

Caracterização química, física e mineralógica da colecção de azulejos hispano-mouriscos do Museu de Lisboa - Teatro Romano

Ana Sofia Leal^{1,2,*} , Luís C. Alves³ , Susana Coentro^{1,2,4} , Sílvia Pereira⁵ , Cátia Relvas⁶,
Teresa Ferreira^{6,7} , José Mirão^{6,8} , Lídia Fernandes⁹, Vânia Solange Muralha^{2†} 

¹ Departamento de Conservação e Restauro, Faculdade de Ciência e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, 2829-516 Caparica, Portugal; ² VICARTE, Unidade de Investigação Vidro e Cerâmica para as Artes, Faculdade de Ciência e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, 2829-516 Caparica, Portugal; ³ Centro de Ciências e Tecnologias Nucleares, Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa, Estrada Nacional 10, 2695-066 Bobadela LRS, Portugal; ⁴ LAQV-REQUIMTE, DQ, FCT, Universidade Nova de Lisboa, 2829-516 Caparica, Portugal; ⁵ Laboratório Nacional de Engenharia Civil – LNEC, Av. Brasil 101, 1700-066 Lisboa, Portugal; ⁶ Laboratório HERCULES, Universidade de Évora, Largo Marquês de Marialva 8, 7000-809 Évora, Portugal; ⁷ Departamento de Química, Universidade de Évora, Rua Romão Ramalho, 59, 7000-671 Évora, Portugal; ⁸ Departamento de Geociências, Universidade de Évora, Rua Romão Ramalho, 59, 7000-671 Évora, Portugal; ⁹ Museu de Lisboa – Teatro Romano, Pátio do Aljube 5, 1100-091 Lisboa, Portugal

* anasleal@gmail.com

Resumo

Neste trabalho estuda-se um conjunto de fragmentos de azulejos hispano-mouriscos do espólio do Museu de Lisboa – Teatro Romano. Apresenta-se a caracterização química e morfológica dos vidrados e do corpo cerâmico e a caracterização mineralógica deste último. Os vidrados são plúmbicos, sendo que os de cor branca e azul devem a sua opacidade a SnO₂ (4-11 %). As restantes cores apresentam teores de SnO₂ inferiores a 2 %. O corpo cerâmico é típico de pastas calcíticas, sendo os teores de CaO de 16-28 % e de Fe₂O₃ de 4-5 %, este último responsável pela cor creme/rosada. O estudo mineralógico permitiu identificar wollastonite, calcite, diópsido e plagioclases cálcicas. Os resultados indicam que as temperaturas de cozedura foram geralmente próximas de 1000 °C enquanto em alguns casos terão provavelmente estado mais perto dos 900 °C. A caracterização física revelou valores de 30-42 % para a porosidade aberta, distribuição de tamanho de poros bimodal, absorção máxima de água de 16-26 % e coeficientes de absorção de água por capilaridade de 1,5-6,1 kg·m⁻²·h^{-1/2}.

Palavras-chave

Azulejos hispano-mouriscos
Vidrados plúmbicos
Corpo cerâmico
Composição química
Características físicas
Escavação arqueológica

Chemical, physical and mineralogical characterisation of the Hispano-Moresque tile collection from Lisbon Roman Theatre Museum

Abstract

This work intends to study a set of Hispano-Moresque tile fragments from the Lisbon Roman Theatre Museum collection. The chemical and morphological characterization of the glazes and the ceramic body was presented and also the mineralogical characterization of the latter. The glazes are plumbic, being the opacity of the white and blue colors due to SnO₂ (4-11 %). The other colors present amounts of SnO₂ lower than 2 %. The ceramic body is typical of calcite-based pastes with CaO between 16-28 % and Fe₂O₃ between 4-5 %, the latter being responsible for the cream/rose color. The mineralogical study identified wollastonite, calcite, diopside and calcic plagioclases. The results indicate that the firing temperature was generally around 1000 °C while in some cases it was probably closer to 900 °C. Physical characterization revealed values of 30-42 % for open porosity, a bimodal pore size distribution, a maximum water absorption of 16-26 % and a water absorption coefficient by capillarity of 1,5-6,1 kg·m⁻²·h^{-1/2}.

Keywords

Hispano-Moresque tiles
Plumbic glazed
Ceramic body
Chemical composition
Physical characteristics
Archaeological excavation

ISSN 2182-9942



Azulejos hispano-mouriscos

O termo *azulejo*, do árabe *azzelij*, designa uma peça composta por duas partes: um corpo cerâmico e um vidrado. O corpo cerâmico, denominado *chacota*, é um corpo poroso de composição e espessura variada, geralmente quadrado e que serve de base para aplicação do vidrado. Este vidrado é obtido a partir de pequenos fragmentos de vidro (opaco ou transparente) que, após a sua fusão, adquire uma estrutura sólida e impermeável [1]. O azulejo permite criar incríveis padrões decorativos, sendo usado como elemento associado à arquitectura de revestimento de superfícies interiores ou exteriores ou como elemento decorativo isolado [2]. Os azulejos podem ser diferenciados pelo tipo de corpo cerâmico, vidrado, decoração e técnica de manufactura [3].

Os vidrados opacos estanferos mais antigos que se conhecem surgiram no Iraque no século VIII [4]. A tecnologia destes vidrados chega à Península Ibérica por volta do século XI, durante a ocupação islâmica, promovendo o desenvolvimento de importantes centros produtores de cerâmica durante os séculos seguintes [5]. Os maiores centros de produção na Península Ibérica do período islâmico são Toledo, Levante e Andaluzia, que se mantiveram em actividade mesmo após a conquista cristã [6-8]. A tecnologia usada na altura está registada num dos primeiros tratados de cerâmica, de Abu'l Qasim (1301), escrito na Pérsia, e que permaneceu até à actualidade [9-10].

A fusão entre as técnicas mouriscas (islâmicas) e a dos centros de produção cristãos criou um novo estilo decorativo, denominado “hispano-mourisco” [8]. Este estilo, que recorre às composições geométricas e fitomórficas, pode apresentar três técnicas decorativas distintas: alicatado, corda-seca e aresta.

As cores características da azulejaria hispano-mourisca são o branco, o azul, o verde, o âmbar e o castanho [1]. A introdução de azulejos hispano-mouriscos em Portugal, nos finais do século XV, deve-se às influências islâmicas e à importação deste tipo de azulejos vindos, por exemplo, de Sevilha [6, 11]. Actualmente, devido à descoberta de documentação escrita [1] e de azulejos de aresta num forno na margem sul do Tejo [12], é considerada também a possível existência de uma produção nacional.

No contexto português, o património azulejar mostra grande dinâmica, constituindo um evidente representante cultural pela relevância e qualidade dos conjuntos que se conservam. Contudo, poucos são os estudos de caracterização analítica dos azulejos hispano-mouriscos.

O contexto arqueológico e a colecção de azulejos do Museu de Lisboa – Teatro Romano

O Museu de Lisboa – Teatro Romano ocupa o segundo piso de um edifício com frente para a Rua Augusto Rosa (datável de época pombalina mas que sucedeu a um

edifício anterior onde funcionou o Celeiro da Mitra) e um outro imóvel, do século XIX, com pátio anexo, com frente para a Rua de S. Mamede. Foi nestes locais, no interior do espaço museográfico e a sul do teatro (monumento datável dos inícios do século I d.C.) [13-15], que se realizaram as campanhas arqueológicas de onde provém a colecção de azulejos que agora se apresenta [16-17].

A escavação no interior do edifício do museu evidenciou uma grande espessura estratigráfica que atinge praticamente 9 m de profundidade. A análise documental permitiu chegar à conclusão de que esta área, à época do terramoto, era pertença do Conde de Valadares [18, fol. 11], ainda que o seu palácio se situasse no actual Largo do Carmo [16]. Os vestígios colocados a descoberto permitem identificá-los como pertencendo a uma estrutura habitacional que se implanta a sul do edifício do antigo Celeiro da Mitra e adossa, a norte, à estrutura do *post scaenium* do teatro que, neste local, foi aproveitado como alicerce da fachada do edifício oitocentista. A intervenção evidenciou que toda a área foi integralmente preenchida pelos escombros resultantes da reconstrução que, nesta parte da cidade, ocorreu a partir dos finais do século XVIII.

O mais curioso nas estruturas colocadas a descoberto é o facto de, pelo seu razoável estado de conservação, ser possível a sua identificação funcional. Assim, é pertinente afirmar que nos encontramos no interior de uma habitação edificada nos inícios do século XVII (ainda que com vestígios de uma edificação anterior), da qual se mantém parte da sua fachada sul, que daria para o antigo Beco do Aljube, por trás do Celeiro da Mitra, pequena artéria detectada na escavação. Este pequeno beco foi desactivado com a reconstrução pombalina. A parede norte desta construção é constituída pelo *post scaenium* pertencente ao teatro. Esta face da estrutura romana mantém uma altura superior a 9 m, sendo possível indicar distintas funcionalidades consoante os seus pisos: habitação nos dois pisos superiores, sendo o rés-do-chão utilizado como pequeno estábulo e arrecadação. Estes dados são-nos transmitidos pelos vestígios construtivos que deixaram marcas no paramento da estrutura romana.

Relativamente ao acervo cerâmico, é incontornável a referência ao espólio azulejar, de tradição hispano-árabe e de exemplares enxaquetados (cores branca, azul e verde), atribuível a finais do século XVI - inícios do século XVII, que permite caracterizar o ambiente habitacional dos pisos superiores desta habitação. O conjunto azulejar que agora se analisa em termos cronológicos pode ser distribuído por dois grupos. Doze espécimes foram recolhidos em 2001, em contextos mais superficiais onde se encontram misturados níveis estratigráficos atribuíveis ao terramoto de 1755 e à reconstrução posterior que se lhe seguiu. Catorze azulejos têm origem nas campanhas arqueológicas posteriores, concretamente em 2010 e 2011, onde se atingiram níveis inferiores, com um contexto claramente atribuível ao terramoto e, poderemos dizê-lo, ao dia 1 de Novembro de 1755 [16]. Na campanha arqueológica de 2011 ficou claramente demonstrado que

a área térrea funcionaria, à altura do terramoto, como arrecadação para apetrechos equestres, guarda de pipas de vinho e também como celeiro para alimento de animais. Esta colecção de azulejos é considerada ímpar pelo facto de estar enquadrada na estratigrafia da envolvência do teatro romano de Lisboa (TRL), monumento de enorme interesse, e por ser objecto de um dos primeiros estudos de azulejos hispano-mouriscos da região de Lisboa [1].

