



Marta Leandro Pessoa e Costa

Licenciada em Conservação e Restauro

**Compatibilidade térmica entre a
grisalha e o vidro – um contributo para
a conservação de vitrais históricos**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Conservação e Restauro

Orientador: Doutora Márcia Vilarigues, Professora auxiliar da
Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa

Co-orientador: Doutora Andreia Ruivo, Investigadora VICARTE,
LAQV -Requimte

Júri:

Presidente: Doutora Maria João Seixas de Melo

Arguente: Doutora Madalena Dionísio

Vogal: Doutora Márcia Vilarigues



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Setembro 2016



Marta Leandro Pessoa e Costa

Licenciada em Conservação e Restauro

**Compatibilidade térmica entre a
grisalha e o vidro – um contributo para
a conservação de vitrais históricos**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Conservação e Restauro

Orientador: Doutora Márcia Vilarigues, Professora auxiliar da
Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa

Co-orientador: Doutora Andreia Ruivo, Investigadora VICARTE,
LAQV -Requimte

Júri:

Presidente: Doutora Maria João Seixas de Melo

Arguente: Doutora Madalena Dionísio

Vogal: Doutora Márcia Vilarigues



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Setembro 2016

Compatibilidade térmica entre a grimalha e o vidro – um contributo para a conservação de vitrais históricos

Copyright © 2016 Marta Leandro Pessoa e Costa, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa.

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

Agradecimentos

Finalmente, passados estes 5 anos na melhor faculdade, posso dizer “YES, I MADE IT!”. Quando se quer muito, consegue-se alcançar tudo! Claro que tudo isto foi possível graças a todas as pessoas que me ajudaram ao longo destes anos.

Em primeiro lugar quero agradecer à minha orientadora Professora Márcia Vilarigues e à minha co-orientadora Andreia Ruivo, por terem aceite este desafio comigo. Pela força, paciência, motivação e incentivo, pela amizade, alegria e boa disposição que demonstraram durante todo este trabalho.

Ao Robert Wiley pela felicidade demonstrada todos os dias e pela cooperação na reprodução dos vidros, sem ele não teria sido possível realizar este trabalho. Ao Sr. Zé Luís pela ajuda no corte dos vidros. À Engenheira Isabel Nogueira, do Instituto Superior Técnico (IST), pelas imagens de SEM, pelo tempo e ajuda na interpretação dos resultados. Ao Doutor Luís Alves, do Instituto Técnico Nuclear (ITN), pela quantificação das minhas amostras de vidro. Ao investigador Prashant Dabas por me ter ajudado nas análises e ensinado bastante sobre o DSC. Ao Departamento de Engenharia Mecânica e Industrial, da FCT, por me ter oferecido o aço para este estudo.

À Ana Maria, um enorme obrigado, pela constante simpatia e ajuda durante todos estes anos universitários, por conseguir fazer tudo e mais alguma, mesmo quando achamos que as situações são impossíveis. Agradeço também à Cremilde por este último ano, pela paciência com as chaves emprestadas e ficheiros para imprimir.

Aos doutorandos da VICARTE, especialmente à Inês Coutinho pela simpatia, paciência de explicar tudo e pela ajuda nas amostras de PIXE; à Andreia Machado, pela sua personalidade e apoio prestado; à Mathilda pelo apoio constante e persistência nos restauros feitos durante este último ano; à Teresa Palomar pela aula de origin e ao Professor António Pires de Matos pela ajuda e conhecimentos transmitidos. Aos doutorandos do DCR, nomeadamente à sportinguista Isabel Pombo, Tatiana Vitorino e à Vanessa Otero, pela amizade, convívio, constante disponibilidade e paciência em me aturar durante estes últimos anos.

Quero agradecer também aos meus colegas de faculdade, que tornaram estes 5 anos inesquecíveis e memoráveis, principalmente às minhas amigas de laboratório – Sara, Carla e Fernanda. À minha família académica, aos colegas de turma e amigos mais próximos, nomeadamente ao Horta, Escada, Sara, Vanessa, Sabala, Nadine, Francisco, Joana, Xana, Milton e Daniela. À grande família MG e aos meus amigos de infância, que continuam presentes na minha vida e que nos momentos mais difíceis nunca me deixaram mal. Ao Artur, pela amizade e cumplicidade demonstrada, por ter estado sempre ao meu lado e por ter insistido comigo para trabalhar mesmo nos momentos mais complicados.

Por último, e mais importante, quero agradecer à minha família – Mãe, Pai e Irmã – porque sem eles, este trabalho nunca teria começado e acabado. Obrigada pela animação, motivação, determinação e confiança em mim!

A todos (e a mim), um sincero OBRIGADO!

Resumo

Os principais problemas de conservação de um vitral histórico devem-se à susceptibilidade química do vidro e ao destacamento da pintura. A grisalha é um tipo de pintura de vitral, produzida pela mistura de óxidos metálicos, com vidro moído à base de chumbo ($\text{SiO}_2 + \text{PbO}$) e um ligante. O seu destacamento é um problema bastante comum, sendo independente da época de produção do vitral. No entanto, é mais frequentemente observado nos vitrais produzidos na primeira metade do século XIX.

O estudo sobre a compatibilidade térmica entre a grisalha e o vidro, nos diferentes períodos históricos, surge com o propósito de compreender se o destacamento desta pintura é uma consequência que está directamente relacionada com os diferentes comportamentos térmicos entre a pintura e o substrato. Assim, produziram-se vidros modelo, com base nas composições obtidas da análise por microfluorescência de raios X por energia dispersiva ($\mu\text{-EDXRF}$) de vitrais da colecção de D. Fernando II, actualmente em exposição no Palácio Nacional da Pena (PNP), datados dos séculos XIV, XVI e XIX, e três receitas de grisalhas, baseadas em três tratados: *Eraclius* (século X), *Pierre le Vieil* (século XVII) e *Georges Bontemps* (século XIX).

Através de uma metodologia inovadora, foi estudado o comportamento térmico das grisalhas e dos vidros produzidos a partir das técnicas de dilatométrica e calorimetria diferencial de varrimento (DSC). Os resultados obtidos revelam diferenças significativas entre as propriedades térmicas da pintura e do substrato, que dão origem a uma baixa compatibilidade entre os dois materiais. Esta fraca compatibilidade poderá ser uma das causas do destacamento da grisalha em vitrais históricos, ao longo do tempo, todavia é necessário uma futura investigação para se mostrar uma possível correlação directa entre a compatibilidade térmica e o destacamento da grisalha em vitrais históricos ao longo do tempo.

Palavras-Chave: vitral, grisalha, vidro, compatibilidade térmica, destacamento

Abstract

The main problems of conservation of historical stained glass are due to the chemical susceptibility of glass and detachment of painting. The grisaille is a type of stained glass painting, produced by mixture of metallic oxides, with lead ground glass ($\text{SiO}_2 + \text{PbO}$) and a binder. The detachment of this painting is a very common problem, being independent of stained glass production period. However, is more frequently observed in stained glass produced in the first half of the 19th century.

The study of thermal compatibility between grisaille and glass, in different historical periods, comes up with a purpose to understand if the detachment of the painting is a consequence that is directly related to the different thermal behaviour between the paint and the substrate. Thus glasses model were produced, based on the compositions obtained from analysis energy dispersive micro x-ray fluorescence (μ - EDXRF), of stained glass from the collection of King Ferdinand II, currently on display at the Palácio Nacional da Pena (PNP), dating from the 14th, 16th and 19th centuries, and three recipes of grisailles, based on three treaties: Eraclius (10th century), Pierre le Vieil (18th century) and Georges Bontemps (19th century).

Following an innovative methodology, it was studied the thermal behaviour of the grisailles and produced glass through dilatometry and differential scanning calorimetry (DSC). The obtained results show relevant differences between the thermal properties of the paint and the substrate, revealing a low compatibility between these two materials, which will lead to the painting detachment, observed in historical stained glasses. Although it's necessary further investigation to prove that a direct correlation between the thermal compatibility and the grisaille detachment of historic stained glass along time exists.

Keywords: stained glass, grisaille, glass, thermal compatibility, detachment

ÍNDICE

1. Introdução	1
1.1. Objectivos	1
1.2. Vitral	1
1.2.1. Fabrico do Vidro.....	1
1.2.2. A arte de pintar vidro com grisalha	2
1.3. Destacamento da grisalha e seu estudo térmico.....	3
2. Parte Experimental	5
2.1. Dos vitrais históricos ao laboratório	5
2.1.1. Produção dos vidros modelo	5
2.1.2. Reprodução de receitas históricas de grisalhas	7
2.2. Métodos analíticos	9
3. Apresentação e Discussão de Resultados	9
3.1. Composição química dos vidros produzidos	9
3.2. Propriedades térmicas dos vidros produzidos	10
3.3. Propriedades morfológicas e térmicas das grisalhas	12
3.4. Compatibilidade térmica entre a grisalha e o vidro.....	18
4. Conclusões	25
5. Referências Bibliográficas	27
6. Anexos	I
Anexo I – Colecção de D. Fernando II	I
Anexo II – Preparação das Amostras	II
Anexo III – Receitas históricas	VIII
Anexo IV – Condições de Análise	IX
Anexo V – Resultados de μ -EDXRF e PIXE	XI
Anexo VI – Resultados de Dilatometria	XIX
Anexo VII – Resultados de DSC	XX
Anexo VIII – Resultados de Microscopia Óptica	XXIII
Anexo IX – Resultados de SEM-EDS	XXIV

Índice de figuras:

