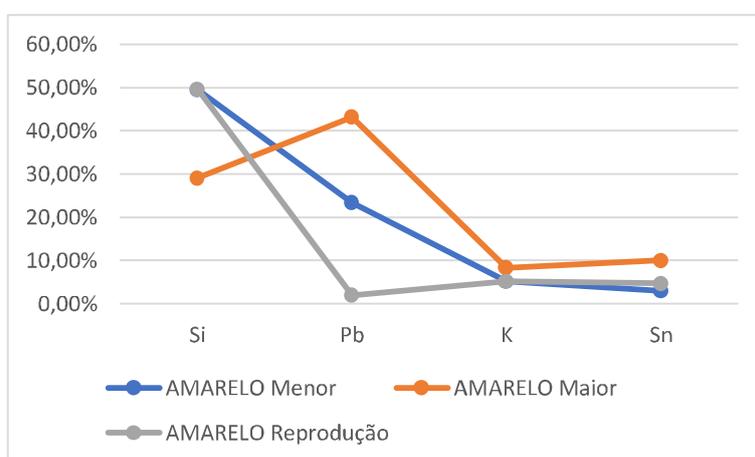


Figura 17: Comparativo dos elementos químicos do vidro da cor amarelo histórico com os da reprodução.

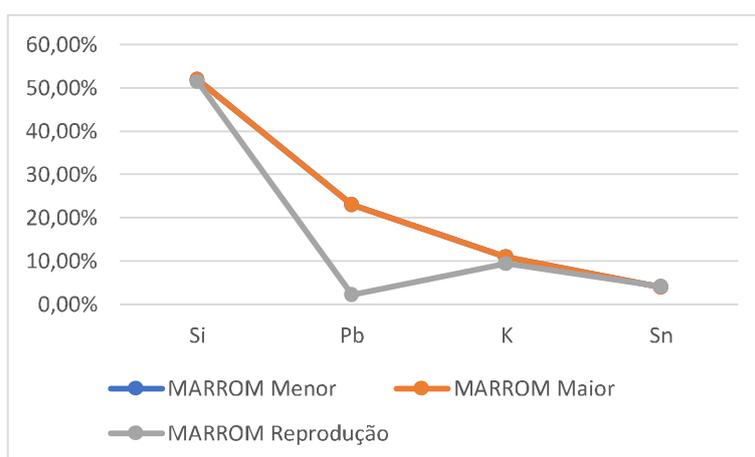


Figura 18: Comparativo dos elementos químicos do vidro da cor marrom histórico com os da reprodução.

Comparando os resultados (máximos e mínimos), dos fragmentos históricos com as reproduções verificou-se que os valores médios dos elementos químicos para cada um dos principais elementos, Si, K, Sn das estavam dentro ou muito próximos dos intervalos máximos

e mínimos.

3.2.2 Teste de consistência das misturas para a produção do vidrado

Para a análise da consistência da mistura realizou-se três proporções de água/material sólido que foram 1/1 (50% de água e 50% de material sólido), 2/1 (66,66% de água e 33,33% de material sólido) e 3/1 (75% de água e 25% de material sólido), onde foi verificado que:

- a proporção 1/1 apresentou uma viscosidade muito elevada o que dificultou a aplicação da mistura na chacota;
- a proporção 2/1 apresentou boa coesão da mistura e uma viscosidade que permitiu aplicar o material na chacota; e
- na proporção 3/1 o teor de água ficou bastante elevado resultando na deposição do material sólido no fundo do recipiente e de exsudação da água depois da aplicação na chacota.

Com base nesses resultados a proporção escolhida de água/material sólido para o estudo foi de 2/1.

3.2.3 Teste de temperatura de queima dos vidrados

Usualmente a queima dos vidrados costumam serem realizadas em temperaturas que variam de 980 °C até 1200 °C. A fim de verificar qual a temperatura mais adequada para a queima dos vidrados foi escolhida duas temperaturas:

- 980 °C - a temperatura mínima usual; e
- 1200 °C - a temperatura máxima do forno utilizado na pesquisa.

Em ambas as queimas a vitrificação do vidrado ocorreu de forma satisfatória, então devido ao menor consumo de energia a temperatura escolhida foi de 980 °C.