Da colecção de azulejos hispano-mouriscos do TRL foram seleccionadas para o presente estudo 26 peças: 12 da escavação de 2001, denominadas TRL01; e 14 das escavações de 2010 e 2011, denominadas TRL010 e TRL011, respectivamente. Estas peças possuem várias técnicas decorativas (aresta, corda-seca e plano) e motivos geométricos/fitomórficos realizados com vidrados plúmbicos/estaníferos de coloração branca, azul, verde, âmbar e castanha sobre um corpo cerâmico (chacota) de várias granulometrias e colorações (amarela, laranja/rosa, vermelha), exibindo diferentes tipologias decorativas tal como é mostrado na Figura 1.

Metodologia de análise

Caracterização química, morfológica e mineralógica

A caracterização química foi realizada através de espectrometria de emissão de raios-X induzida por partículas (μ -PIXE) com uma microsonda nuclear de

varrimento modelo OM150 da marca Oxford Microbeams, utilizando um feixe de 1 MeV de prótons focado numa área de $3 \times 4 \mu\text{m}^2$. A amostra foi irradiada sob vácuo e os raios X produzidos foram recolhidos num detector Brüker SDD com 145 eV de resolução. A aquisição e manipulação de dados foi feita através do software OMDAQ e a análise quantitativa foi realizada com o programa GupixWin. Os valores apresentados sobre a composição química de vidrados e chacotas referem-se a percentagem mássica.

Utilizou-se um microscópio electrónico de varrimento com microanálise por raios X (SEM-EDS) HITACHI S-3700N com um detector Brüker Xflash 5010 SDD em modo de pressão variável. As amostras foram estudadas sob a forma de secção polida e as análises foram feitas sob pressão de 40 Pa e aceleração do feixe primário de 20 kV para a obtenção de imagens em modo de electrões retrofundidos e análise química. A resolução do detector de EDS é de 123 eV para a linha $K\alpha$ do Mn. Os dados de EDS foram obtidos com o software Esprit1.9 da Brüker. As medições da interface vidrado-corpo cerâmico foram realizadas directamente na imagem de SEM. A sua largura foi calculada através da distância entre o vidrado e corpo cerâmico numa zona heterogénea onde é evidente a presença de grande número de inclusões de minerais e pequenas bolhas de gás.

As análises de microespectroscopia Raman (μ -Raman) foram realizadas nas secções polida das amostras usando um espectrómetro Raman modelo Labram 300 Jobin Yvon. Para a aquisição dos espectros utilizou-se um laser de He-Ne com linha de excitação de 632,8 nm (17 mW) e

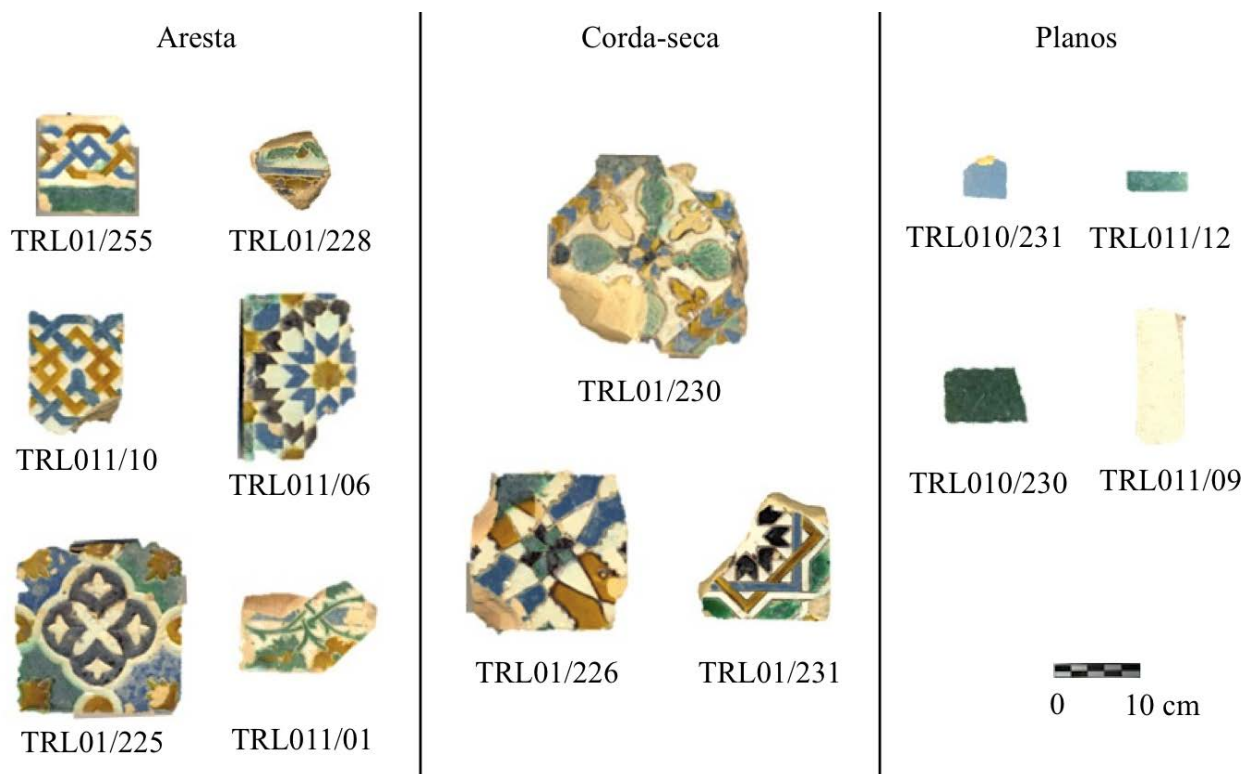


Figura 1. Exemplares de diferentes tipologias dos azulejos do TRL estudados.

um laser de estado sólido com linha de excitação de 532 nm (500 mW). Os lasers foram focados com objectivas Olympus, de 50× ou 100×. A potência usada pode ser alterada através de filtros neutros.

As análises por microdifracção de raios X (μ -DRX) foram realizadas directamente em pequenas quantidades de amostras do corpo cerâmico dos azulejos sem qualquer tipo de preparação prévia. O equipamento utilizado foi um difractómetro Brüker AXS D8 Advance equipado com um conjunto de espelhos Göbel e um detector LynxEye 1D. Neste estudo foi usada a radiação $K\alpha$ do Cu, obtida a partir de um tubo de raios X operando com diferença de potencial de 40 kV e corrente de 40 mA. Foi utilizado um colimador do feixe de 0,3 mm e fizeram-se varrimentos de 3° a 75° (2 θ), com um passo de 0,05° (2 θ) e 2 s de tempo por passo. O software usado na aquisição de dados e na análise dos difractogramas foi o Diffrac Commander versão 3.0, da Brüker, e o Diffrac.Eva, versão 3.0, também da Brüker, respectivamente.

Caracterização física

A medição da porosidade aberta e densidade foi realizada segundo os procedimentos do LNEC [19], baseado na norma europeia EN-1936. Os azulejos foram secos numa estufa (Thermo-Heraeus) à temperatura constante de 60 ± 5 °C até massa constante. O ensaio foi realizado à temperatura ambiente de 20 °C e humidade relativa (HR) de 59 %. A massa dos azulejos secos foi registada ($M1$), sendo estes depois colocados numa câmara sob vácuo durante 24 h. Foi seguidamente introduzida água desmineralizada até os azulejos estarem totalmente submersos permanecendo na água e sob vácuo durante mais 24 h. Após este tempo foi restabelecida a pressão atmosférica ficando os azulejos a repousar imersos durante novas 24 h. A massa dos azulejos ainda imersos em água ($M2$) e saturados, mas fora de água ($M3$), foi então registada. Considerando o valor da densidade da água (ρ_a) à temperatura do ensaio (21°C) como aproximadamente 1 g·cm⁻³, foi calculado o valor da porosidade aberta (P), teor máximo de água absorvida (TMA), densidade real (DR) e densidade aparente (DA) através das seguintes expressões:

$$DR = M1 \div (M1 - M2) \cdot \rho_a \text{ (kg.m}^{-3}\text{)}$$

$$DA = M1 \div (M3 - M2) \cdot \rho_a \text{ (kg.m}^{-3}\text{)}$$

$$P = (M3 - M1) \div (M3 - M2) \cdot 100 \text{ (\%)}$$

$$TMA = (M3 - M1) \div M1 \cdot 100 \text{ (\%)}$$

Na porometria por intrusão de mercúrio (MIP) as amostras de corpo cerâmico foram secas numa estufa (Thermo-Heraeus) à temperatura de 60 ± 5 °C até massa constante. O equipamento usado foi um Quantachrome Autoscan, assumindo um ângulo de contacto de 140° e com uma faixa de pressão que corresponde a uma medição de poros por MIP na gama de 0,001 a 5 µm. O

ensaio foi realizado de acordo com o procedimento do LNEC LERO-PE15 que é baseado na norma americana ASTM D4404-84.

O coeficiente de absorção de água e capacidade de imbibição foram determinados de acordo com a norma europeia EN ISO 1045-3: determinação da absorção de água [20]. Os azulejos foram previamente secos numa estufa (Thermo-Heraeus) à temperatura de 60 ± 5 °C até massa constante. Posteriormente, estas amostras foram posicionadas sobre uma rede, num recipiente plano com água desmineralizada atingindo esta cerca de 0,2 cm de altura da chacota dos azulejos. O incremento de absorção de água foi monitorizado pela pesagem periódica das amostras até massa constante (fase de saturação). O ensaio foi realizado à temperatura de 20 °C e HR de 59 %.

Os valores obtidos para a porosidade referem-se a percentagem em volume e o teor máximo de água absorvida e capacidade de imbibição são expressas em percentagem mássica.

Caracterização química, morfológica, mineralógica e física

Vidrado e interface

Caracterização química (μ -PIXE)

As cores identificadas nos azulejos da colecção TRL – branco, azul, verde, âmbar e castanho – estão de acordo com a paleta cromática da cerâmica hispano-mourisca. Os vidrados em estudo são, como esperado, plúmbicos cujos óxidos maioritários são o PbO e o SiO₂ (Tabela 1). O teor de PbO encontra-se sensivelmente entre 31 e 59 % e o de SiO₂ entre 34 e 45 %. A soma destes teores perfaz valores entre 71 e 90 % da composição total dos vidrados. Existe um grupo de azulejos planos monocromáticos de cores verde (TRL010/230 e TRL011/12), branca (TRL011/09) e azul (TRL010/231) que apresenta composição em PbO, SiO₂ e SnO₂ ligeiramente diferente da restante colecção. A amostra de vidrado azul plana (TRL010/231) destaca-se pelo menor teor de PbO (22 %) e maior teor de SiO₂ (51 %) de todas as amostras analisadas.