Figura 1.2.2.1: Representação esquemática da camada de grisalha sobre o vidro, num corte transversal, antes e depois da cozedura.....	2
Figura 1.3.1: Fotografia de um painel das Janelas do Salão Nobre do Palácio da Pena (PNP2524), datado do século XIX, onde se observa o destacamento da grisalha, © Luís Pavão [14].	3
Figura 1.3.2: Representação de uma curva de expansão térmica.	4
Figura 1.3.3: Representação de uma variação térmica obtida pelo DSC, baseada num esquema em http://www.slideshare.net/MokhtarPashaie/dsc-tga	5
Figura 2.1.1.2: Representação esquemática da reprodução de um vidro, no VICARTE	6
Figura 2.1.2.1: Composição de cada receita de grisalha (Eraclius, Le Vieil e Bontemps).	7
Figura 2.1.2.2: Representação esquemática dos testes de pintura a grisalha, nos três vidros produzidos para serem utilizados como substracto (VA – Vidro A; VB – Vidro B; VC – Vidro C).....	8
Figura 3.2.1: Curvas de expansão térmica do vidro A, B e C.	10
Figura 3.2.2: Curvas de DSC dos três vidros produzidos dos vidros A, B e C.	11
Figura 3.3.1: Microfotografias ópticas de ampliação 5x das superfícies das três grisalhas aplicadas no vidro A.....	12
Figura 3.3.2: Esquema do corte transversal da grisalha de Le Vieil no vidro C.	13
Figura 3.3.3: Imagens resultantes da análise de SEM ao corte transversal das amostras e respectivos mapeamentos elementares, obtidas por electrões retrodifundidos (BSE). A) Grisalha da receita de Eraclius, no vidro A B) Grisalha da receita de Le Vieil, no vidro B, e C) Grisalha da receita de Bontemps, no vidro C.	13
Figura 3.3.4: Curvas de expansão térmica das três grisalhas produzidas.	14
Figura 3.3.5: Curvas de expansão térmica dos três vidros base de chumbo das receitas de Eraclius, Le Vieil e Bontemps.....	15
Figura 3.3.6: Curvas normalizadas de DSC relativas aos componentes da mistura da grisalha de Eraclius (A), de Le Vieil (B), de Bontemps (C) e das três grisalhas (D).	17
Figura 3.4.1: Representação gráfica da diferença de coeficientes de expansão térmica entre os três vidros produzidos e as três grisalhas.	19
Figura 3.4.2: Representação gráfica da diferença de coeficientes de expansão térmica entre os três vidros produzidos e os três vidros base de chumbo das grisalhas.....	20
Figura 3.4.3: Representação gráfica da diferença de temperaturas de transição vítrea entre os três vidros produzidos e os três vidros base de chumbo das grisalhas, obtidos por dilatométria e DSC. ..	21
Figura 3.4.4: Linescans resultantes da análise de PIXE ao corte transversal das amostras de grisalhas	22
Figura 3.4.5: Mapeamento de SEM à secção transversal da amostra de grisalha da receita de Bontemps no vidro C.	23

Figura AI. 1: Representação dos três vitrais selecionados, pertencentes à coleção de D. Fernando II.	I
Figura AII.1: Esquema representativo da preparação das amostras para os diferentes estudos, associados às diferentes análises.	II
Figura AII.2: Fotografias do processo de aplicação da grisalha ao vidro, começando por misturar os componentes, adicionar goma-arábica, umas gotas de água e misturar novamente até se obter uma boa consistência para pintar.	III
Figura AII.3: Colocação das amostras pintadas no forno.	IV
Figura AII.4: Grisalha de Eraclius nos três vidros produzidos.	IV
Figura AII.5: Grisalha de Le Vieil nos três vidros produzidos.	IV
Figura AII.6: Grisalha de Bontemps nos três vidros produzidos (A, B e C), da esquerda para a direita respectivamente.	V
Figura AII.7: Fotografias do processo de corte do vidro: a) marcação da linha sobre o vidro e b) corte com a caneta	V
Figura AII.8: Fotografias das amostras dos vidros produzidos para análise de dilatométrica.	VI
Figura AII.9: Colocação do tubo de quartzo com a grisalha no forno para a cozedura.	VI
Figura AII.10: Três amostras de grisalhas (vidro base de chumbo + pigmento + ligante) após aquecimento: Eraclius, Le Vieil e Bontemps, respectivamente da esquerda para a direita.	VII
Figura AII.11: Três amostras de vidros base de chumbo pertencentes às três grisalhas: Eraclius, Le Vieil e Bontemps, respectivamente da esquerda para a direita.	VII
Figura AII.12: À esquerda, o corte da amostra com uma serra com um cabo de aço com pó de diamante, e à direita, a preparação da montagem das amostras.	VII
Figura AV.1: Espectro do cadinho de cerâmica, obtido por μ -EDXRF.	XI
Figura AV.2: Linescans resultantes da análise de PIXE ao corte transversal das amostras de grisalha da receita de Eraclius: (A) Vidro A, (B) Vidro B e (C) Vidro C.	XVI
Figura AV.3: Linescans resultantes da análise de PIXE ao corte transversal das amostras de grisalha da receita de Le Vieil: (A) Vidro A, (B) Vidro B e (C) Vidro C.	XVII
Figura AV.4: Linescans resultantes da análise de PIXE ao corte transversal das amostras de grisalha da receita de Bontemps: (A) Vidro A, (B) Vidro B e (C) Vidro C.	XVIII
Figura AVII.1: Sobreposição das curvas de DSC do 1) Vidro A e os três vidros de chumbo, 2) Vidro B e os três vidros de chumbo e 3) Vidro C e os três vidros de chumbo.	XX
Figura AVII.4: Sobreposição das curvas de DSC do vidro C.	XXI
Figura AVII.5: Sobreposição das curvas de DSC do ferro fundido queimado.	XXI
Figura AVII.2: Sobreposição das curvas de DSC do vidro A.	XXI
Figura AVII.3: Sobreposição das curvas de DSC do vidro B.	XXI
Figura AVII.6: Sobreposição das curvas de DSC da hematite	XXI
Figura AVII.7: Sobreposição das curvas de DSC do vidro base de chumbo da grisalha de Eraclius.	XXII
Figura AVII.8: Sobreposição das curvas de DSC do vidro base de chumbo da grisalha de Le Vieil.	XXII
Figura AVII.9: Sobreposição das curvas de DSC do vidro base de chumbo da grisalha de Bontemps.	XXII
Figura AVII.10: Sobreposição das curvas de DSC da mistura da grisalha de Eraclius.	XXII

Figura AVII.11: Sobreposição das curvas de DSC da mistura da grisaalha de Le Vieil.	XXII
.....	XXII
Figura AVII.12: Sobreposição das curvas de DSC da mistura da grisaalha de Bontemps.	XXII
Figura. AIX.1: Vidro A.....	XXVI
Figura. AIX.2: Vidro B.....	XXVI
Figura. AIX.3: Vidro C	XXVI
Figura. AIX.4: Vidro A (30 μ m à esquerda, 9 μ m à direita).....	XXVII
Figura. AIX.5: Vidro B.....	XXVII
Figura. AIX.6: Vidro C (30 μ m em cima, 7 μ m em baixo)	XXVII
Figura. AIX.7: Vidro A.....	XXVIII
Figura. AIX.8: Vidro B.....	XXVIII
Figura. AIX.9: Vidro C	XXVIII

Índice de tabelas:

Tabela 2.1.1.1: Composição teórica dos vidros produzidos em percentagem por massa de óxidos (m/m) %.....	6
Tabela 3.1.1: Composição inicial e final dos vidros produzidos em percentagem por massa de óxidos (m/m) %, obtidos por μ -EDXRF e PIXE, respectivamente.....	9
Tabela 3.2.1: Valores da média e desvio padrão da T_g , T_s e α de 5 ensaios por cada vidro, obtidos por dilatométrica.....	10
Tabela 3.2.2: Valores da média da T_g de ensaios dos vidros produzidos, obtidos por dilatométrica e obtidos por DSC.....	12
Tabela 3.3.1: Valores térmicos da mistura dos componentes de cada grisalha, T_g , T_s e α , obtidos por dilatométrica.....	15
Tabela 3.3.2: Valores da média da T_g , T_s e α de três ensaios dos vidros base de chumbo de cada grisalha, obtidos por dilatométrica.....	16
Tabela 3.3.3: Valores da T_g dos vidros de chumbo de cada grisalha, obtidos por dilatométrica e DSC.....	16
Tabela 3.4.1: Valores dos coeficientes de expansão térmica dos vidros produzidos, das grisalhas e dos vidros base de chumbo das mesmas, obtidos por dilatométrica.....	18
Tabela AIII.I: Receitas históricas das grisalhas produzidas neste estudo.....	VIII
Tabela AV.1: Composição dos vidros incolores originais em percentagem por massa de óxidos (m/m) %, obtidos por μ -EDXRF.....	XI
Tabela AVI.1: Valores obtidos de 5 ensaios por cada vidro, através de dilatométrica.....	XIX
Tabela AVII.1: Valores obtidos de 3 ensaios por cada amostra, através de DSC.....	XX
Tabela AVIII.1: Microfotografias ópticas de ampliação 5x das superfícies das grisalhas nos três vidros.....	XXIII
Tabela AIX.1: Imagens resultantes da análise de SEM do corte transversal das amostras, obtidas por eletrões retrodifundidos (BSE) e com uma ampliação de 30 μ m.....	XXIV
Tabela AIX.2: Mapeamentos elementares resultantes da análise de SEM do corte transversal das amostras, com uma ampliação de 30 μ m e 7 μ m.....	XXV

Lista de abreviaturas, siglas e símbolos:

VICARTE	Unidade de Investigação Vidro e Cerâmica para as Artes
PNP	Palácio Nacional da Pena
μ-EDXRF	Microfluorescência de raios X por Energia Dispersiva
PIXE	Espectrometria de raios X induzidos por feixes de iões
MO	Microscopia Óptica
SEM-EDS	Microscopia electrónica de varrimento – Espectroscopia de raios X por Energia Dispersiva
DSC	Calorimetria Diferencial de Varrimento
T_c	Temperatura de cristalização
T_g	Temperatura de transição vítrea
T_s	Temperatura de amolecimento ou de trabalho
α	Coeficiente de expansão térmica
σ	Desvio Padrão à média

1. Introdução

1.1. Objectivos

Com este estudo pretende-se alargar o conhecimento actualmente existente sobre a deterioração de grisalhas, resultante da fraca adesão destas pinturas sobre vidro em vitrais históricos. Para tal foi estudada a compatibilidade térmica entre vidros com composições representativas de diferentes séculos e grisalhas produzidas seguindo receituários históricos coevos.

1.2. Vitral

A história do vitral remete aos tempos medievais, altura em que surgiram na Europa. Os vitrais mais antigos foram encontrados em Inglaterra, durante as escavações arqueológicas no Mosteiro de São Paulo, datando de 686 d.C. [1]. Em Portugal, a história do vitral começa apenas a construir-se a partir da primeira metade do século XV [2]. O vitral era, inicialmente, utilizado para representar histórias bíblicas nas igrejas góticas. As temáticas religiosas representadas através do vidro, permitiam alcançar a união entre o edifício e a luz. A evolução das formas arquitectónicas possibilitou aberturas cada vez maiores nas paredes das igrejas e catedrais, produzindo paredes cheias de cor no interior das igrejas [1–3].