3.2.4 Teste da quantidade de queimas

Para a análise da interferência da queima na interface da chacota e do vidrado, realizou-se três tipos de estudos:

No primeiro, a base branca e o vidrado azul foram aplicados diretamente sob a chacota crua e então realizada apenas uma queima;

No segundo aplicou-se a base branca e o azul em uma chacota previamente queimada e depois procedeu-se a segunda queima;

Por fim, o terceiro executou-se a aplicação da base branca sobre uma chacota cozida, em seguida foi realizada uma segunda queima e, posteriormente aplicado o vidrado azul que recebeu uma terceira queima.

Os resultados encontrados nesses três processos de produção foram então comparados às amostras históricas para a verificação da semelhança com os fragmentos originais.

4 REPRODUÇÕES DOS VIDRADOS

4.1 Interfaces da chacota e do vidrado reproduzidas em laboratório para a identificação da quantidade de queimas dos vidrados

As Figuras de 19 a 21 mostram a interface entre o vidrado e a chacota das reproduções com uma, duas e três queimas.



Figura 19: Detalhe da interação entre camada vítrea e a chacota com uma única queima na reprodução

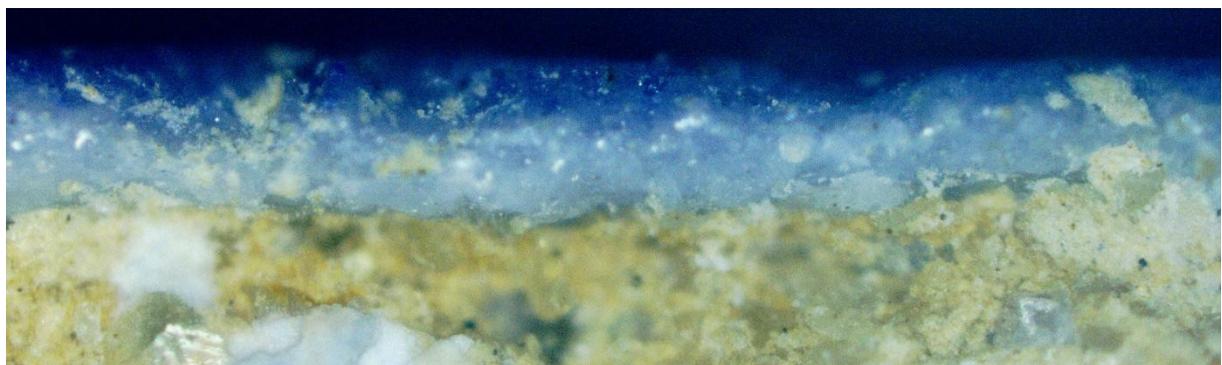


Figura 20: Detalhe da interação entre camada vítrea e a chacota com duas queimas na reprodução

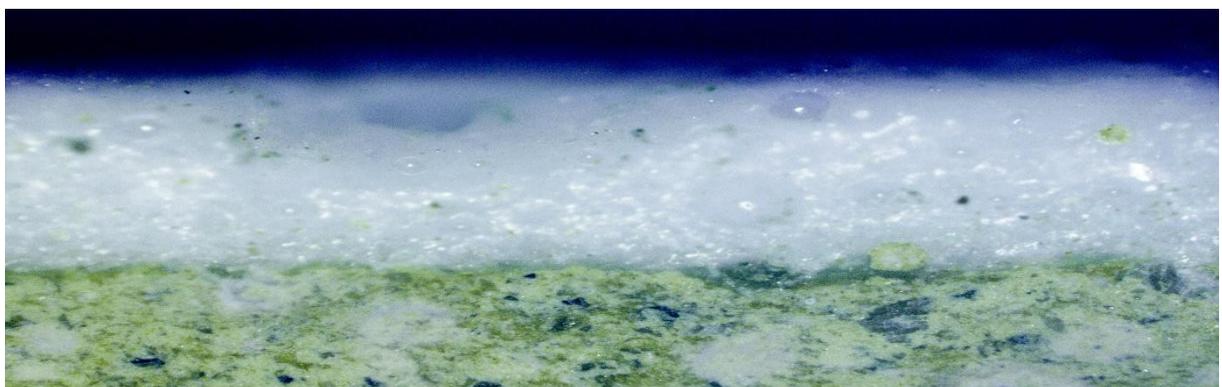


Figura 21: Detalhe da interação entre camada vítrea e a chacota com três queimas na reprodução