Em relação aos óxidos em menor proporção, obtiveram-se teores de Al₂O₃ entre 1 e 4 %, de CaO entre 0,5 e 5 %, de K₂O entre 0,6 e 4 %, de Na₂O entre 0,3 e 4 % e de Fe₂O₃ entre 0,2 e 4 %. O Cl apresenta um valor máximo de 0,7 %. A presença deste elemento pode indicar o uso de cinzas de plantas costeiras ou de sal comum (NaCl) como fundente [21-22]. Em geral, Al₂O₃, CaO, Fe₂O₃, MgO, TiO₂ foram identificados em todos os vidrados estando, possivelmente, associados às matérias-primas usadas (areias) [21, 23-26], à difusão/migração entre vidrado e chacota durante a cozedura [21, 24-25, 27-28], ou à ocorrência de contaminação com sais e matéria orgânica dos solos e águas devido à natureza arqueológica das amostras [26-30].

Tabela 1Composição química, em percentagem mássica (valores normalizados), obtida por μ -PIXE para os vidrados dos azulejos do TRL, divididos por tipologias e cores

Amostras	Cor do vidrado	Técnica	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Cl	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	CoO	NiO	CuO	As ₂ O ₃	SnO ₂	BaO	PbO
TRL01/225	Branco	A	2,07	0,36	2,14	38,5	0,39	3,01	2,16	-	-	0,46	-	-	-	-	5,85	-	45,1
TRL01/246	Branco	A	2,13	0,50	2,72	40,8	0,44	2,57	2,43	0,14	-	0,66	-	-	0,30	-	4,65	-	42,7
TRL01/267	Branco	A	2,03	0,55	1,96	43,1	0,32	3,35	3,36	0,18	0,04	0,54	-	-	-	-	6,72	-	37,9
TRL01/04	Branco	A	1,66	0,52	2,07	40,8	0,24	2,98	2,48	0,14	-	0,54	-	-	-	-	5,37	-	43,2
TRL01/10	Branco	A	2,49	0,34	1,84	43,1	0,57	2,73	1,86	0,15	-	0,41	-	-	-	-	6,61	-	39,9
TRL01/226	Branco	CS	3,51	0,41	1,94	41,3	0,56	2,42	2,41	0,14	-	0,55	-	-	-	-	5,74	-	41,0
TRL01/231	Branco	CS	2,78	0,50	1,73	40,3	0,73	2,19	2,14	0,12	-	0,48	-	-	-	-	6,33	-	42,7
TRL01/09	Branco	P	0,37	0,10	2,30	44,5	0,10	1,16	0,69	0,07	-	0,23	-	-	-	-	10,63	-	39,9
TRL01/225	Azul	A	2,07	0,38	1,89	41,4	0,38	3,76	2,94	0,12	0,03	2,06	0,54	0,09	0,17	-	5,92	-	38,3
TRL01/225	Azul	A	2,40	0,29	1,59	40,2	0,59	3,26	1,97	0,12	-	1,67	0,54	0,16	0,21	-	6,53	-	40,5
TRL01/228	Azul	A	1,81	0,76	2,04	38,6	0,39	1,87	3,05	0,15	0,04	0,94	0,40	0,16	0,16	-	4,08	-	45,6
TRL01/246	Azul	A	2,08	0,39	2,30	41,8	0,40	2,80	2,37	0,14	0,11	1,78	0,42	0,10	0,13	2,00	4,49	-	38,7
TRL01/267	Azul	A	2,19	0,52	1,79	42,1	0,40	2,48	3,27	0,14	0,03	1,65	0,39	0,13	0,23	-	6,04	-	38,6
TRL01/04	Azul	A	1,97	0,51	2,47	44,9	0,24	4,25	2,99	0,17	-	2,40	0,64	0,19	-	-	5,45	-	33,8
TRL01/10	Azul	A	2,16	0,51	1,93	39,9	0,27	1,68	2,75	0,15	0,03	2,18	0,45	0,15	0,35	-	6,56	-	40,9
TRL01/226	Azul	CS	2,72	0,49	1,93	42,8	0,28	3,14	3,05	0,16	-	1,82	0,52	0,15	0,25	-	6,24	-	36,4
TRL01/231	Azul	CS	2,53	0,45	2,26	41,3	0,55	2,13	2,43	0,11	-	1,98	0,35	0,15	0,17	-	5,33	-	40,3
TRL01/231	Azul	CS	2,57	0,47	2,00	41,2	0,48	2,13	2,42	0,15	-	2,00	0,47	0,15	0,18	-	5,48	-	40,3
TRL01/229	Azul	P	2,07	0,30	1,88	39,5	0,66	2,43	1,99	0,12	0,02	1,46	0,38	0,19	0,30	1,65	6,05	-	40,9
TRL01/0231	Azul	P	1,49	1,04	4,34	51,1	0,11	2,58	4,51	0,15	-	1,05	0,26	-	-	3,37	8,46	-	21,5
TRL01/225	Verde	A	1,21	0,58	2,39	38,6	0,18	3,01	3,24	0,18	0,09	1,00	-	-	2,99	-	1,83	-	44,7
TRL01/225	Verde	A	1,17	0,57	2,50	39,6	0,24	3,14	3,09	0,18	0,03	0,95	-	-	2,55	-	1,82	-	44,1
TRL01/228	Verde	A	0,90	0,65	3,07	37,5	0,24	1,88	3,87	0,18	0,03	0,99	-	-	1,83	-	1,35	-	47,5

Tabela 1 (continuação)

Amostras	Cor do vidro	Técnica	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Cl	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	CoO	NiO	CuO	As ₂ O ₃	SnO ₂	BaO	PbO
TRL01/246	Verde	A	1,11	0,37	2,14	36,5	0,34	1,38	2,41	0,17	-	0,84	-	-	3,44	-	1,84	-	49,5
TRL01/226	Verde	CS	0,54	0,27	1,45	34,4	0,40	1,25	1,46	0,14	-	0,72	-	-	3,07	-	1,37	-	54,9
TRL01/226	Verde	CS	0,59	0,34	1,62	35,6	0,29	1,24	1,95	0,15	-	0,92	-	-	2,72	-	1,60	-	52,9
TRL01/231	Verde	CS	1,09	0,29	2,15	39,6	0,40	1,43	1,60	0,19	-	0,63	-	-	2,21	-	1,68	-	48,7
TRL010/230	Verde	P	0,25	0,25	3,58	38,5	0,19	0,56	0,48	-	-	0,52	-	-	2,02	-	-	-	53,7
TRL011/12	Verde	P	2,28	0,55	1,24	40,4	-	1,42	2,18	0,12	-	0,61	-	-	3,05	-	5,55	-	42,6
TRL01/225	Âmbar	A	0,50	0,30	1,64	30,7	0,28	1,20	2,10	0,11	-	3,22	-	-	0,10	-	0,50	-	59,4
TRL01/246	Âmbar	A	0,65	0,39	2,29	35,3	0,21	1,62	2,61	0,14	-	4,29	-	-	0,11	-	0,40	-	52,0
TRL011/10	Âmbar	A	0,79	0,34	2,81	40,9	-	2,08	1,85	0,16	-	3,13	-	-	-	-	0,78	-	47,1
TRL01/226	Âmbar	CS	0,82	0,57	2,35	36,9	0,19	1,68	3,87	0,18	-	3,80	-	-	0,08	-	0,45	-	49,0
TRL01/231	Âmbar	CS	1,14	0,27	2,25	39,9	0,21	2,77	1,48	0,16	0,03	4,23	-	-	-	-	0,46	-	47,1
TRL01/228	Castanho	A	0,85	0,50	2,87	38,6	0,19	1,77	3,06	0,20	0,79	2,59	-	-	0,25	-	0,90	-	47,4
TRL011/04	Castanho	A	1,40	0,67	2,78	41,2	0,21	3,46	3,14	0,19	2,34	1,41	-	-	0,12	-	1,23	0,19	41,7
TRL01/226	Castanho	CS	0,92	0,57	2,34	34,3	0,23	1,64	3,59	0,19	-	3,79	-	-	0,10	-	0,80	-	51,5
TRL01/226	Castanho	CS	0,94	0,59	2,38	34,7	0,21	1,63	3,55	0,19	0,80	3,60	-	-	0,10	-	0,73	-	50,6
TRL01/231	Castanho	CS	1,46	0,36	3,12	41,5	0,25	2,38	1,08	0,18	3,04	1,43	-	-	0,06	-	0,49	0,21	44,4

Técnica: A=aresta; CS=corda-seca; P=plano.

Teor em óxido de estanho

O SnO₂ foi detectado no vidrado de todas as amostras excepto numa com um vidrado plano verde-escuro (TRL010/230). Distinguem-se dois grupos de vidrados em relação aos teores de SnO₂: os brancos e azuis, opacos, com valores entre 4 e 11 % e os âmbar, verdes e castanhos, transparentes, com teores de SnO₂ entre 0,4 e 2 %. Comparando com outros estudos sobre azulejos hispano-mouriscos em Portugal, observa-se que os azulejos do Mosteiro de Santa Clara-a-Velha (SCV), em Coimbra, contêm teores em SnO₂ em vidrados brancos e azuis ligeiramente superiores (entre 7 e 14 %) aos da colecção TRL [21]. No estudo de dois azulejos de Santo António da Charneca (SAC), verificou-se que o vidrado estanífero branco apresenta teores de 8 % num azulejo e 18 % noutro [31]. Os valores encontrados estão também de acordo com os teores de SnO₂ observados em cerâmicas islâmicas e hispano-mouriscas das regiões de Múrcia e Paterna (Espanha) [32-33]. Outros autores estabelecem uma comparação entre vários centros de produção de Espanha, com peças de vidrado estanífero opaco do século X ao século XIV, cuja composição em SnO₂ varia entre 5 e 15 %, consoante a época e região [34].