A execução de um vitral era concretizada, inicialmente, na tábua do vitralista, ou seja, na prancha de madeira, que mais tarde foi substituída por cartão. Era sobre esta, que os limites do vitral, as linhas de corte e os elementos para o trabalho de pintura eram assinalados. Posteriormente, o vidro era cortado em fragmentos com as formas e cores indicadas na tábua e, por fim, eram aplicados os pormenores pintados ao vidro, podendo ser a grisalha, esmalte ou amarelo de prata. Os vidros produzidos podiam ser transparentes ou coloridos. As peças de vidro após serem cortadas e pintadas, eram encaixadas numa estrutura constituída por calhas de chumbo, estando de seguida o vitral finalizado para ser colocado na janela. Normalmente, as calhas de chumbo eram unidas por soldadura de liga de chumbo ou estanho [1,2].

1.2.1. Fabrico do Vidro

O vitral surgiu no início da Idade Média, período no qual a composição química do vidro se diversifica, surgindo na Europa Central os vidros potássicos concebido à base das cinzas de faia, carvalho e outras árvores de bosque e os vidros de composição mista para o qual eram misturadas cinzas ricas em sódio e cinzas ricas em potássio, os quais substituíram o vidro sódico [4].

Para a produção de vidro eram utilizadas diferentes matérias-primas que se podem classificar em quatro grupos: vitrificantes, fundentes, estabilizadores e componentes secundários, onde nestes últimos se encontram os corantes, opacificantes, descorantes, entre outros [5]. No caso dos vidros relevantes para este estudo, a sílica forma a rede vítrea, sendo os óxidos de sódio e de potássio os compostos fundentes do vidro, adicionados para diminuir a temperatura de fusão do vidro. Por último os óxidos de cálcio e de alumina existentes nas matérias-primas actuam como estabilizadores de rede, conferindo uma maior resistência química ao produto final [3,6].

A fusão das matérias-primas era realizada em fornos dos quais o vidreiro colhia o vidro fundido com a ponta da cana para a produção da chapa de vidro, por dois métodos distintos. No primeiro, designado por vidro de coroa ou disco, uma bola de vidro formada na cana era transferida para um pontel, sendo obtido um disco por alargamento da abertura, que foi causada pela separação da cana, através da força centrífuga, obtida pela rotação do vidro em torno de um eixo. No segundo método, designado por vidro de cilindro ou manga, a bola era alongada, sofria um corte longitudinal e outro nas extremidades, depois abria-se o cilindro com o calor até se obter uma chapa de vidro, que podia ser posteriormente alisada com um pedaço de madeira. Posteriormente os vidros obtidos eram recozidos para aliviar tensões indesejadas [1,2,7].

1.2.2. A arte de pintar vidro com grisalha

A grisalha foi a primeira forma de tinta vítrea a ser utilizada para pintar na Arte do vitral. A grisalha é um termo de origem francesa – *grisaille* – que significa pintura monocromática, e era utilizada para obter contornos, sombras e texturas, apresentando tonalidades do castanho ao preto. Por regra, esta pintura era aplicada no anverso do painel, ou seja, no interior do edifício, para prevenir a sua deterioração [8–10]. Embora a sua origem seja desconhecida, sabe-se que no início do século X no tratado de Eraclius já existiam receitas para a produção desta pintura, sendo este o mais antigo tratado que faz referência às mesmas [11].

Este tipo de tinta é produzido pela mistura de óxidos metálicos, como óxidos de ferro ou cobre, com vidro moído à base de chumbo ($\text{SiO}_2 + \text{PbO}$), também designado por *rocaille* em alguns tratados. O pó que se obtém é misturado com um ligante (e.g. goma-arábica, urina, vinho) e a tinta assim produzida é aplicada sobre o painel de vidro [12]. Após o aquecimento da grisalha, a temperaturas entre os 650 °C e 700 °C, a pintura adere à superfície do vidro, formando-se uma camada fina de aspecto vítreo. O controlo da temperatura no forno tem um papel fundamental na homogeneidade da grisalha assim como na adesão desta ao substrato de vidro [1].

A representação esquemática, apresentada em baixo na figura 1.2.2.1, exhibe um corte transversal da grisalha onde se consegue observar as diferenças antes e após a sua cozedura [8]. A camada final de grisalha varia habitualmente entre 10 µm e 100 µm, e apresenta uma superfície rugosa devido aos grãos de óxidos metálicos dispersos na matriz vítrea.

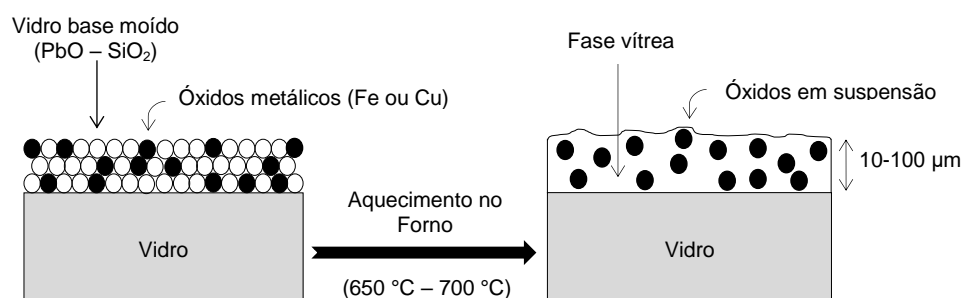


Figura 1.2.2.1: Representação esquemática da camada de grisalha sobre o vidro, num corte transversal, antes e depois da cozedura.

Desde da sua origem até aos nossos dias a grisalha tem sofrido alterações na sua composição. As principais diferenças encontram-se na proporção entre SiO_2 e PbO do vidro base e na introdução intencional de novos óxidos metálicos à medida da sua descoberta. Estas diferenças vão ter fortes implicações no comportamento térmico de cada grisalha.

1.3. Destacamento da grisalha e seu estudo térmico

Os principais problemas de conservação de um vitral histórico devem-se à susceptibilidade química do vidro e destacamento da pintura [13], figura 1.3.1.



Figura 1.3.1: Fotografia de um painel das Janelas do Salão Nobre do Palácio da Pena (PNP2524), datado do século XIX, onde se observa o destacamento da grisalha, © Luís Pavão [14].

A estabilidade e fixação da camada de grisalha à superfície do vidro vai depender do tamanho e homogeneidade da distribuição das partículas de óxidos metálicos, mas também porosidade e não vitrificação do vidro base. A elasticidade da grisalha pode também ter um papel importante no seu destacamento, ou seja, se a camada de espessura da grisalha for fina, a elasticidade vai aumentar e a grisalha tem mais tendência a resistir a deformações. A presença de partículas de pigmento e as condições de aquecimento também são factores que influenciam a elasticidade [15]. Normalmente a degradação mecânica desta pintura começa com a formação de pequenas micro-fissuras. Estas são paralelas à superfície do vidro se as grisalhas foram cozidas a uma temperatura inferior à temperatura de fusão do vidro base ou perpendiculares se resultarem da falta de homogeneidade de materiais que formam a grisalha. Posteriormente, dá-se o destacamento e consequente perda total da grisalha [10]. A perda deste material é um problema de conservação bastante comum, sendo independente da época de produção do vitral. No entanto é mais frequentemente observado nos vitrais produzidos na primeira metade do século XIX [13].

Existem alguns estudos sobre a caracterização das causas de deterioração da grisalha como os de Carmona *et al.* (2006); Schalm *et al.* (2003); Schalm (2000) e Verità (1996), centrados na deterioração química deste material [8,9,16,17]. Verità *et al.* (2001) e Becherini *et al.* (2008), são os primeiros autores a sugerir que as tensões térmicas entre o substrato de vidro e a grisalha podem também levar ao seu destacamento [13,15]. No estudo desenvolvido por Becherini *et al* foi realizada uma comparação entre

as propriedades térmicas do vidro base de chumbo da grisalha e do vidro utilizado como suporte. Os resultados deste estudo mostram que a diferença de coeficientes de expansão térmica entre o vidro de chumbo da grisalha e o vidro produzido são causas prováveis para o aparecimento de fissuras na grisalha, que podem crescer a qualquer momento e dar origem ao seu destacamento [15].

A investigação mais recente sobre este tema foi realizada por Pradell *et al.* (2015), tendo os seus autores concluído que as alterações nas propriedades térmicas da grisalha, resultantes da adição de mais ou menos pigmento e óxido de chumbo ao vidro base, podem também ser causas de uma instabilidade da pintura e conseqüentemente do destacamento da mesma [10]. Para este estudo foram seleccionadas grisalhas datadas do século XVI ao século XX, proveniente de diversos edifícios e catedrais de Espanha. Foi determinada a composição e morfologia destas grisalhas, tendo o seu comportamento térmico sido determinado por calorimetria diferencial de varrimento, DSC. Neste estudo concluiu-se que as alterações de composição vão influenciar as temperaturas ideais para o cozimento das grisalhas, com implicações importantes na fixação das mesmas.

Todos estes estudos apontam para a necessidade de aprofundar o conhecimento sobre as propriedades térmicas do vidro, utilizado como substracto, e da grisalha (como um todo e de cada um dos seus componentes). Para tal existem técnicas fundamentais como a Dilatometria e a Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC -*Differential scanning calorimetry*).

A Dilatometria permite analisar a dilatação de um material durante um ciclo térmico definido, tendo como principal objectivo a determinação dos coeficientes de expansão térmica, para um intervalo de temperaturas definido. A medição é feita através da variação do comprimento de uma amostra, em função da temperatura ou do tempo, se a temperatura for constante, obtendo-se uma curva de expansão térmica, esquematicamente representada na figura 1.3.2. A temperatura de transição vítrea (T_g), é calculada pela intersecção das duas rectas tangentes obtidas em cada uma das regiões lineares de expansão térmica, a temperatura de amolecimento ou de trabalho (T_s), que é obtida no pico da curva, correspondente ao valor máximo de expansão [18,19].

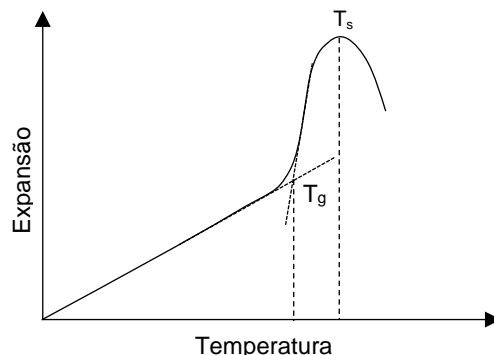


Figura 1.3.2: Representação de uma curva de expansão térmica.