Comparando as amostras das interfaces históricas (Figuras de 10 a 14) com as reproduções (Figuras de 19 a 21) é possível inferir que houve dois tipos de produção dos azulejos portugueses. Uma onde a camada azul estava dissolvida na matriz vítrea branca dos fragmentos históricos (Figuras 11, 12 e 14), o comportamento foi semelhante àquele presente na reprodução com duas queimas, Figura 19, indicando a possibilidade de a chacota ser produzida e queimada separadamente e as camadas do vidrado azul e branco possivelmente foram aplicadas sobre essas chacotas e queimadas juntas, Tabela 5.

Na outra forma de produção percebe-se uma divisão entre as camadas azul e branca nos fragmentos históricos (Figuras 10 e 13). Este comportamento é semelhante àquele encontrado na reprodução com três queimas Figura 21 o que indica que neste caso provavelmente a queima do vidrado branco foi realizada antes da aplicação do vidrado azul e, posteriormente, executou-

se a queima final dos azulejos, Tabela 5.

5 CONCLUSÕES

Segundo Piccopalssso [13], em seu tratado *Tre libri dell'arte del Vasaio* de 1548, as cores dos azulejos eram obtidas ao se adicionarem pigmentos, sejam aplicados isoladamente ou misturados a uma frita. Com os azulejos portugueses dos séculos XVII e XVIII importados para o Brasil identificou-se processo semelhante.

Assim, as análises químicas e mineralógicas das amostras dos Séculos XVII e XVIII indicaram em todas elas a presença de sílica, (quartzo), sulfato de chumbo e estanho, e potássio, (origem orgânico), ou seja, uma mesma base mineral, (frita). Dessa forma, a cor amarela foi obtida acrescentando a essa base mineral, (frita), o antimônio, (Sb). (Figura 6). Da mesma forma acrescentou-se à frita o elemento cobalto, (Co). Já em relação ao amarelo foi acrescentado o antimônio, (Sb), associado a coloração amarela. De maneira semelhante a cor marrom avermelhada é resultado da presença do elemento químico manganês, (Mn), que na ausência ou com baixas quantidades de ferro, (Fe), gera esta tonalidade, (Figura 9).

A Tabela 7 sintetiza os elementos e minerais identificados nos fragmentos de azulejos portugueses analisados e responsáveis pelas cores dos vidrados. Os resultados obtidos são semelhantes àqueles presentes na literatura, o que denota que no processo fabricação desses vidrados manteve-se praticante inalterado durante os séculos XVII e XVIII os minerais utilizados.

Tabela 7: Resumo da composição química das cores encontradas nos vidrados dos fragmentos históricos dos azulejos portugueses importados para Pernambuco entre os séculos XVII e XVIII

Período	Cor	Elemento químico do pigmento	Mineral
2ª metade do século XVII, (Capela Nossa Senhora do Pilar em Recife, PE)	Azul	Níquel (Ni) e zinco (Zn)	Ferro-Níquel (FeNi)
	Amarelo	Antimônio (Sb)	Sulfeto de chumbo antimônio (Pb ₂ Sb ₂ O ₇)
	Branco	Cobre (Cu), sílica (Si), potássio (K) e estanho (Sn)	Sulfeto de chumbo estanho (PbSnS ₂)
1ª metade Do século XVIII, (Convento de santo Antônio em Igarassu/PE)	Azul	Cobalto (Co)	CO - sulfeto de cobalto (Co ₃ S ₄) e (CoS)
	Amarelo	Antimônio (Sb)	Sulfeto de chumbo antimônio (Pb ₅ Sb ₈ O ₁₇) e (Pb ₂ Sb ₂ O ₇)
	Marrom Avermelhado	Manganês (Mn)	Andradita (Ca ₃ (MgNaAl)Fe ₂ Si ₃ O ₁₂)
	Branco	Cobre (Cu), sílica (Si), potássio (K) e estanho (Sn)	Sulfeto de chumbo estanho (PbSnS ₂)
2ª metade do século XVIII, (Convento de Santa Tereza em Olinda/PE)	Azul	Cobalto (Co)	CO - Sulfeto de cobalto (CoS) e Sulfeto de cobalto ferro níquel (CoNiFe) ₉ S ₈
	Branco	Cobre (Cu), sílica (Si), potássio (K) e estanho (Sn)	Sulfeto de chumbo estanho (PbSnS ₂)