No conjunto dos vidrados verde, âmbar e castanho, geralmente com menores teores em SnO₂, existem duas amostras que são excepção. A amostra TRL011/12 (plana, verde-clara) tem um teor elevado de SnO₂ (6 %) equivalente ao observado nos vidrados opacos. Neste caso, o estanho proporciona uma base branca que com adição de óxido de cobre produz uma tonalidade verde-turquesa. Por outro lado, a amostra TRL010/230, plana, sem estanho, apresenta a cor verde mais escura observada. Baixos teores em SnO₂ já foram identificados noutras colecções, como em SCV [21], ou noutros locais da Península Ibérica, entre os séculos X e XII, em vidrados cerâmicos islâmicos de corda-seca, tipicamente transparentes [32-33].

Cor azul

A cor azul é obtida pelo uso de óxido de cobalto, cujo minério utilizado como matéria-prima tem a particularidade de conter diferentes combinações de elementos químicos que podem ser relevantes para obter informação sobre a proveniência e datação [34-37]. Na colecção de azulejos TRL, os vidrados azuis apresentam diferentes combinações de elementos associados ao cobalto, maioritariamente Co-Fe-Ni-Cu. A associação Co-Fe-Ni-Cu-As foi identificada em duas amostras (TRL01/229 e TRL01/246) e a Co-Fe-Ni na amostra TRL011/04. A amostra TRL010/231 (azulejo plano), que apresenta a combinação Co-Fe-As, destaca-se pela não detecção de NiO e de CuO e pelo teor elevado de As₂O₃ (3%). A combinação observada nos vidrados azuis de SCV é Co-Fe-Ni-Cu [21], similar à generalidade da colecção TRL. Este resultado está de acordo com estudos recentes em vidrados cerâmicos de Espanha e Itália, dos séculos XIV e XVI [34]. Na colecção de azulejos de SAC, a combinação encontrada em dois exemplares azuis é Co-Fe-Ni-As [21]. No século XVI, a Alemanha tornou-se

o grande produtor de minério de cobalto, sendo Freiberg e Schneeberg os centros de extracção do minério do qual era obtido o pigmento usado na Europa, com teores de Ni e As elevados [37-38]. Deste modo, os azulejos que contêm As na composição do vidrado azul poderão eventualmente pertencer a uma cronologia ligeiramente posterior à dos restantes.

Cores verde, castanho e âmbar

A cor verde dos vidrados é obtida através da utilização de óxido de cobre numa matriz plúmbica, tendo sido obtidos teores de CuO entre 2 e 3 %. Os vidrados de cor âmbar resultam da adição de Fe₂O₃, com valores que variam entre 3 e 4 %. Os valores de CuO na cor verde e de Fe₂O₃ na cor âmbar, observados nas colecções SCV e SAC, são similares aos obtidos na colecção do TRL [21, 31]. A cor castanha nos vidrados surge pela adição de MnO; neste caso com valores entre 1 e 3 %. O BaO foi identificado em duas amostras (TRL01/231 e TRL011/04) associado ao Mn. O Fe₂O₃ apresenta também teores superiores no vidrado castanho quando comparado com o âmbar.

Caracterização morfológica e mineralógica (SEM-EDS e μ -Raman)

A caracterização morfológica e mineralógica do vidrado e da zona de interface entre o vidrado e a pasta cerâmica é da maior importância como fonte de informação acerca da tecnologia de produção [21, 24-25, 39]. Apenas os vidrados brancos e as suas interfaces foram objecto deste estudo. A análise por μ -Raman foi usada em zonas previamente analisadas por SEM-EDS, complementando a informação obtida por esta técnica. Quando observadas ao microscópio óptico as amostras apresentam vidrados homogéneos com presença de algumas bolhas. Na análise por SEM-EDS, em geral, todos os vidrados são homogéneos, com poucas inclusões cristalinas. Os cristais de SnO₂ estão uniformemente distribuídos em pequenos

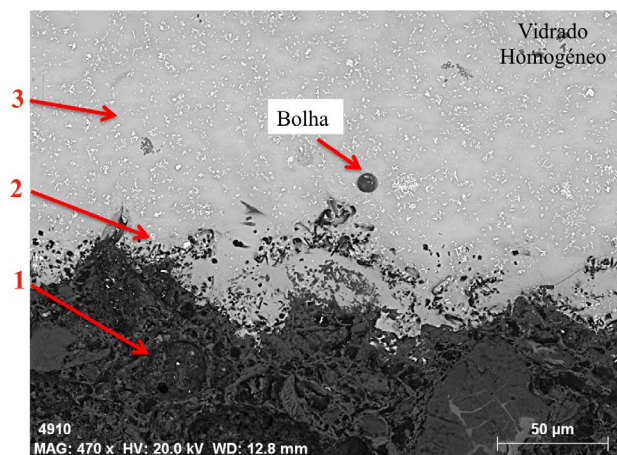


Figura 2. Imagem de SEM-EDS do vidrado branco da amostra TRL01/267: 1 – corpo cerâmico; 2 – interface; 3 – vidrado.

Tabela 2Minerais identificados nos vidrados brancos da colecção do TRL por μ -Raman

Amostras	Zona de análise	Cassiterite (SnO ₂)	Anortite (CaAl ₂ Si ₂ O ₈)	Ortoclase (KAlSi ₃ O ₈)	Diópsido (CaMgSi ₂ O ₆)	Hematite (Fe ₂ O ₃)	Quartzo (α -SiO ₂)	Volastonite (CaSiO ₃)
TRL01/225	Interface	X	–	X	–	X	–	–
TRL01/231	Interface	X	–	–	X	–	–	X
TRL01/246	Interface	X	X	–	X	X	–	–
TRL011/09	Interface	X	–	–	–	X	X	–
TRL011/10	Interface	X	–	X	–	–	X	–
TRL011/04	Vidrado	X	–	–	–	–	–	–

aglomerados, identificados por EDS pela sua composição química rica em Sn e, posteriormente, por μ -Raman através da banda característica a 633 cm⁻¹ (Tabela 2). Na zona de interface entre o vidrado e corpo cerâmico existem bolhas e muitas inclusões minerais. Alguns estudos referem que a homogeneidade do vidrado pode estar associada ao uso de frita (vidro moído) [40-41]. A figura 2 é representativa da morfologia observada na generalidade dos vidrados brancos (Figura 2).

A largura dos vidrados varia bastante dentro da colecção com valores aproximadamente entre 230 e 540 μ m. É de realçar que este parâmetro frequentemente varia dentro da própria amostra [21]. O tamanho da interface vidrado-chacota é também variável dentro da colecção. Em geral, as interfaces apresentam valores variáveis entre 50 μ m e 80 μ m. Os valores extremos de largura da interface são de aproximadamente 20 μ m para a amostra TRL011/10 e de aproximadamente 120 μ m para a amostra TRL01/231. Na literatura é referido que os azulejos obtidos a partir de um processo de monocozedura utilizando vidrados plúmbicos sem estanho apresentam um tamanho de interface maior (30-40 μ m) do que o obtido por processo de dupla cozedura (5-10 μ m) [23, 42]. Contudo, os estudos efectuados englobam apenas vidrados plúmbicos sem estanho, o que não permite tirar conclusões relativamente à colecção TRL (vidrados plúmbicos contendo estanho).

A zona de interface vidrado-chacota, em geral, apresenta um maior número de inclusões e bolhas nas amostras mais irregulares e heterogéneas (como as amostras TRL01/231, TRL011/04 e TRL01/267). Esta zona de interface evidencia uma distribuição elevada dos elementos K e Mg (Figura 3). A análise por μ -Raman (Tabela 2) identifica feldspatos potássicos, nomeadamente, ortoclase (KAlSi₃O₈), e diópsido (CaMgSi₂O₆); como os minerais mais comuns. Verificou-se ainda a presença de anortite (CaAl₂Si₂O₈) e volastonite (CaSiO₃).

A zona de interface das amostras TRL01/225 e TRL011/09 contém Fe sob a forma de hematite (Fe₂O₃), possivelmente devido à migração do ião ferro da chacota durante a cozedura (Tabela 2). No vidrado podem também aparecer inclusões resultantes de migração/difusão durante

a cozedura, assim como bolhas provenientes da libertação de gases devido à decomposição de matérias-primas usadas na produção azulejar [4, 23]. Os vidrados das amostras TRL011/04, TRL01/246 e TRL01/225 apresentam inclusões ricas em K, possivelmente referentes a feldspatos potássicos, e a amostra TRL01/246 inclusões ricas em Ca, sugerindo a presença de feldspatos cálcicos junto à

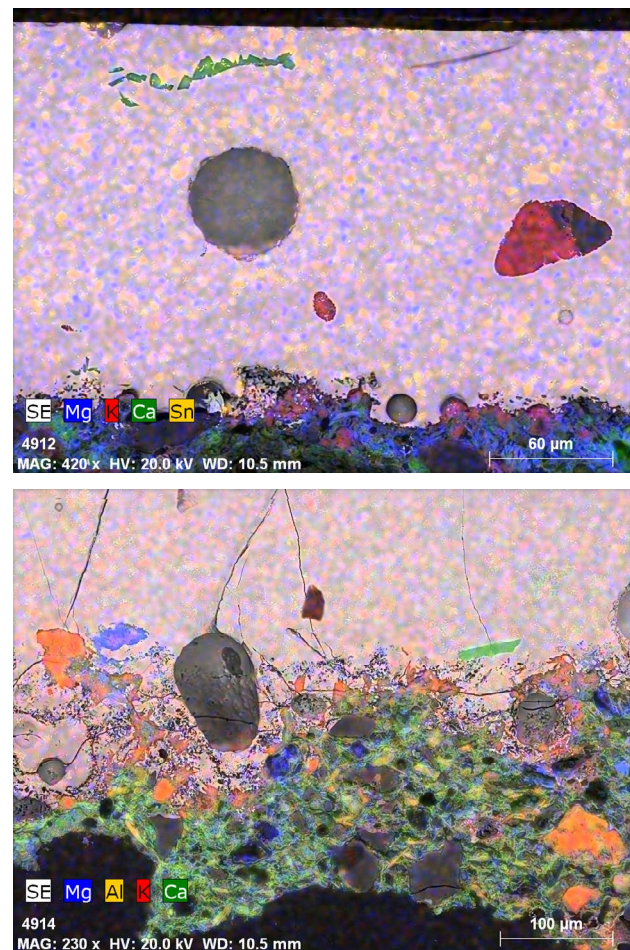


Figura 3. Mapeamento elementar por SEM-EDS na zona de interface vidrado/chacota: a) amostra TRL01/246: Mg – azul; K – vermelho; Ca – verde; Sn – amarelo; b) amostra TRL01/231: Mg – azul; K – vermelho; Al – amarelo; Ca – verde.