O coeficiente de expansão térmica (α) é calculado, através do software, pela equação (1):

$$\alpha(T_f, T_i) = \frac{\frac{\Delta L}{L_0}(T_f) - \frac{\Delta L}{L_0}(T_i)}{T_f - T_i} \quad \begin{array}{l} L_0 - \text{Comprimento inicial da amostra} \\ T_f - \text{Temperatura final} \\ T_i - \text{Temperatura inicial} \end{array} \quad (1)$$

Sendo que o intervalo de temperatura escolhido para o cálculo de coeficiente de expansão térmica, neste estudo, foi de 25 °C – 300 °C. Existem ainda outros métodos para se calcular este coeficiente, nomeadamente outras fórmulas/equações mais simplificadas e que podem ser feitas à mão [5,6].

A dilatometria vai permitir comparar valores de α entre os vidros produzidos, as grisalhas e os vidros base de chumbo das mesmas, assim como os valores de T_g e T_s .

A calorimetria diferencial de varrimento (DSC -*Differential scanning calorimetry*) é uma técnica analítica que regista o fluxo de energia calorífica associado a transições de fase nos materiais em função da temperatura. O resultado obtido (fig. 1.3.3) fornece dados qualitativos e quantitativos dos processos endotérmicos (absorção de energia calorífica) e exotérmicos (libertação de energia calorífica), associados a alterações de propriedades físicas e/ou químicas, como a T_g e a T_c (Temperatura de cristalização) [20].

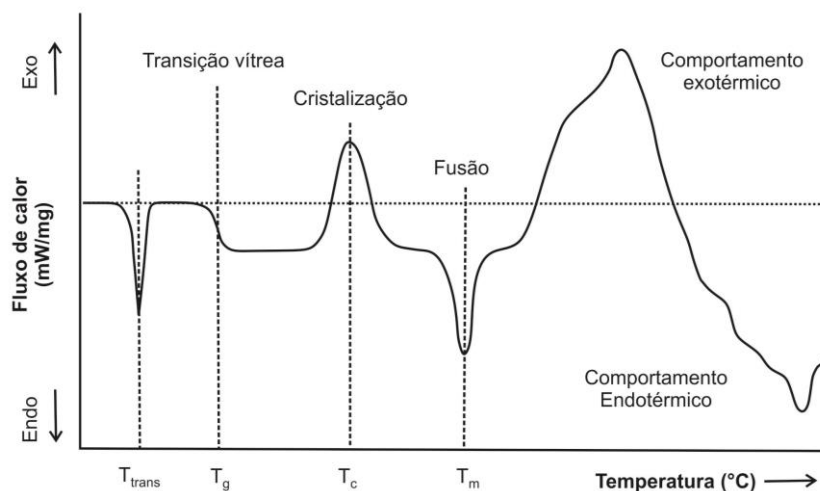


Figura 1.3.3: Representação de uma variação térmica obtida pelo DSC, baseada num esquema em <http://www.slideshare.net/MokhtarPashaie/dsc-tga>.

Os resultados obtidos, neste estudo, vão ajudar-nos a compreender a relação entre o substrato de vidro e as gralhas, ou seja, perceber se o destacamento da pintura poderá estar relacionado com a compatibilidade térmica entre os dois materiais nos diferentes períodos históricos, de modo a ser uma mais-valia para os historiadores e conservadores desta área.

2. Parte Experimental

2.1. Dos vitrais históricos ao laboratório

2.1.1. Produção dos vidros modelo

Para a produção dos vidros modelo, utilizados como substratos para aplicação da gralha, foram selecionadas três composições representativas de diferentes épocas da história da produção do vitral: vidro potássico com alto teor de cálcio (vidro A, século XIV), vidro alcalino misto (Vidro B, século XVI) e vidro sódico (Vidro C, século XIX).

As composições selecionadas foram obtidas da análise por microfluorescência de raios X por energia dispersiva, μ -EDXRF, de vitrais da colecção do Palácio Nacional da Pena (Anexo I, figura AI.1). Foram selecionados três vitrais: *Agnes von Wittelsbach* (PNP2784), datado do século XIV e de origem

alemã, sendo que é o mais antigo vitral conhecido em Portugal; *Templum Domini*, (PNP2869) datado do século XVI, produzido nos Países Baixos e por último, *Theoderic the Great* (PNP2524), datado do século XIX e também de origem alemã.

Na Tabela 2.1.1.1 apresenta-se as composições escolhidas baseadas na quantificação dos dados obtidos por μ -EDXRF.

Tabela 2.1.1.1: Composição teórica dos vidros produzidos em percentagem por massa de óxidos (m/m) %.

ÉPOCA	VIDROS	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	MnO	Fe ₂ O ₃	BaO
Século XIV (Alemanha)	A	3,27	2,00	1,76	50,92	0,47	22,00	17,97	0,99	0,39	0,23
Século XVI (P. Baixos)	B	9,15	3,00	1,75	67,10	0,20	7,00	10,70	0,60	0,50	-
Século XIX (Alemanha)	C	14,14	2,02	2,50	67,86	-	3,79	9,35	0,11	0,23	-

Para proceder com as diferentes reproduções, foi determinada a composição em óxidos, convertido o peso em matéria-prima pura (Anexo II – reagentes de laboratório) e, de seguida, colocada a quantidade pesada na turbula (*TURBULA*® type: T2F, WAB), cerca de 1h para cada vidro, para garantir que todos os componentes ficam bem misturados.

A mistura foi colocada num cadinho de cerâmica e levada ao forno para fundir. Os vidros A e B foram colocados no forno a 1400°C com um patamar de 24 horas, e o vidro C a 1300°C com um patamar de 18 horas, ambos com uma rampa de aquecimento de 6°C por minuto. Esta diferença de temperaturas deveu-se à diferente composição dos vidros e consequente diferença na viscosidade do vidro em fusão.

A matéria vítrea fundida é vertida para a ponta da cana e o vidro trabalhado até se obter um disco (figura 2.1.1.2).

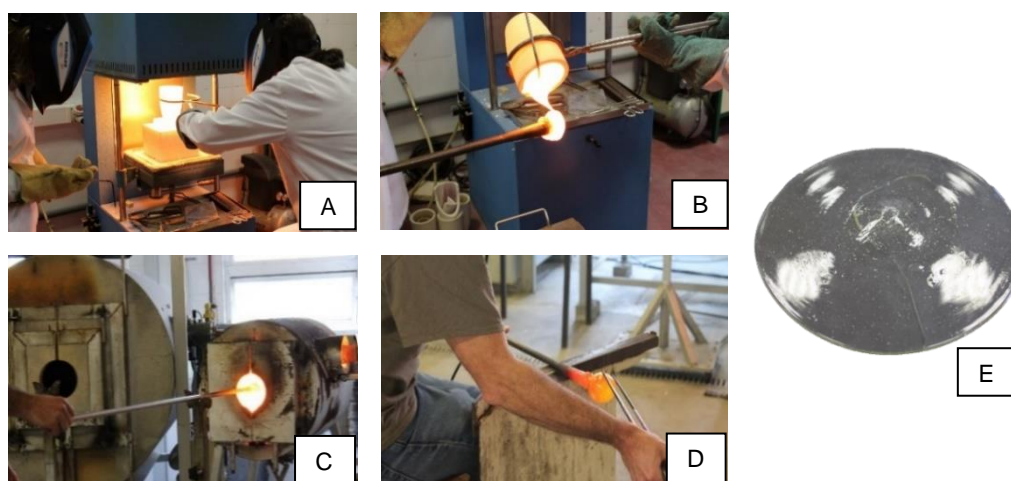


Figura 2.1.1.2: Representação esquemática da reprodução de um vidro, no VICARTE:

(A) Retirar o cadinho; (B) Verter o vidro; (C e D) Trabalho no vidro pelo processo de sopro; (E) Resultado final em forma de disco/rondel.

Para as análises dilatometria foram ainda produzidas varetas de vidro por distensão com pinças de vidreiro. Seguidamente, os vidros foram recozidos a 485°C para aliviar tensões que possam existir, ao qual se seguiu um arrefecimento lento.

Cada disco produzido foi cortado, com o auxílio de uma ponta de diamante, de modo a obter 5 amostras com dimensões aproximadas de 25 x 8 x 5 mm para análises de dilatometria e outras 5 amostras com 30 x 20 x 10 mm para os testes de pintura (Anexo II – figuras AII.1 e AII.7-8). Foram seleccionadas áreas dos discos com menor ondulação e número de bolhas, dadas estas terem implicações no comportamento térmico dos vidros. Para as análises de calorimetria diferencial de varrimento os vidros produzidos foram moídos, de modo a realizar 3 ensaios para cada vidro.

2.1.2. Reprodução de receitas históricas de grisalhas

Foram produzidas grisalhas com base em receitas seleccionadas de três tratados distintos: *Eraclius* (século X), *Pierre le Vieil, L'art de la peinture sur verre et vitrerie* (1774) e *Georges Bontemps, Guide du verrier. Traité historique et pratique de la fabrication des verres, cristaux vitraux* (1868).

A selecção das receitas históricas foi baseada, essencialmente, na diferença de épocas e composição de cada grisalha. Estas receitas foram estudadas por Carla Machado no âmbito da tese de mestrado em conservação e restauro, intitulada “Estudo de produção de grisalhas históricas”. A tradução das receitas históricas, disponível em Anexo III, tabela AIII.1, e a produção dos *rocailles* (vidro base de chumbo) moídos foram realizadas também no âmbito desta tese.

A reprodução das receitas de grisalha consiste em misturar o vidro base de cada receita, designado por vidro base de chumbo ou *rocaille* (agente de fusão), com o óxido metálico (agente colorante) e a goma-arábica (ligante). Na figura 2.1.2.1. estão apresentadas as composições de cada grisalha.

Receita de Eraclius (séc. X)	<ul style="list-style-type: none">• 49% de Ferro Fundido Queimado• 49% de Vidro base de Chumbo (2:1 (PbO: SiO₂))• 2% de Alumina
Receita de Le Vieil (1774)	<ul style="list-style-type: none">• 50% de Ferro Fundido Queimado• 50% de Vidro base de Chumbo (3:1 (PbO:SiO₂))
Receita de Bontemps (1868)	<ul style="list-style-type: none">• 25% de Hematite• 75% Vidro base de Chumbo (71,43(m/m)% Pb₃O₄+28,5(m/m)% SiO₂)

Figura 2.1.2.1: Composição de cada receita de grisalha (*Eraclius, Le Vieil e Bontemps*).

O óxido de ferro utilizado nas receitas do Eraclius e Le Vieil foi obtido através da moagem de um aço com baixo teor de carbono, que é o mais parecido com um ferro fundido queimado, porque hoje em dia é difícil encontrar ferro fundido em pó¹. A mistura dos componentes foi realizada com o auxílio de um pilão e de um almofariz.

¹ Material oferecido pelo Departamento de Engenharia Mecânica e Industrial, da FCT-UNL.