Além disso o estudo sobre o processo de queima dos vidrados permitiu identificar a existência de mais de uma queima na produção dos azulejos. Identificou-se nos casos dos fragmentos das amostras 2, 3 e 5 (Figuras 11, 12 e 14) que a queima das camadas do vidrado azul e branca foi realizada em uma única calcinação. Já em outros fragmentos, caso das

amostras 1 e 4 (Figuras 10 e 13) a queima do vidrado branco e azul foi realizada em duas etapas.

REFERÊNCIAS

- [1] F. Agua, A. Sánchez-Cabezudo, A. P. Tudela, M. A. Villegas e M. Garcia-Heras. Archaeometric case-study of tiles of diferente dates from the Royal Monastery of San Lorenzo de El Escorial (Spain). *Boletín de la sociedade española de cerâmica y vidrio*, 61(2):84–97, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.bsecv.2020.09.001>
- [2] Centro de Formação Profissional para a Indústria da Cerâmica (Cencal). *Textos de Seminário do Centro de Formação Profissional da Indústria Cerâmica*. Caldas da Rainha, Portugal, 2001.
- [3] S. A. Coentro, L. C. Alves, J. C. Conesa, T. Ferreira, J. Mirão, R. C. da Silva, R. Trindade e V. S. F. Muralha. White on blue: A study on underglaze-decorated ceramic tiles from 15th-16th-century Valencian and Sevillian productions. *Journal of Archeological Science: Reports*, 30:1–10, 2020.
- [4] S. Coentro. *Estudo da Camada Pictórica na Azulejaria Portuguesa do Século XVII*. Dissertação de Mestrado da Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, Portugal, 2010.
- [5] M. Costa, P. Cachim, J. Coroado, F. Rocha e A. Velosa. Ancient walls tiles – The importance of glaze/ ceramic interface in glaze detachment. *Materials Science (Medziagotyra)*, 20(1):108–113, 2014. <https://doi.org/10.5755/j01.ms.20.1.3815>
- [6] M. C. S. R Costa. *Estudo de azulejos do século XIX e desenvolvimento de réplicas*. Tese de Doutorado em Engenharia Civil, Universidade de Aveiro, Portugal, 2013.
- [7] Laboratório Nacional de Engenharia Civil – LNEC. *Sobre a degradação física dos azulejos de fachada em Lisboa*. Procº 0205/11/17684. Relatório 303/ 2011 – NPC, Lisboa, Portugal, 2011.
- [8] A. S. Leal. *Estudo da tecnologia de produção dos azulejos Hispano-Mouriscos. Coleção de azulejos Hispano-Mouriscos do Museu do Teatro Romano de Lisboa*. Dissertação de mestrado da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, Portugal, 2014.
- [9] J. Molera, T. Pradell, N. Salvadó e M. Vendrell-saz. Interactions between clay and bodies and lead glazes. *Journal of the American Ceramic Society*, 84(5):1120–1128, 2001. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2001.tb00799.x>
- [10] M. A. Moraes, P.B.de B. Goes e P. M. Souto Maior. Caracterização tecnológica dos biscoitos de azulejos nos interiores de igrejas dos séculos XVII e XVIII em Pernambuco, Brasil. *Fundamentos XVIII*, 1, 2021.
- [11] R. Padilla, O. Schalm, K. Janssens, R. Arrazcaeta, P. and Van Espen. Microanalytical characterizatón of surface decoration in Majolica pottery. *Analytica Chimica Acta*, 535: 201–211, 2005.
- [12] E. G. R Petrucci. *Materiais de construção*. Globo, 1987.
- [13] C. Piccolpasso. *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. Scolar Press, 1980.
- [14] D. Thornton. *Maiolica Production in Renaissance Italy. Pottery in the Making*. The Trustees of The British Museum, 1997.

- [15] M. S. Tite. The production technology of italian maiolica: a reassessment. *Journal of Archaeological Science*, Amsterdã, 36(10):2065–2080, 2009.
<https://doi.org/10.1016/j.jas.2009.07.006>