Tabela 3
Composição química, em percentagem mássica (valores normalizados), obtida por μ -PIXE para o corpo cerâmico dos azulejos do TRL

Amostras	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	S	Cl	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	MnO	Fe ₂ O ₃	ZnO
TRL01/225	0,93 ± 0,05	3,27 ± 0,20	13,47 ± 0,37	56,88 ± 0,29	0,25 ± 0,03	0,14 ± 0,01	0,09 ± 0,01	1,94 ± 0,11	17,12 ± 0,60	0,60 ± 0,04	-	0,10 ± 0,00	5,21 ± 0,16	-
TRL01/226	0,98 ± 0,03	2,83 ± 0,11	12,83 ± 0,42	52,19 ± 1,50	0,14 ± 0,02	0,25 ± 0,01	0,09 ± 0,01	2,02 ± 0,16	22,92 ± 0,91	0,63 ± 0,06	-	0,08 ± 0,00	5,05 ± 0,20	-
TRL01/228	1,09	2,95	13,57	54,83	0,38	0,17	0,18	1,79	19,10	0,62	-	0,12	5,21	-
TRL01/229	1,10 ± 0,09	3,14 ± 0,04	13,62 ± 0,21	56,68 ± 0,77	0,22 ± 0,03	0,25 ± 0,02	0,26 ± 0,01	2,51 ± 0,13	16,19 ± 0,29	0,65 ± 0,01	-	0,08 ± 0,00	5,31 ± 0,20	-
TRL01/230	0,88 ± 0,04	2,91 ± 0,16	12,87 ± 0,76	56,70 ± 1,68	0,51 ± 0,05	0,14 ± 0,01	0,17 ± 0,02	2,20 ± 0,07	18,03 ± 0,37	0,64 ± 0,06	-	0,12 ± 0,04	4,83 ± 0,32	-
TRL01/231	1,61 ± 0,10	4,20 ± 0,16	11,90 ± 0,70	51,23 ± 0,81	0,22 ± 0,07	0,19 ± 0,01	0,09 ± 0,03	1,54 ± 0,07	23,40 ± 0,52	0,69 ± 0,10	-	0,08 ± 0,03	4,85 ± 0,25	-
TRL01/234	0,78 ± 0,00	2,76 ± 0,01	12,05 ± 0,16	48,98 ± 1,92	0,24 ± 0,13	0,20 ± 0,00	0,08 ± 0,00	1,90 ± 0,11	27,50 ± 1,62	0,64 ± 0,04	-	0,09 ± 0,00	4,71 ± 0,08	0,07 ± 0,01
TRL01/246	0,69	3,44	11,24	55,99	-	0,17	0,17	2,02	21,30	0,59	-	0,09	4,31	-
TRL01/267	0,88 ± 0,01	3,38 ± 0,04	14,85 ± 0,05	44,23 ± 0,51	0,94 ± 0,41	0,47 ± 0,01	0,13 ± 0,01	1,46 ± 0,04	26,95 ± 0,79	0,62 ± 0,03	-	0,11 ± 0,02	5,40 ± 0,03	-
TRL01/267	1,40 ± 0,02	3,86 ± 0,04	12,81 ± 0,11	54,48 ± 0,77	0,25 ± 0,02	0,23 ± 0,00	0,09 ± 0,02	1,82 ± 0,03	19,34 ± 0,36	0,68 ± 0,05	-	0,11 ± 0,01	4,87 ± 0,15	0,07 ± 0,01
TRL01/230	1,14 ± 0,10	1,44 ± 0,09	17,18 ± 0,55	63,88 ± 3,02	0,12 ± 0,02	0,10 ± 0,02	0,15 ± 0,00	3,84 ± 0,16	3,56 ± 0,21	1,29 ± 0,66	-	-	7,29 ± 2,44	-
TRL01/04	1,09 ± 0,12	2,80 ± 0,22	11,75 ± 0,75	57,41 ± 2,12	0,17 ± 0,00	0,11 ± 0,01	0,11 ± 0,01	1,92 ± 0,13	19,48 ± 0,67	0,61 ± 0,04	-	0,07 ± 0,00	4,50 ± 0,35	-
TRL01/06	0,97 ± 0,04	2,89 ± 0,05	12,97 ± 0,27	49,32 ± 0,91	0,20 ± 0,04	0,20 ± 0,00	0,08 ± 0,01	2,28 ± 0,14	25,14 ± 0,85	0,66 ± 0,03	-	0,09 ± 0,01	5,07 ± 0,04	0,11 ± 0,00
TRL01/08	0,92 ± 0,08	2,96 ± 0,17	12,96 ± 1,28	58,95 ± 3,88	0,28 ± 0,08	0,17 ± 0,01	0,17 ± 0,01	1,77 ± 0,21	16,23 ± 1,75	0,63 ± 0,11	-	0,06 ± 0,01	4,91 ± 0,38	-
TRL01/09	1,16 ± 0,06	1,91 ± 0,22	14,03 ± 0,52	58,88 ± 2,88	0,20 ± 0,06	0,15 ± 0,03	0,18 ± 0,03	2,40 ± 0,44	15,56 ± 1,88	0,81 ± 0,06	0,03 ± 0,00	0,04 ± 0,00	4,21 ± 0,37	0,06 ± 0,00

Um ponto de análise (amostras TRL01/228 e TRL01/246) ou média ponderada de três pontos ± desvio padrão (restantes amostras).

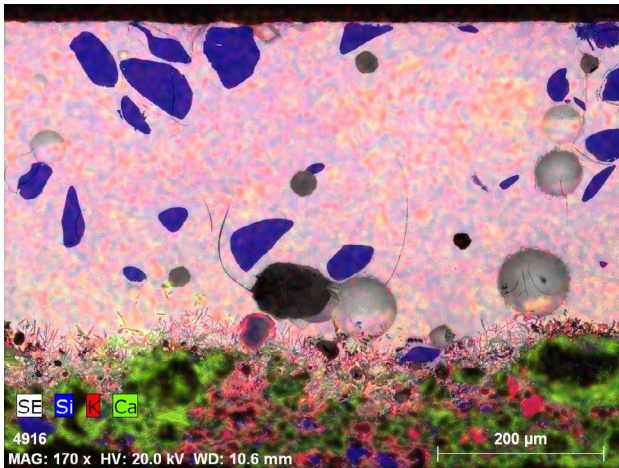


Figura 4. Imagem de SEM-EDS de um vidro heterogêneo com inclusões ricas em Si (amostra TRL 011/09): Si – azul; K – vermelho; Ca – verde.

superfície da amostra. A análise por SEM-EDS detectou, na amostra TRL011/04, um cristal de grandes dimensões (cerca 84 µm), de forma rectangular, contendo Zr, uma inclusão proveniente das areias usadas como matéria-

prima. Em termos comparativos, as fases mineralógicas observadas por μ -Raman nos vidrados e interface dos azulejos da colecção TRL são semelhantes às observadas para azulejos da colecção SAC, onde se encontrou diópsido, feldspatos potássicos e feldspatos cálcicos [31]. Na colecção SCV, a interface apresenta ainda volastonite [21]. Em relação à tecnologia de produção, a presença destes minerais pode sugerir a utilização de temperaturas elevadas, eventualmente próximas de 1000 °C. A amostra TRL011/09 parece distinta das restantes por apresentar um vidro heterogêneo com um grande número de inclusões e bolhas (Figura 4). Provavelmente, remete para outra cronologia e/ou tecnologia de produção [42-43].

Corpo cerâmico – pastas

As pastas cerâmicas da colecção de azulejos do TRL apresentam, em geral, uma coloração creme/rosa, excepto no caso da amostra TRL010/230 com uma pasta vermelho escuro. As pastas analisadas (Tabela 3) são calcílicas, sendo os óxidos maioritários SiO_2 (44-59 %), CaO (16-28 %) e Al_2O_3 (11-14 %). Os óxidos minoritários são Fe_2O_3 (4-5 %), K_2O (1-3 %), Na_2O (0,7-2 %) e MgO (2-4 %). A

Tabela 4

Minerais identificados no corpo cerâmico dos azulejos do TRL por μ -Raman

Amostras	Quartzo (α - SiO_2)	Hematite (α - Fe_2O_3)	Calcite + Hematite	Rútilo (TiO_2)	Magnetite (Fe_2O_4)	Diópsido ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$)	Calcite (CaCO_3)	Albite ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$)	Ortoclase (KAlSi_3O_8)	Anátase (TiO_2)
TRL01/225	X	X	-	-	-	-	-	-	-	X
TRL01/226	X	-	X	-	-	X	X	-	-	-
TRL01/228	-	X	-	-	X	-	-	-	-	-
TRL01/229	X	X	X	-	-	-	-	-	-	-
TRL01/230	X	X	-	-	-	-	-	X	-	-
TRL01/231	X	X	X	-	X	-	X	-	-	-
TRL01/234	X	-	-	-	-	-	X	-	X	-
TRL01/246	X	-	-	-	-	-	X	-	-	X
TRL01/255	X	-	-	-	-	-	-	-	-	X
TRL01/267	X	X	-	-	X	-	-	-	-	-
TRL010/230	X	-	-	-	X	-	-	X	X	-
TRL010/231	X	X	-	-	-	-	X	-	X	-
TRL011/04	X	X	X	X	X	X	X	-	-	-
TRL011/06	X	-	-	-	-	-	X	X	-	-
TRL011/07	X	X	-	-	-	-	-	-	-	-
TRL011/09	X	X	X	X	-	-	-	-	-	-
TRL011/10	X	X	-	-	-	-	-	-	-	-
TRL011/12	X	X	-	-	-	-	X	-	-	-

Os espectros de referência foram retirados da base dados RRUFF (<http://rruff.info/>).