As três grisalhas produzidas foram aplicadas nos diferentes vidros produzidos (A, B e C), tendo-se produzido três replicados (figura 2.1.2.2).

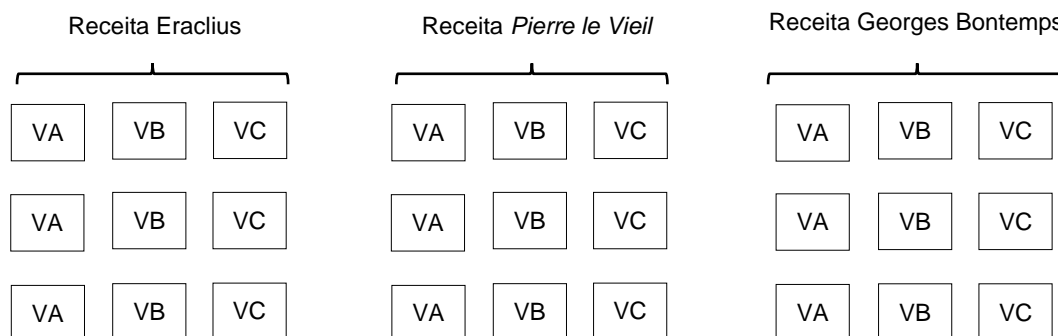


Figura 2.1.2.2: Representação esquemática dos testes de pintura a grisalha, nos três vidros produzidos para serem utilizados como substracto (VA – Vidro A; VB – Vidro B; VC – Vidro C).

A aplicação da tinta sobre o vidro foi feita com a ajuda de uma espátula, de modo a obter uma camada fina e homogénea, colocando fita-adesiva nos extremos das amostras, de modo a que a camada de grisalha fique aproximadamente com a mesma espessura. De seguida e depois de retirada a fita-adesiva, as grisalhas, pintadas sobre os vidros produzidos, foram cozidas a 680 °C durante 30 minutos (rampa de aquecimento 2 °C/min), seguindo-se um arrefecimento lento até à temperatura ambiente (Anexo II, figura AII.2-3). As fotografias das fusões das diferentes grisalhas ao suporte de vidro encontram-se em Anexo II, figura AII.4-6, onde são visíveis as diferentes colorações obtidas para cada receita.

Posteriormente, cortaram-se as amostras, com uma serra com um cabo de aço com pó de diamante, para análise dos cortes transversais por PIXE (espectrometria de raios X induzidos por feixes de iões) e SEM-EDS (microscopia electrónica de varrimento – espectroscopia de raios X por energia dispersiva). A fotografia representativa deste processo encontra-se em Anexo II, figura AII.12. Para as análises de calorimetria diferencial de varrimento foram obtidos pós de cada um dos vidros base, óxidos metálicos e grisalha, de modo a fazer 3 ensaios para cada componente e mistura de grisalha.

Os vidros base de chumbo, utilizados nas receitas de grisalha, foram produzidos para serem analisados por dilatometria e se conseguir obter os respectivos valores térmicos. A sua produção foi realizada num cadinho de cerâmica a 1100°C com um patamar de 1 hora. De seguida, foram vertidos para uma chapa metálica, cortados e polidos para análise. As respectivas fotografias dos vidros base de chumbo produzidos encontram-se em Anexo II, figura AII.11.

As grisalhas foram também produzidas sem suporte de vidro, utilizando tubos cilíndricos de quartzo, onde o fundo fosse tapado e a parte de cima aberta, de maneira a que se obtivesse a mistura compacta. As grisalhas, nunca antes produzidas desta maneira em qualquer estudo, foram cozidas a 680 °C durante 30 minutos (rampa de aquecimento 2 °C/min), seguindo-se um arrefecimento lento até à temperatura ambiente. As respectivas fotografias das fusões das grisalhas cilíndricas encontram-se em Anexo II, figura AII.9-10.

2.2. Métodos analíticos

Para estudar as grisalhas e os vidros produzidos procedeu-se à observação e à análise de ambos os materiais. Foram realizadas análises por microscopia óptica (MO), microfluorescência de raios X por energia dispersiva (μ -EDXRF), espectrometria de raios-X induzidos por feixes de iões (PIXE), microscopia electrónica de varrimento com um detector de energias dispersivas (SEM-EDS), dilatometria e calorimetria diferencial de varrimento (DSC). As condições analíticas e as especificações dos equipamentos utilizados encontram-se em Anexo IV.

3. Apresentação e Discussão de Resultados

3.1. Composição química dos vidros produzidos

Os vidros a ser utilizados como substratos, foram produzidos com base na composição obtida por μ -EDXRF dos vitrais originais (anexo V, tabela AV.1). Na tabela 3.1.1 podemos observar a composição inicial, que foi colocada a fundir, e a composição do vidro produzido, após fusão a temperaturas elevadas, que foi obtida através de análise dos vidros por PIXE. Os principais componentes identificados são a sílica (SiO_2), cujos teores variam entre 51-68 (m/m) %, o óxido de sódio (Na_2O), entre 3-16 (m/m) %, o óxido de potássio (K_2O) entre 3-22 (m/m) %, e o óxido de cálcio (CaO), entre 7-18 (m/m) %. O que significa que os vidros são bastante diferentes, variando entre um vidro potássico com alto teor de cálcio (vidro A), um vidro alcalino misto (vidro B) e um vidro sódico (vidro C) [7,21].

Tabela 3.1.1: Composição inicial e final dos vidros produzidos em percentagem por massa de óxidos (m/m) %, obtidos por μ -EDXRF e PIXE, respectivamente.

VIDRO		Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	K_2O	CaO	MnO	Fe_2O_3	BaO	TiO_2
A	Inicial	3,27	2,00	1,76	50,92	0,47	22,00	17,97	0,99	0,39	0,23	-
	Final	4,02	1,78	5,91	57,02	0,40	16,17	12,98	0,82	0,64	0,20	0,09
B	Inicial	9,15	3,00	1,75	67,10	0,20	7,00	10,70	0,60	0,50	-	-
	Final	9,44	2,46	4,91	68,31	0,28	5,13	8,19	0,53	0,68	-	0,09
C	Inicial	14,14	2,02	2,50	67,86	-	3,79	9,35	0,11	0,23	-	-
	Final	15,55	1,74	4,63	67,39	-	3,03	7,21	0,09	0,31	-	0,06

Nos vidros produzidos os elementos que mais variam, em relação à composição inicial colocada a fundir, são a alumina (Al_2O_3), a sílica (SiO_2) e o óxido de sódio (Na_2O) que aumentaram, e para contrabalançar esta diferença os óxidos de potássio e cálcio (K_2O e CaO) diminuíram. Estas alterações na composição química dos vidros pode estar relacionada com a composição do cadinho de cerâmica e com a interacção entre este e o vidro durante a fusão no forno. O cadinho foi analisado por μ -EDXRF, de maneira a saber quais os seus elementos constituintes e verificar se existe interacção entre os dois

materiais. O espectro obtido encontra-se em Anexo V, na figura AV.1. Da composição do cadinho, apenas o titânio não faz parte da composição teórica do vidro. Este elemento foi detectado por PIXE no vidro final obtido, mostrando que houve interação entre os dois materiais, o que também justifica o aumento do teor de alumina (Al_2O_3) e sílica (SiO_2).

3.2. Propriedades térmicas dos vidros produzidos

As propriedades térmicas dos três vidros produzidos foram obtidas através de dilatométrica e DSC. As curvas de expansão térmica apresentadas na figura 3.2.1. mostram que as diferenças das temperaturas de transição vítrea e amolecimento dos vidros produzidos são bastante perceptíveis. As três curvas apresentam um pico, correspondente à T_s , muito diferente entre elas e com variações entre os 30°C e 50°C para cada vidro.

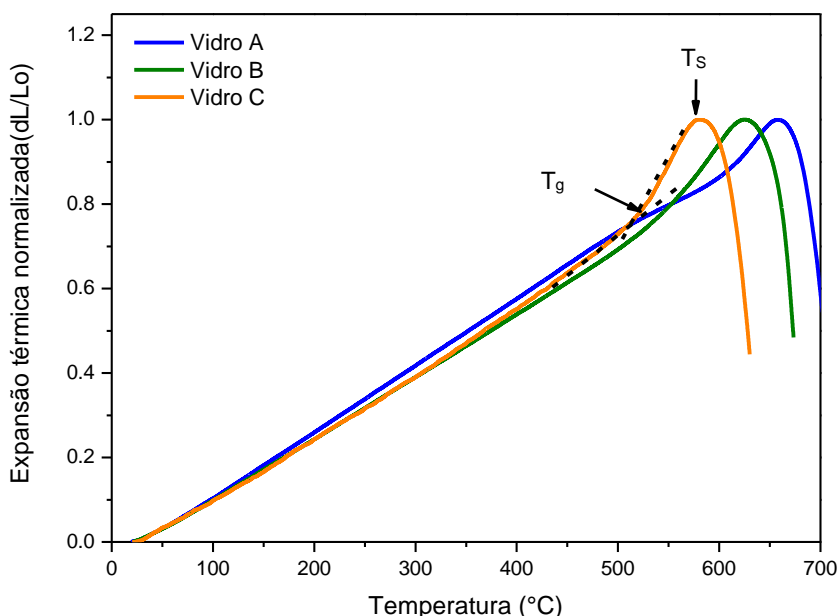


Figura 3.2.1: Curvas de expansão térmica do vidro A, B e C.

Na tabela 3.2.1 são apresentados os valores da média e desvio padrão correspondentes às temperaturas e coeficientes de expansão térmica de cada um deles. A tabela com todos os valores medidos encontra-se em Anexo VI, tabela AVI.1.

Tabela 3.2.1: Valores da média e desvio padrão da T_g , T_s e α de 5 ensaios por cada vidro, obtidos por dilatométrica.

Vidros	T_g (°C) $\pm \sigma$	T_s (°C) $\pm \sigma$	α entre 25-300°C, ($10^{-6}/^\circ\text{C}$)
A	603,4 \pm 1,8	658,6 \pm 5,0	11,2 \pm 0,6
B	545,0 \pm 0,4	629,5 \pm 3,8	8,9 \pm 0,6
C	520,4 \pm 1,1	585,2 \pm 4,3	9,7 \pm 0,4

A principal consequência das diferenças químicas existentes entre os três tipos de vidros é a diferença nas temperaturas de transição vítrea e nas temperaturas de trabalho. O vidro do século XIV possui a mais alta temperatura de transição vítrea, 58°C acima do vidro do século XVI e 83°C do vidro do século XIX. Estes resultados vêm de encontro ao observado durante a produção dos discos de vidro, uma vez que o vidro A, sendo um vidro potássico com um alto teor de cálcio, tem uma T_g mais alta, o que levou à necessidade de mais tempo de trabalho e o vidro C, sendo um sódico, tem uma T_g mais baixa e a produção do disco de vidro foi mais simples.

Os valores de dilatação, correspondentes aos coeficientes, são também diferentes entre os vidros, sendo que o Vidro A é o que dilata mais ($11,2 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$), seguido do Vidro C ($9,7 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$) e por último o Vidro B, que é o que dilata menos ($8,9 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$).

A sobreposição das curvas térmicas, apresentadas em cima na fig.3.2.2, referentes aos resultados obtidos da análise de DSC mostram que é possível observar uma alteração térmica na zona da temperatura de transição vítrea. A T_g é definida pelo ponto de inflexão, que se apresenta assinalado no gráfico com uma seta. Assim, a média da T_g correspondente a três ensaios realizados do vidro A é 640,5°C, do vidro B é 608,9°C, e do vidro C é 558,5°C. Os valores medidos nos três ensaios encontram-se em Anexo VII, tabela AVII.1. Em todos os vidros, a T_g apresenta apenas uma diferença de 40°C (para os vidros A e C) e 60°C (para o vidro B) a mais do que os valores adquiridos no dilatômetro.

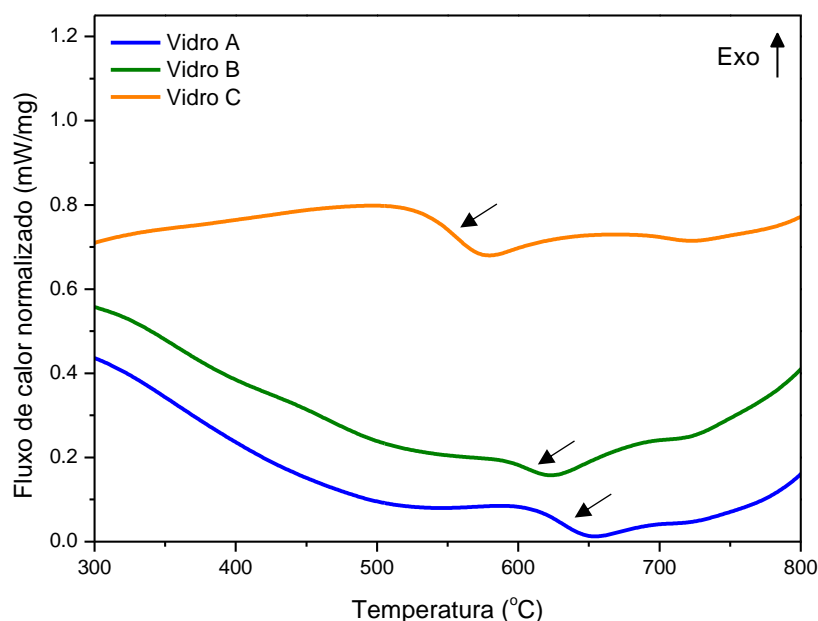


Figura 3.2.2: Curvas de DSC dos três vidros produzidos dos vidros A, B e C.

Estas diferenças obtidas pelas duas técnicas térmicas podem ser observadas na tabela 3.2.2. Uma das causas desta diferença pode ser a diferença das velocidades de aquecimento utilizada nas diferentes análises, 5K/min no dilatômetro e 10K/min no DSC. As curvas térmicas de cada vidro, obtidas por DSC para 3 ensaios, encontram-se em Anexo VII, figuras AVII.2-4.

Tabela 3.2.2: Valores da média da T_g de ensaios dos vidros produzidos, obtidos por dilatometria e obtidos por DSC.

		Vidro A	Vidro B	Vidro C
T_g (°C) $\pm \sigma$	Dilatometria	603,4 \pm 1,8	545,0 \pm 0,4	520,4 \pm 1,1
	DSC	640,5 \pm 1,8	608,9 \pm 4,1	558,5 \pm 2,9

3.3. Propriedades morfológicas e térmicas das grisalhas

No processo de aplicação da grisalha na superfície no vidro, as misturas que continham ferro fundido queimado na sua composição (Receita de Eraclius e de Le Vieil) mostraram ser mais difíceis de pintar, isto porque os grãos de ferro queimado são muito heterogêneos, dada a dificuldade na sua moagem. Nestas circunstâncias, o ferro fundido queimado é visível a olho nu para as duas receitas já referidas, enquanto na receita de Bontemps por ter a hematite como pigmento, os grãos não são visíveis devido à granulometria da mistura. Assim, podemos afirmar que este parâmetro da granulometria é bastante importante e determinante para o aspecto visual e artístico da grisalha sobre o vidro, com uma granulometria menor, conseguimos obter uma superfície mais lisa e vice-versa. Nos resultados de MO (Anexo VIII, tabela AVIII.1) esta diferença torna-se mais evidente, conseguindo-se observar os grãos do ferro fundido queimado na matriz das grisalhas da receita de Eraclius e de Le Vieil. A diferença de coloração entre as três grisalhas é bastante evidente, sendo que a grisalha da receita de Bontemps tem um tom muito mais claro e laranja do que as outras. (Figura 3.3.1).

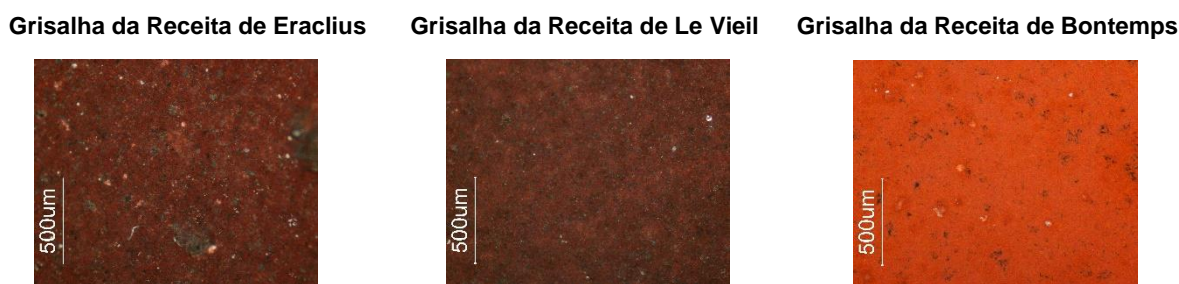


Figura 3.3.1: Microfotografias ópticas de ampliação 5x das superfícies das três grisalhas aplicadas no vidro A.

As amostras pintadas foram também analisadas por SEM segundo um corte transversal, com o intuito de perceber a morfologia da mistura da grisalha. A secção transversal é apresentada um exemplo representativo, com um esquema, na figura 3.3.2, de maneira a compreender melhor a composição da grisalha e onde é que se encontra a linha de separação entre a pintura e o substracto.

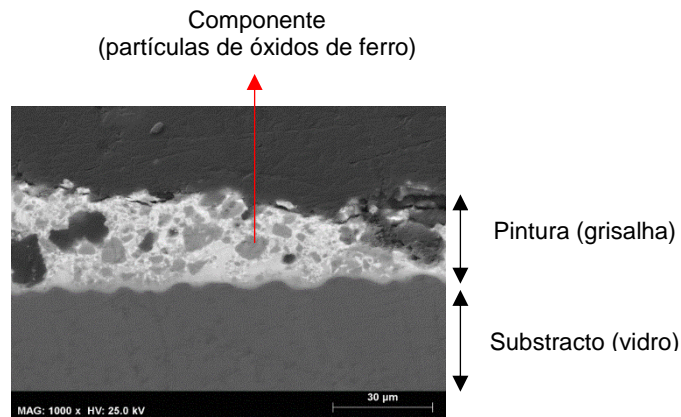


Figura 3.3.2: Esquema do corte transversal da grisalha de Le Vieil no vidro C.

Na Figura 3.3.3 são apresentadas imagens resultantes da análise de SEM ao corte transversal da grisalha e os respectivos mapeamentos elementares. Em Anexo IX, tabelas AIX.1 e AIX.2, encontram-se as restantes imagens SEM, para cada amostra de grisalha.

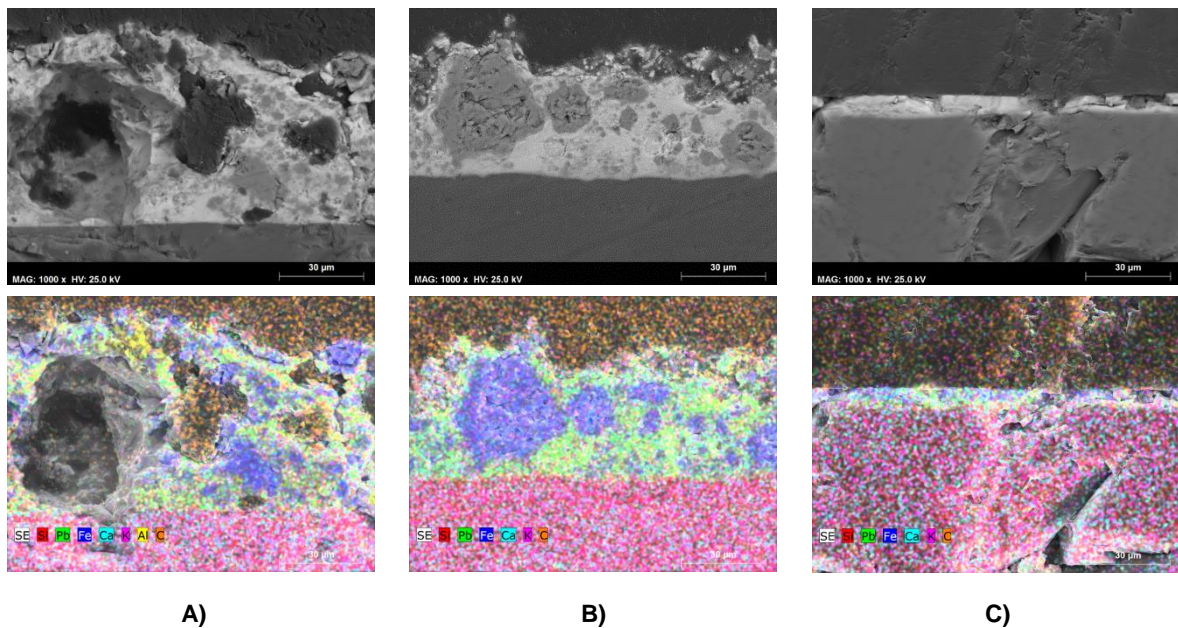


Figura 3.3.3: Imagens resultantes da análise de SEM ao corte transversal das amostras e respectivos mapeamentos elementares, obtidas por electrões retrodifundidos (BSE). **A)** Grisalha da receita de Eraclius, no vidro **A** **B)** Grisalha da receita de Le Vieil, no vidro **B**, e **C)** Grisalha da receita de Bontemps, no vidro **C**.