Tabela 5Minerais identificados por μ -DRX no corpo cerâmico dos azulejos da colecção do TRL

Amostras	Quartzo (α -SiO ₂)	Calcite (CaCO ₃)	Plagioclases (Na, Ca)(Si, Al) ₄ O ₈	Gehlenite (Ca ₂ Al ₂ SiO ₇)	Ilite ([(K,H ₃ O)(Al,Mg,Fe) ₂ (Si,Al) ₄ O ₁₀ [(OH) ₂ (H ₂ O)]]	Diópsido (CaMgSi ₂ O ₆)	Volastonite (CaSiO ₃)
TRL01/225	X	X	X	X	X	X	X
TRL01/226	X	X	X	X	X	X	X
TRL01/228	X	X	X	X	–	X	X
TRL01/230	X	X	X	X	–	X	–
TRL01/231	X	X	X	X	–	X	X
TRL01/246	X	X	X	X	–	X	X
TRL010/230	X	X	X	–	X	X	X
TRL010/231	X	X	X	–	–	X	X
TRL011/01	X	X	X	X	X	X	X
TRL011/09	X	X	X	X	–	X	X
TRL011/12	X	X	X	X	–	X	X

coloração clara destas pastas resulta dos elevados teores em CaO [44-45], enquanto tons creme ou rosados estão relacionados com a presença de óxidos de ferro. A amostra TRL010/230 (vidrado plano, verde-escuro) tem uma pasta de coloração vermelha, que se destaca da restante colecção, com valores elevados de SiO₂ (64 %), Al₂O₃ (17 %), Fe₂O₃ (7 %) e baixos teores de CaO (4 %). Esta associação (pasta vermelha-vidrado verde escuro) sugere uma prática comum, tendo sido observada noutras colecções de azulejaria como a do Palácio Nacional de Sintra. Em termos comparativos, a colecção de azulejos de SCV apresenta também pastas calcíticas (cor creme/rosa). Este tipo de pastas calcíticas claras é geralmente usado com vidrados estaníferos, nomeadamente, vidrados brancos opacos, de forma a não interferir com a cor do vidrado [21, 44-45].

Os minerais identificados por μ -Raman (Tabela 4) são característicos de pastas calcíticas, com a presença de calcite (CaCO₃), de plagioclase calcítica e plagioclase potássica e de diópsido (CaMgSi₂O₆).

A análise por μ -DRX realizada em 11 amostras do corpo cerâmico da colecção TRL (Tabela 5) vem complementar os resultados da análise por μ -Raman (Tabela 4). Verificou-se que os minerais identificados são característicos de pastas calcíticas, havendo predominância de quartzo, gehlenite, volastonite, diópsido e plagioclases. A literatura refere que estes minerais são característicos de transformações a temperaturas de cerca de 1000 °C [21, 31, 46-48]. Somente em quatro amostras foi detectada a presença de ilite ((K,H₃O)(Al,Mg,Fe)₂(Si,Al)₄O₁₀[(OH)₂(H₂O)]] que, segundo a literatura [44, 47], pode ser encontrada em pastas mais vermelhas (contendo óxido de ferro) sujeitas a temperaturas até 900 °C, uma vez que este mineral deixa de estar presente a altas temperaturas.

Alguns dos minerais encontrados resultam de transformações mineralógicas. Nas pastas, a presença de Ca sob a forma de calcite, a temperaturas elevadas, origina a formação de gehlenite (Ca₂Al₂SiO₇) que, na presença de quartzo (SiO₂), dá origem à volastonite (CaSiO₃) e anortite (CaAl₂Si₂O₈) [49]. As temperaturas de formação da volastonite e da gehlenite situam-se entre os 950 e 1000 °C [21, 48, 50-51]; portanto, a quantidade final de calcite tenderia a diminuir com o aumento de temperatura caso não tenha havido contaminações (calcite secundária). Nas amostras da colecção TRL, esta é observada em todas as pastas, não sendo possível discriminar se a variação é devida à utilização de matéria-prima particularmente rica em calcário ou a contaminações devido ao contexto arqueológico em que foram encontradas. A anortite e o diópsido são minerais estáveis a partir de 950 °C [48, 51-52]. Os feldspatos como a ortoclase formam-se a altas temperaturas (cerca de 1000 °C) [21, 46] mas podem também ser produtos constituintes das matérias-primas não alteradas durante a cozedura. Segundo a literatura, a hematite, associada a uma coloração vermelha das pastas, surge a temperaturas de 800 °C, mas transforma-se em magnetite a temperaturas entre 950 e 1250 °C [44].

Caracterização física

Porosidade aberta, densidade e distribuição do tamanho de poros

A estrutura porosa dos materiais cerâmicos depende muito das matérias-primas e dos métodos de produção utilizados [53]. Por sua vez, a estrutura porosa destes materiais influencia a sua interacção com a água (absorção

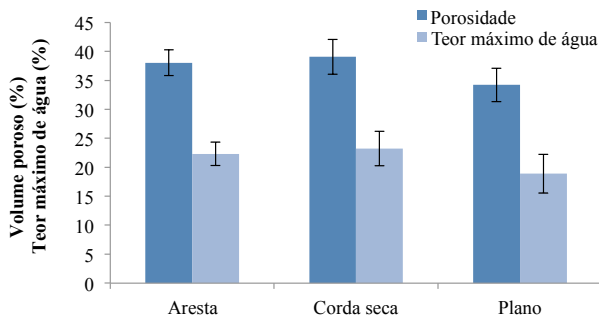


Figura 5. Valores de porosidade e teor máximo de água absorvida nos azulejos hispano-mourisco do TRL (cálculo usando a média ponderada das amostras).

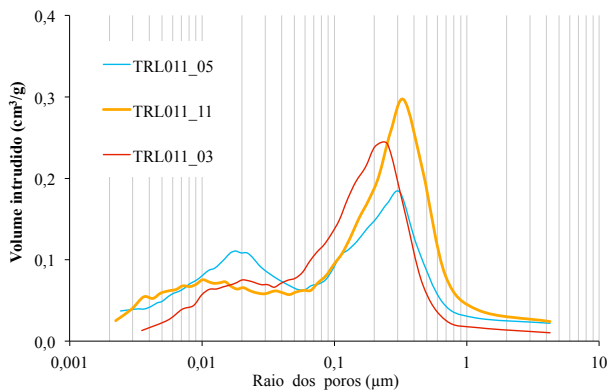


Figura 6. Curvas de distribuição do tamanho de poros de amostras dos azulejos hispano-mouriscos da colecção TRL por MIP.

e secagem de água) e, logo, também os seus mecanismos de envelhecimento e conservação. Como existem poucas referências bibliográficas sobre as características físicas de azulejos hispano-mouriscos [19, 54], tomou-se como referência comparativa neste trabalho, um estudo de caracterização física de azulejos maioritariamente do século XVIII provenientes de Lisboa [55].

Os resultados do estudo de porosidade aberta e do teor máximo de água absorvido nos azulejos hispano-mouriscos da colecção do TRL estão representados na Figura 5 e na Tabela 6. Tal como esperado, os valores de absorção de água estão correlacionados com os de porosidade aberta, aumentando com esta. A gama de

valores de porosidade aberta encontrados nos azulejos das técnicas de aresta e corda-seca estudados apresentam em média, valores ligeiramente inferiores aos dos azulejos planos. Esta diferença pode indicar uma matéria-prima ou tecnologia de produção diferentes neste tipo de azulejos. Quando comparados com os valores de porosidade obtidos em azulejos históricos do século XVIII (Tabela 6 [55]), observa-se que a maioria dos azulejos hispano-mouriscos se situa dentro desta gama embora alguns atinjam valores de porosidade inferiores (TRL010/231, TRL010/230, TRL011/09 e TRL011/12 e TRL01/229). Os valores de teor máximo de água absorvida seguem em linha com os resultados obtidos em relação ao volume poroso, possuindo as amostras menos porosas também um menor teor (Tabela 6) [55].

Observa-se que a distribuição do tamanho dos poros das amostras obtida por porometria por intrusão de mercúrio (Figura 6) é ligeiramente bimodal, correspondendo a dimensão mais frequente dos poros a raios entre 0,2 e 0,3 µm e entre 0,01 e 0,03 µm. Estes resultados sugerem a presença de poros de dimensões mais reduzidas quando comparados com os azulejos do século XVIII, cujo tamanho de raio de poro mais representativo se situa entre 0,5 e 0,7 µm [55]. Também neste estudo os azulejos mais antigos apresentam uma distribuição bimodal com uma pequena proporção de poros com 0,02-0,07 µm de raio o que, tal como no caso dos azulejos hispano-mouriscos, pode indicar a existência de processos de alteração da matriz cerâmica ou diferente método de produção dos azulejos mais antigos.

Coefficiente de absorção de água por capilaridade e capacidade de imbibição

A grande variedade dos valores do coeficiente de absorção de água por capilaridade (quantidade de água absorvida ao longo do tempo por unidade de área antes de atingir o patamar) dos azulejos hispano-mouriscos indica comportamentos bastante distintos relacionados com a presença e a movimentação da água (Figura 7). A amostra TRL01/225 apresenta o coeficiente de absorção de água por capilaridade mais baixo de 1,5 kg·m⁻²·h^{-1/2}, enquanto a amostra TRL011/03 tem o valor mais elevado de 6,1 kg·m⁻²·h^{-1/2}. O coeficiente de capilaridade é influenciado pelas características da

Tabela 6

Valores de porosidade aberta, teor máximo de água e densidade dos azulejos hispano-mouriscos da colecção do TRL e valores característicos de azulejos do século XVIII [55]

Características físicas	Azulejos hispano-mouriscos (TRL)	Azulejos do século XVIII
Porosidade aberta (%)	30 – 42	37 – 44
Teor máximo de água (%)	16 – 26	22 – 28
Densidade real(kg·m ⁻³)	2630 – 2800	2740 – 2810
Densidade aparente (kg·m ⁻³)	1620 – 1920	1600 – 1730

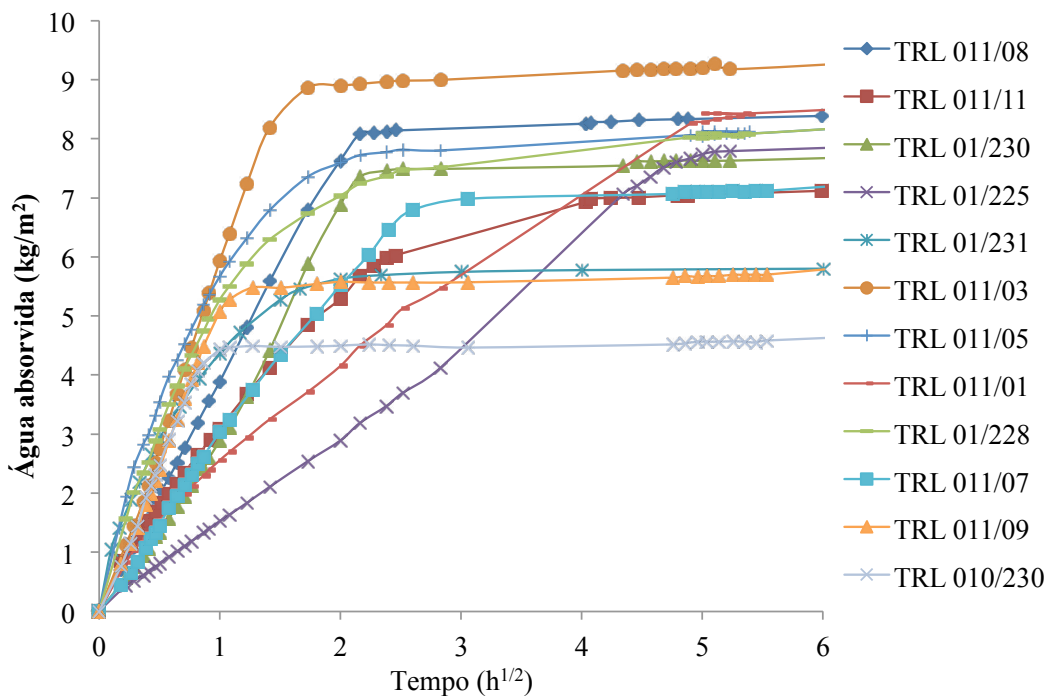


Figura 7. Curvas da capacidade de absorção de água por capilaridade dos azulejos hispano-mouriscos da colecção TRL.