Pelas imagens apresentadas é possível constatar que a espessura das diferentes grisalhas difere significativamente, sendo a camada de grisalha de Eraclius a mais espessa e a de Bontemps a menos espessa. Como já foi referido, as composições variam bastante entre as grisalhas e enquanto se misturava os componentes com ajuda do pilão, era já perceptível uma granulometria diferente para cada uma das pinturas. Nas grisalhas de Eraclius e de Le Vieil podemos observar que a composição

com o ferro fundido queimado torna a superfície mais irregular e grãos de ferro são visíveis nas imagens de SEM (figura 3.3.3 – A e B), enquanto na grisalha de Bontemps a superfície é mais uniforme e a pintura mais homogênea, muito provavelmente devido ao óxido metálico utilizado – hematite.

Uma vez que não existem estudos sobre as propriedades térmicas das grisalhas, nomeadamente dos coeficientes de expansão térmica, tentou-se obter uma mistura da mesma sem estar aplicada ao substrato de vidro. Para tal, a mistura da grisalha foi ao forno a 680 °C durante 30 minutos num tubo de quartzo para uma amostra capaz de ser analisada por dilatométrica. Esta parte do trabalho é de extrema relevância, uma vez que vai permitir a comparação entre os coeficientes de expansão térmica das grisalhas com os dos vidros utilizados como substratos e discutir a compatibilidade térmica entre eles. A mistura dos componentes da grisalha (vidro de chumbo + óxido/pigmento + ligante) foi analisada por dilatométrica, de modo a que se conseguisse obter as propriedades térmicas do material.

Os resultados obtidos e apresentados na figura 3.3.4 e na tabela 3.3.1 revelam que apenas a mistura Bontemps apresenta um comportamento térmico semelhante a um vidro, por ter uma curva bastante idêntica e onde se consegue obter os valores das temperaturas, T_g e T_s . Para além deste facto, esta grisalha exibe um aspecto vitrificado e muito diferente das outras. Em relação aos coeficientes de expansão térmica (α) apresentados, conseguimos perceber que a mistura Bontemps é aquela que dilata menos ($7,9 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$), seguida da mistura Le Vieil ($8,9 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$) e por último da mistura Eraclius, que dilata mais ($9,6 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$).

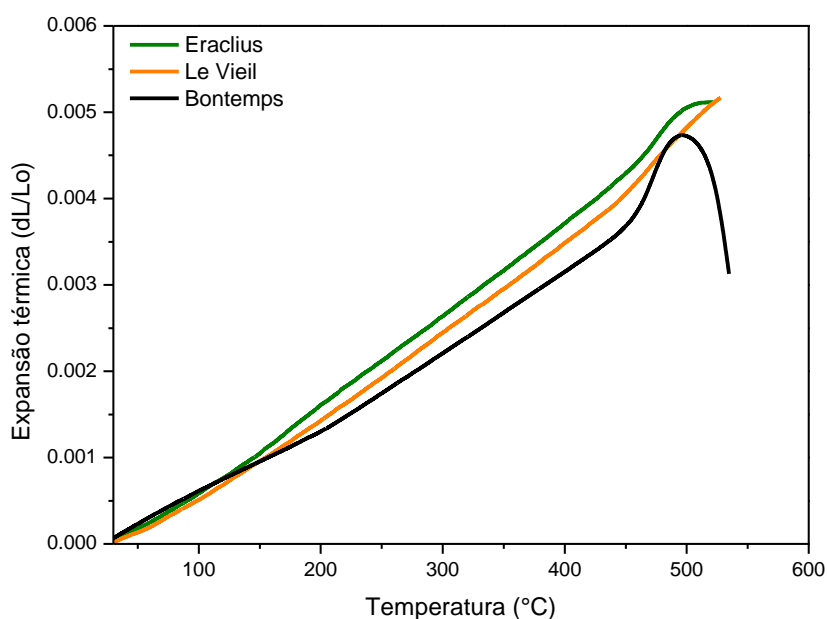


Figura 3.3.4: Curvas de expansão térmica das três grisalhas produzidas.

Tabela 3.3.1: Valores térmicos da mistura dos componentes de cada grisalha, T_g , T_s e α , obtidos por dilatometria.

Mistura de grisalha	T_g (°C)	T_s (°C)	α entre 25-300°C, ($10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)
Eraclius	-	-	9,6
Le Vieil	-	-	8,9
Bontemps	457,3	496,2	7,9

De modo a relacionar o comportamento térmico das grisalhas e dos vidros base de chumbo que compõe as mesmas e perceber se este comportamento é semelhante, produziram-se os três vidros base de chumbo correspondentes a cada grisalha, sendo que as devidas composições se encontram determinadas na parte experimental.

Os coeficientes de expansão térmica apresentados na tabela 3.3.2 mostram que o vidro base de chumbo da grisalha de Eraclius é o que dilata menos ($7,1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$), seguido do vidro base de chumbo da grisalha de Bontemps ($8,0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$) e por último o vidro base de chumbo da grisalha de Le Vieil, que é o que dilata mais ($8,9 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$). As respectivas curvas de dilatação estão apresentadas na figura 3.3.5. O comportamento térmico dos três vidros base de chumbo é diferente, como seria de esperar, devido às suas composições.

O vidro base de chumbo da grisalha de Eraclius exhibe os valores mais altos na T_g e T_s , porque é aquela que apresenta menos chumbo na sua composição (2:1; $\text{PbO}:\text{SiO}_2$), seguido do vidro base de chumbo da grisalha de Bontemps (2,8:1; $\text{Pb}_3\text{O}_4:\text{SiO}_2$), e por último o vidro base de chumbo da grisalha de Le Vieil, que apresenta valores mais baixos por ter mais chumbo na sua composição (3:1; $\text{PbO}:\text{SiO}_2$). Os restantes componentes da grisalha irão também ter um papel no comportamento térmico global da mesma, como se verá mais à frente.

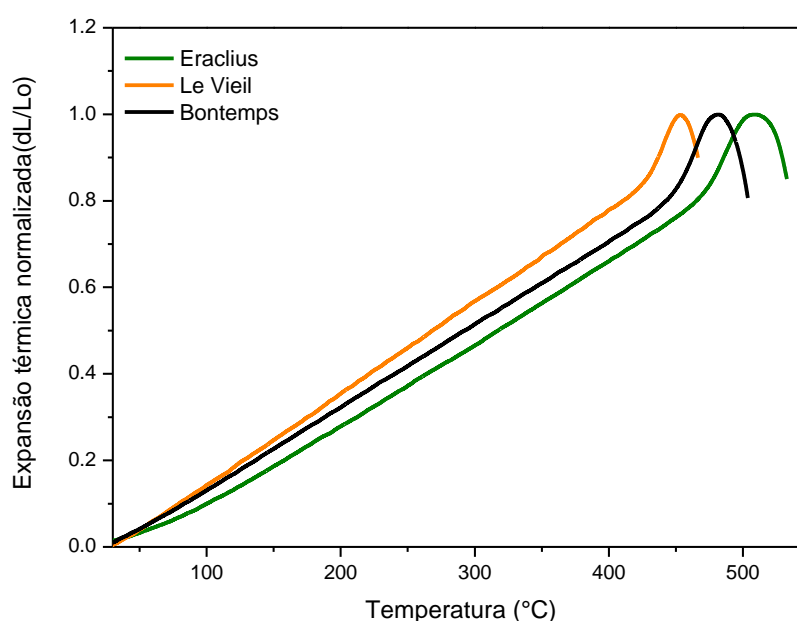


Figura 3.3.5: Curvas de expansão térmica dos três vidros base de chumbo das receitas de Eraclius, Le Vieil e Bontemps.

Tabela 3.3.2: Valores da média da T_g , T_s e α de três ensaios dos vidros base de chumbo de cada grisalha, obtidos por dilatométrica.

Vidro de Chumbo	T_g (°C)	T_s (°C)	α entre 25-300°C, ($10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)
Eraclius	473,0	509,8	7,1
Le Vieil	431,6	453,6	8,9
Bontemps	448,2	480,8	8,0

Em relação à análise de DSC, foram realizados três ensaios para cada vidro base de chumbo, onde os valores se encontram em Anexo VII, tabela AVII.1, e a média dos mesmos encontra-se na tabela 3.3.3. Com estes resultados conseguimos observar uma alteração em cada curva, relativa ao vidro de chumbo de cada grisalha, que corresponde à T_g do material. Os valores obtidos são retirados do ponto de inflexão da curva correspondente à transição vítrea e em comparação com os valores do dilatômetro podemos afirmar que a T_g dos vidros base de chumbo é cerca de 10 a 20°C mais baixa que os valores do DSC.

Tabela 3.3.3: Valores da T_g dos vidros de chumbo de cada grisalha, obtidos por dilatométrica e DSC.

		Vidro base de chumbo de Eraclius	Vidro base de chumbo de Le Vieil	Vidro base de chumbo de Bontemps
T_g (°C) $\pm \sigma$	DSC	492,3 \pm 3,6	446,7 \pm 3,7	476,9 \pm 2,5
	Dilatometria	473,0	431,6	448,2

Na figura 3.3.6, as curvas analisadas mostram que o comportamento térmico da mistura dos componentes para cada grisalha coincide com o comportamento térmico do vidro base de chumbo, o que mostra que este é o que mais influencia o comportamento térmico da grisalha. O comportamento térmico do ferro fundido queimado e da hematite está de acordo com o que está reportado na literatura [22,23].