estrutura porosa dos materiais cerâmicos (porosidade, tamanho, forma e interconectividade dos poros) mas também pelos possíveis modificadores superficiais da absorção das superfícies dos azulejos estudados (como sujidade e vestígios de argamassas). Na literatura, os azulejos do século XVIII, apresentam também valores de coeficiente de capilaridade muito variados, entre 0,4 e 5,7 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1/2}$ [55], situando-se os valores dos azulejos hispano-mouriscos dentro desta gama. Os valores da capacidade de absorção de água por imbibição (percentagem de água absorvida por capilaridade em relação à massa seca da amostra) dos azulejos hispano-mouriscos da colecção TRL variam entre 16 e 20 %, exceptuando a amostra TRL010/230 (13 %). Os azulejos do século XVIII apresentam valores de capacidade de absorção de água por imbibição entre 12 e 17 % [55].

Conclusão

O estudo sistemático de caracterização química, morfológica, mineralógica e física realizado na colecção TRL permitiu retirar algumas conclusões e contextualizar esta colecção no panorama azulejar da época.

Em relação à caracterização química da colecção TRL, observaram-se vidrados tipicamente plúmbicos com teores de PbO entre 36 e 59 %. Nas cores branca e azul identificou-se SnO_2 como opacificante com teores entre 4 e 11 %. As outras cores, verde, âmbar e castanho, têm teores mais baixos de SnO_2 , entre 0,4 e 2 %. Os vidrados azuis apresentam combinações do tipo Co-Fe-Ni-Cu e alguns contêm também As. Nos vidrados castanhos observou-se a associação de Fe_2O_3 e BaO ao colorante MnO.

As pastas cerâmicas apresentam composição química em SiO_2 entre 44 e 59 %, CaO entre 16 e 28 % e Al_2O_3 entre 11 e 14 %, típica de pastas calcíticas e semelhante à observada na colecção SCV.

Do ponto de vista morfológico, em geral, os vidrados são homogéneos, com cristais de SnO_2 de pequenas dimensões e poucas bolhas e inclusões, o que pressupõe o uso de fritas [23-25]. A mineralogia observada na zona da interface e as inclusões constam de feldspatos potássicos, dióxido, feldspatos cálcicos e volastonite, o que remete para temperaturas de cozedura de cerca de 1000 °C [30, 47-49]. Nas pastas cerâmicas foram também identificados calcite, plagioclases cálcicas, dióxido, volastonite e gehlenite, fases presentes a temperaturas de cerca de 1000 °C, excepto a calcite.

A caracterização física da colecção TRL permitiu obter valores para os coeficientes de absorção de água por capilaridade entre 1,5 e 6,1 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1/2}$, teores de absorção máximos de água entre 16 e 26 %, distribuição bimodal do tamanho de poros, porosidade aberta entre 30 e 42 %, densidades reais entre 2630 e 2800 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ e densidades aparentes entre 1620 e 1920 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$. Observaram-se valores médios de porosidade aberta para azulejos planos inferiores aos das outras tipologias, o que reforça a possibilidade de terem sido produzidos em épocas ou utilizando tecnologias distintas.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Fundação para a Ciência e Tecnologia (FCT) pelas bolsas SFRH/BD/73007/2010 (S. Coentro) e PTDC/CPC-EAT/4719/2012 (C. Relvas) e pelo financiamento do projecto PTDC/CPC-EAT/4719/2012 e

das unidades de investigação UID/EAT/00729/2013, UID/Multi/04349/2013 e UID/Multi/04449/2013. Os autores agradecem ainda o financiamento através dos projectos LARES (ALENT-07-0224-FEDER-001761) e MICRA.Lab (ALENT-07-0262-FEDER-001868) INALENTEJO/QREN/FEDER.

ORCID

Ana Sofia Leal

 <https://orcid.org/0000-0001-6160-5837>


Luís C. Alves

 <https://orcid.org/0000-0001-5369-5019>


Susana Coentro

 <https://orcid.org/0000-0003-2338-8960>

Sílvia Pereira

 <https://orcid.org/0000-0003-3070-743X>

Teresa Ferreira

 <https://orcid.org/0000-0001-7902-8900>

José Mirão

 <https://orcid.org/0000-0003-0103-3448>

Vânia Solange Muralha

 <https://orcid.org/0000-0001-5488-9069>

Referências

- Trindade, R., *Revestimentos Cerâmicos Portugueses-Meados século XIV à primeira metade do século XVI*, Edições Colibri, Lisboa (2007).
- Santos, R., *O Azulejo em Portugal*, Editorial Sul Limitada, Lisboa (1957).
- Porter, V., *Islamic Tiles*, The British Museum Press, London (1995).
- Mason, R.; Tite, M., 'The beginnings of tin-opacification of pottery glazes', *Archaeometry* **39** (1997) 41-58, <https://doi.org/10.1111/j.1475-4754.1997.tb00789.x>.
- Matthes, W., *Vidriados Cerâmicos: Fundamentos, Propriedades, Recetas, Métodos*, Ediciones Omega, S.A., Barcelona (1990).
- Sabo, R.; Falcato, J., *Azulejos: Arte e História*, Edições INAPA, Lisboa (1998).
- Costa, M., 'Study of 19th century wall tiles for technical replicas development', tese de doutoramento, Departamento de Engenharia Civil – Universidade de Aveiro, Aveiro (2013), <http://hdl.handle.net/10773/12103>.
- Riccardi, M. P.; Duminuco, P.; Tomasi, C.; Ferloni, P., 'Thermal, microscopic and X-ray diffraction studies on some ancient mortars', *Termochimica Acta* **321**(1-2) (1998) 207-214, [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(98\)00461-4](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(98)00461-4).
- Allan, J. W., 'Abu'l-Qasim's treatise on ceramics', *Iran – Journal of the British Institute of Persian Studies* **11** (1973) 111-120.
- Allan, J.; Llewellyn, L.R.; Schweizer, F., 'The history of so-called egyptian faience in Islamic Persia: investigations into Abu'l-Qasim's treatise', *Archaeometry* **15**(2) (1973) 165-173, <https://doi.org/10.1111/j.1475-4754.1973.tb00087.x>.
- Parra, J., *Azulejos: Painéis do Séculos XVI ao Século XX*, vol. 1, Santa Casa da Misericórdia de Lisboa, Lisboa (1994).
- Barros, L.; Cardoso, G.; Gonçalves, A., 'Primeira notícia do forno de S. António da Charneca – Barreiro', in *Actas das 3^{as} Jornadas de Cerâmica Medieval e Pós-Medieval*, Câmara Municipal de Tondela, Tondela (2003) 295-307.
- Fernandes, L., 'Teatro romano de Lisboa – os caminhos da descoberta e os percursos da investigação arqueológica', *Al-Madan* **15** (2007) 27-39.
- Fernandes, L., 'Teatro romano de *Olisipo*: a marca do novo poder romano', in *Arqueologia em Portugal, 150 Anos*, ed. J. M. Arnaud, A. Martins & C. Neves, Associação dos Arqueólogos Portugueses, Lisboa (2013) 765-773.
- Fernandes, L., 'Museu do Teatro Romano (2001-2013): Balanço de uma década de intervenção e novos projectos para o espaço museológico', *Al-Madan* **18** (2013) 51-62.
- Fernandes, L.; Almeida, R. F., 'Um Celeiro da Mitra no Teatro Romano de Lisboa: inércias e mutações de um espaço do séc. XVI à actualidade', in *Velhos e Novos Mundos Estudos de Arqueologia Moderna*, ed. A. Teixeira & J. A. Bettencourt, vol. 1, Centro de História de Além-Mar, Lisboa (2012) 111-122.
- Fernandes, L.; Almeida, R. F.; Loureiro, C., 'Entre o teatro romano e a Sé de Lisboa: evolução urbanística e marcos arquitectónicos da antiguidade à reconstrução pombalina', *Revista de História de Arte* **11** (2014) 19-33.
- 'Tombo da Cidade de Lisboa em 1755, que está no Arquivo Nacional da Torre do Tombo, feita sobre uma copia do mesmo tombo, da letra de José Valentim de Freitas; que está na Associação dos Arqueólogos, por João Marques da Silva, em Junho de 1894', documento, Museu da Cidade, Lisboa.
- Santos, T.; Vaz, M. F.; Pinto, M. L.; Carvalho, A. P., 'Porosity characterization of old Portuguese ceramic tiles', *Construction and Building Materials* **28** (2012) 104-110, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2011.08.004>.
- 'Determinação da absorção de água e da porosidade aberta', EN ISO 10545-3, Instituto Português de Qualidade (2004).
- Coentro, S.; Trindade, R.; Mirão, J.; Candeias, A.; Alves, L.; Silva, R.; Muralha, 'Hispano-Moresque ceramic tiles from the Monastery of Santa Clara-a-Velha (Coimbra, Portugal)', *Journal of Archaeological Science* **41** (2014) 21-28, <https://doi.org/10.1016/j.jas.2013.07.031>.
- Pradell, T.; Molina, G.; Pla, J.; Labrador, A., 'The use of micro-XRD for the study of glaze color decorations', *Applied Physics A* **111** (2012) 121-127, <https://doi.org/10.1007/s00339-012-7445-x>.
- Molera, J.; Vendrell-Saz, M.; Pérez-Arantegui, J., 'Chemical and Textural Characterization of tin glazes in Islamic ceramics from Eastern Spain', *Journal of Archaeological Science* **28** (2001) 331-340, <https://doi.org/10.1006/jasc.2000.0606>.
- Vendrell-Saz, M.; Molera, J.; Roqué-Rosell, J.; Pérez-Arangueti, J., 'Islamic and Hispano-Moresque (múdejar) lead glazes in Spain: a technical approach', *Geological Society of London Special Publications* **257**(1) (2006) 163-173, <https://doi.org/10.1144/GSL.SP.2006.257.01.12>.
- Molera, J.; Vendrell-Saz, M.; Garcia-Vallés, M.; Pradell, T., 'Technology and colour development of Hispano-Moresque lead-glazed pottery', *Archeometry* **39**(1) (1997) 23-39, <https://doi.org/10.1111/j.1475-4754.1997.tb00788.x>.
- Buxeda i Garrigós, J. (1999) 'Alteration and contamination of archaeological ceramics: the perturbations problem', *Journal of Archaeological Science* **26** (3) (1999) 295-313, <https://doi.org/10.1006/jasc.1998.0390>.
- Bendaoud, R.; Guilherme A.; Zegzouti, A.; Elaatmani, M.; Coroado, J.; Carvalho, M. L.; Queralt, I., 'Elemental mapping of Moroccan enamelled terracotta tole works (Zellij) based on X-ray micro-analyses', *Applied Radiation and Isotopes* **82** (2013) 60-66, <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2013.07.001>.
- Manson, R.; Golombek, L., 'The petrography of Iranian Safavid ceramics', *Journal of Archaeological Science* **30** (2003) 251-261, <https://doi.org/10.1006/jasc.2002.0712>.
- Mason, R.; Tite, M., 'The beginnings of Islamic stonepaste technology', *Archaeometry* **36**(1) (1994) 77-91, <https://doi.org/10.1111/j.1475-4754.1994.tb01066.x>.

- 30 Amorós, J. L.; Orts, M. J.; Mestre, S.; García-Ten, J.; Feliu, C., 'Porous single-fired wall tile bodies: influence of quartz particle size on tile properties', *Journal of the European Ceramic Society* **30** (2010) 17-28, <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2009.08.001>.
- 31 Ferreira, L.; Conceição, D.; Ferreira, D.; Santos, L.; Casimiro, T.; Machado, I., 'Portuguese 16th century tiles from Santo António da Charneca's kiln: a spectroscopic characterization of pigments, glazes and pastes', *Journal of Raman Spectroscopy* **45** (2014) 838-847, <https://doi.org/10.1002/jrs.4551>.
- 32 Molera, J.; Pradell, T.; Salvadó, N.; Vendrell-Saz, M., 'Lead frits in Islamic and Hispano-Moresque glazed productions', in *From Mine to Microscope: Advances in the Study of Ancient Technology*, ed. A. J. Shortland, I. Freestone, T. Rehren, Oxhow Books, Oxford (2009) 1-10.
- 33 Tite, M.; Freestone, I.; Mason, R.; Molera, J.; Vendrell-Saz, M.; Wood, N., 'Lead glazes in Antiquity. Methods of production and reason for use', *Archaeometry* **40**(2) (1998) 241-260, <https://doi.org/10.1111/j.1475-4754.1998.tb00836.x>.
- 34 Roldán-García, C.; Coll, J.; Ferrero, J., 'EDXRF analysis of blue pigments used in Valencian ceramics from the 14th century to modern times', *Journal of Cultural Heritage* **7** (2006) 134-138, <https://doi.org/10.1016/j.culher.2006.02.003>.
- 35 Pérez-Arangueti, J.; Montull, B.; Resano, M.; Ortega, J. M., 'Materials and technological evolution of ancient cobalt-blue-decorated ceramics: pigments and work patterns in tin-glazed objects from Aragon (Spain) from the 15th to the 18th century AD', *Journal of the European Ceramic Society* **29** (2009) 2499-2509, <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2009.03.004>.
- 36 Gratuze, B.; Soulier, I.; Barrandon, J.; Foy, D. (1995) 'The origin of cobalt blue pigments in French glass from the thirteenth to the eighteenth centuries', in *Trade and Discovery: The Scientific Study of Artefacts from Post-Medieval Europe and Beyond*, ed. D. R. Hook & D. R. M. Gaimster, British Museum Press, London (1995) 123-133.
- 37 Gratuze, B.; Soulier, I.; Blet, M.; Vallauri, L., 'De l'origine du cobalt: du verre à la céramique', *Revue d'Archéométrie* **20**(1) (1996) 77-94, <https://doi.org/10.3406/arsci.1996.939>.
- 38 Coentro, S.; Mimoso, J. M.; Lima, A.; Silva, A.; Pais, A.; Muralha, V. S., 'Multi-analytical identification of pigments and pigment mixtures used in 17th century Portuguese azulejos', *Journal of the European Ceramic Society* **32**(1) (2012) 37-48, <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2011.07.021>.
- 39 Molera, J.; Pradell, T.; Salvadó, N.; Vendrell-Saz, M., 'Interactions between clay and bodies and lead glazes', *Journal of the American Ceramic Society* **84**(5) (2001) 1120-28, <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2001.tb00799.x>.
- 40 Pérez-Arategui, J.; Ortega, J.M.; Escribe C., 'La tecnología de la cerámica mudéjar entre los siglos XIV y XVI: Las producciones esmaltadas de las zonas de Teruel y Zaragoza', *Avances en Arqueometría 2005. Actas del VI Congreso Ibérico de Arqueometría*, ed. J. Molera i Marimon, J. Frajas i Silva, P. Roura i Grabulosa & T. Pradell i Cara, Universitat i Futur, Girona (2005) 89-95.
- 41 Vendrell-Saz, M.; Molera, J.; Tite, M., 'Optical properties of tin-opacified glazes', *Archaeometry* **42**(2) (2000) 325-340, <https://doi.org/10.1111/j.1475-4754.2000.tb.00885.x>.
- 42 Guilherme, A.; Coroado, J.; Carvalho, M. L., 'Chemical and mineralogical characterization on glazes of ceramics from Coimbra (Portugal) from the sixteenth to nineteenth centuries', *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **395** (2009) 2051-2059, <https://doi.org/10.1007/s00216-009-3132-y>.
- 43 Tite, M., 'The production technology of Italian maiolica: a reassessment', *Journal of Archaeological Science* **36** (2009) 2065-2080, <https://doi.org/10.1016/j.jas.2009.07.006>.
- 44 Molera, J.; Pradell, T.; Vendrell-Saz, M., 'The colour of Carich ceramic pastes: origin and characterization', *Applied Clay Science* **13** (1998) 187-202, [https://doi.org/10.1016/S0169-1317\(98\)00024-6](https://doi.org/10.1016/S0169-1317(98)00024-6).
- 45 Mirti, P., 'On the use of colour coordinates to evaluate firing temperatures of ancient pottery', *Archaeometry* **40**(1) (1998) 45-57, <https://doi.org/10.1111/j.1475-4754.1998.tb00823.x>.
- 46 Pradell, T.; Molera, J.; Salvadó, N.; Labrador, A., 'Synchrotron radiation micro-XRD in the study of glaze technology', *Applied Physics A* **99** (2010) 407-417, <https://doi.org/10.1007/s00339-010-5639-7>.
- 47 Hajjaji, M.; Kacim, S., 'Clay-calcite mixes: sintering and phase formation', *British Ceramic Transactions* **103** (2004) 29-32, <https://doi.org/10.1179/096797804225012701>.
- 48 Rathossi, C.; Pontikes, Y., 'Effect of firing temperature and atmosphere on ceramic made of NW Peloponnese clay sediments. Part I: Reaction paths, crystalline phases, microstructure and colour', *Journal of the European Ceramic Society* **30**(9) (2010) 1841-1852, <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2010.02.002>.
- 49 Traoré, K.; Kabré, T. S.; Blanchart, P., 'Gehlenite and anorthite crystallisation from kaolinite and calcite mix', *Ceramic International* **29**(4) (2003) 377-383, [https://doi.org/10.1016/S0272-8842\(02\)00148-7](https://doi.org/10.1016/S0272-8842(02)00148-7).
- 50 Duminuco, P.; Messiga, B.; Riccardi, M. P., 'Firing process of natural clays. Some microtextures and related phase compositions', *Termochimica Acta* **321** (1998) 185-190, [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(98\)00458-4](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(98)00458-4).
- 51 Trindade, M. J.; Dias, M. I.; Coroado, J.; Rocha, F., 'Mineralogical transformations of calcareous rich clays with firing: a comparative study between calcite and dolomite rich clays from Algarve, Portugal', *Applied Clay Science* **42** (2009) 345-355, <https://doi.org/10.1016/j.clay.2008.02.008>.
- 52 Zuluaga, M. C.; Alonso-Olazabal, A.; Olivares, M.; Ortega, L.; Murelaga, X.; Bienes, J. J.; Sarmiento, A.; Etxebarria, N., 'Classification of glazed potteries from Christian and Muslim territories (Late Medieval Ages, IX-XIII centuries) by micro-Raman spectroscopy', *Journal of Raman Spectroscopy* **43** (2012) 1811-1816, <https://doi.org/10.1002/jrs.4056>.
- 53 Carretero, M. I.; Dondi, M.; Fabbri, B.; Raimondo, M., 'The influence of shaping and firing technology on ceramic properties of calcareous and non-calcareous illitic-chloritic clays', *Applied Clay Science* **20** (2002) 301-306, [https://doi.org/10.1016/S0169-1317\(01\)00076-X](https://doi.org/10.1016/S0169-1317(01)00076-X).
- 54 Carvalho, A. P.; Vaz, M. F.; Samora, M.; Pires, J., 'Characterization of ceramic pastes of Portuguese ancient tiles', *Materials Science Forum* **514-516** (2006) 1648-1652, <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.514-516.1648>.
- 55 Pereira, S., Mimoso, J., 'Physical-chemical characterization of historic Portuguese tiles', relatório LNEC 23/2011-NPC/NMM, Laboratório Nacional de Engenharia Civil, Lisboa (2011).

Recebido: 2017-3-23

Revisto: 2017-11-19

Aceite: 2017-12-2

Online: 2017-12-10



Licenciado sob uma Licença Creative Commons

Atribuição-NãoComercial-SemDerivações 4.0 Internacional.

Para ver uma cópia desta licença, visite

<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/deed.pt>