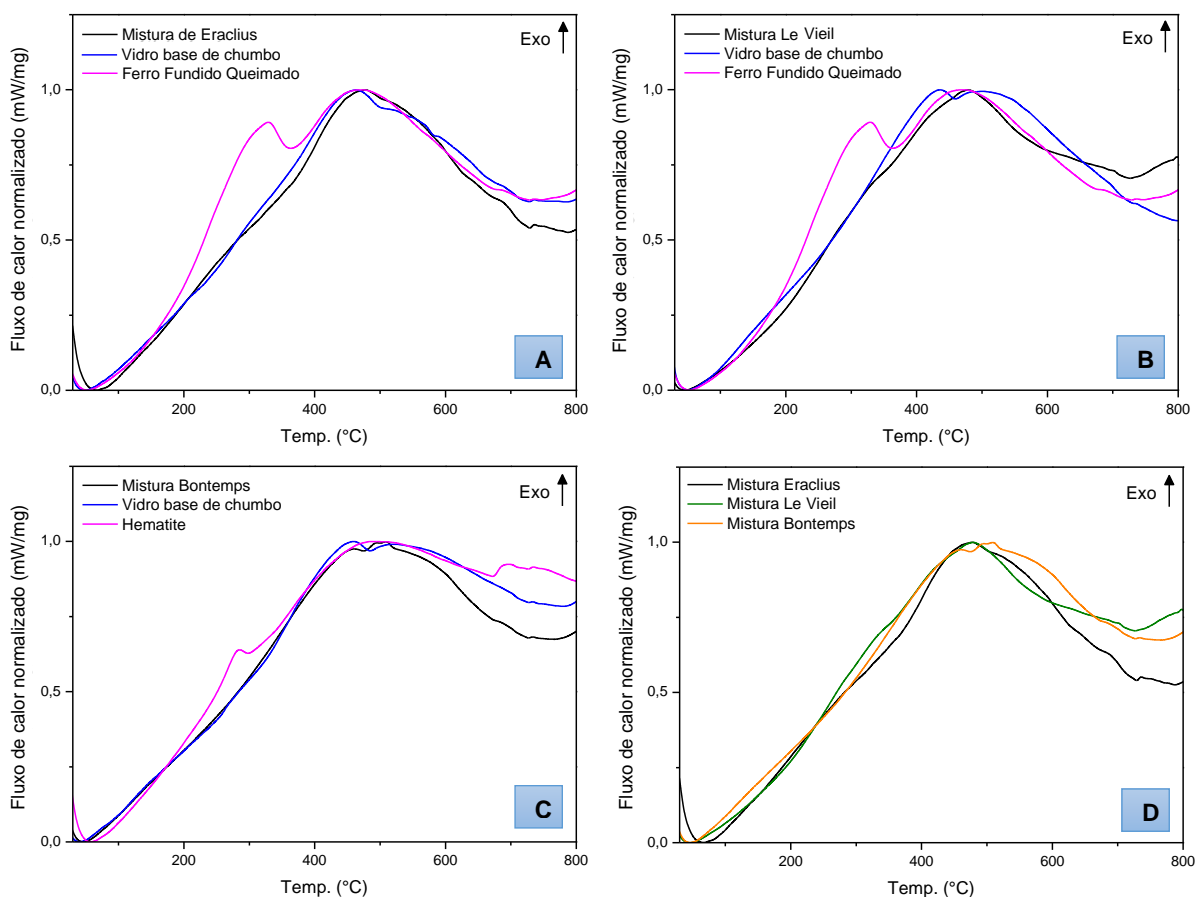


Figura 3.3.6: Curvas normalizadas de DSC relativas aos componentes da mistura da grisalha de Eraclius (A), de Le Vieil (B), de Bontemps (C) e das três grisalhas (D).

Se juntarmos as curvas térmicas de DSC das misturas das três grisalhas produzidas conseguimos observar uma variação do comportamento térmico semelhante (Fig. 3.3.6 - D). Porém depois dos 500°C parece existir uma pequena variação no comportamento nas três grisalhas. Para melhor compreender estas alterações outros estudos terão que ser realizados. As variações térmicas obtidas para a hematite vão de encontro com as variações registadas nos artigos, para um intervalo de temperatura entre 200 e 300°C [22]. Para conseguirmos obter as diversas fases relativas à cristalização e à transformação sólido-líquido, teríamos que levar o material até temperaturas mais elevadas, uma vez que por exemplo o óxido de ferro funde a cerca de 1500°C [22,23]. As curvas térmicas dos componentes individuais de cada grisalha, excepto a alumina na grisalha de Eraclius, e as misturas encontram-se em anexo VII, figuras AVII.5-12. A alumina não foi analisada por ter sido utilizada no cadinho de referência em todas as outras análises de DSC.

3.4. Compatibilidade térmica entre a grimalha e o vidro

Depois de analisarmos os dois materiais individualmente e observarmos as propriedades térmicas de cada um (vidro como substrato e grimalha como pintura), é essencial que se cruzem os resultados obtidos para relacionar a compatibilidade térmica existente. Para isso, primeiramente foi feita uma tabela que engloba os resultados obtidos dos coeficientes de expansão térmica, por análise de dilatométrica, dos vidros produzidos, das grimalhas e dos vidros base de chumbo das mesmas (Tabela 3.4.1).

Tabela 3.4.1: Valores dos coeficientes de expansão térmica dos vidros produzidos, das grimalhas e dos vidros base de chumbo das mesmas, obtidos por dilatométrica.

	Vidros			Grimalhas		
	A	B	C	Eraclius	Le Vieil	Bontemps
α entre 25-300°C, ($10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)	11,2	8,9	9,7	9,6	8,9	7,9
				Vidros base de chumbo		
				7,1	8,9	8,0

Segundo alguns autores, se os valores de coeficientes de expansão térmica forem muito diferentes e a diferença entre ambos for maior que $0,5 \times 10^{-6} \text{ C}^{-1}$, a grimalha e o vidro não são compatíveis ou mais dificilmente haverá uma compatibilidade entre os dois materiais, existindo uma maior probabilidade de destacamento da pintura [6,24]. No entanto, na maioria dos casos essa diferença é superior a esse valor, por isso o mais aconselhável é admitir que quanto maior for essa diferença entre os valores do vidro e da grimalha, menor será a compatibilidade entre os dois materiais.

A mistura da grimalha de Eraclius apresenta uma diferença de $2,5 \times 10^{-6} \text{ C}^{-1}$ para o vidro base de chumbo, enquanto a grimalha de Le Vieil apresenta uma diferença nula e a grimalha de Bontemps apresenta uma diferença de $0,1 \times 10^{-6} \text{ C}^{-1}$. A diferença que existe na grimalha de Eraclius poderá ter a ver com a presença de alumina (Al_2O_3) na sua constituição.

O estudo de *Becherini et al*, mostra a mediação de coeficientes de expansão térmica entre o vidro (substrato) e o vidro de chumbo da grimalha (pintura), num intervalo de temperatura entre 100 e 300°C. Os resultados obtidos deste estudo foram entre $10,8 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ e $12,6 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ para os vidros potássicos analisados e $8,8 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ para o vidro de chumbo [15]. Comparando estes valores com os valores apresentados na tabela acima, temos que o valor de α para o vidro A, que também é potássico com um alto teor de cálcio, é $11,2 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$, que se encontra entre os valores do artigo. Os coeficientes de expansão térmica para os vidros de chumbo da grimalha de Eraclius é $7,9 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$, para o vidro de chumbo da grimalha de Le Vieil é $9,2 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ e para o vidro de chumbo da grimalha de Bontemps é $8,3 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$, no mesmo intervalo entre 100-300°C. Logo, podemos afirmar que durante o aquecimento os vidros produzidos expandem mais do que os vidros base de chumbo e as respectivas grimalhas, podendo, com isto, provocar tensões.

Os valores obtidos pela análise de dilatométrica apresentam indícios de compatibilidade, por existirem a iguais entre os vidros produzidos e as grisalhas. Logo, se calcularmos essa diferença entre todos os valores presentes na tabela vamos obter o seguinte gráfico:

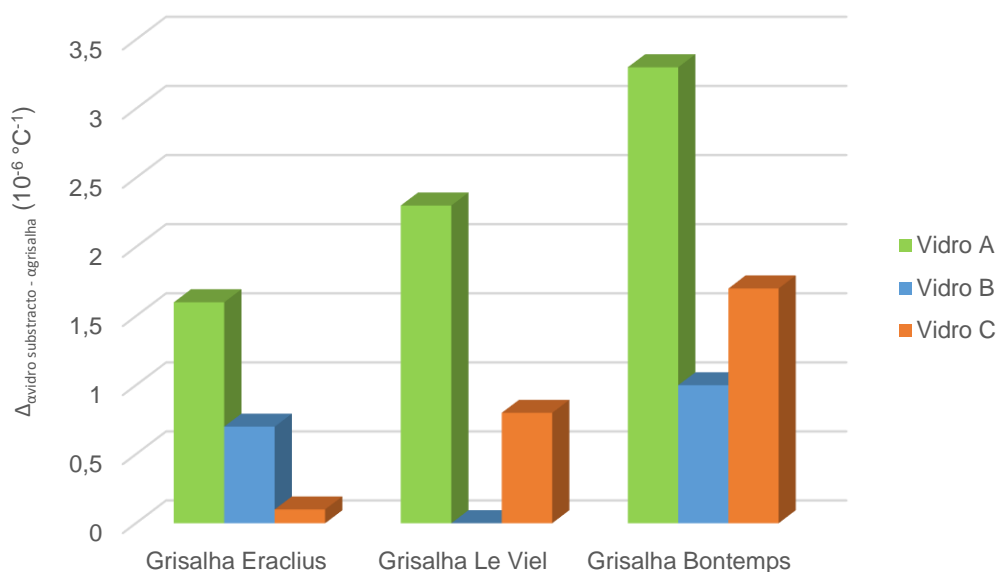


Figura 3.4.1: Representação gráfica da diferença de coeficientes de expansão térmica entre os três vidros produzidos e as três grisalhas.

Nem todas as grisalhas estabelecem uma boa ligação com a superfície do vidro e a confirmação está nas diferenças calculadas entre o vidro e a grisalha (figura 3.4.1). Quanto mais próximo for o valor, melhor será a compatibilidade entre os dois materiais. Sendo assim, podemos afirmar, no geral, que o vidro B tem uma melhor ligação com as grisalhas, seguido do vidro C e por último o vidro A. O que contraria um pouco a teoria, porque geralmente as pinturas de grisalha que apresentam mais destacamento são as do século XIX, e neste caso o vidro C, apesar de apresentar valores de diferença de coeficientes de expansão térmica altos, não é aquele com o pior resultado em relação à compatibilidade térmica. Na maioria das situações o que acontece é que estes valores nunca têm uma diferença muito pequena, e neste caso, existem valores com uma diferença de $0,1 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ entre o vidro e a grisalha ou até mesmo sem qualquer diferença (como é o caso do vidro B e a grisalha de Le Vieil), mostrando que são bastante compatíveis [24]. Por outro lado, também podemos afirmar que o vidro A tem uma melhor ligação e maior aderência com a grisalha de Eraclius (séc. XIV) e pior com a de Bontemps (séc. XIX), o vidro B uma melhor ligação com a grisalha de Le Vieil (séc. XVIII) e pior com a de Bontemps, e o vidro C uma melhor ligação com a grisalha de Eraclius e pior com a de Bontemps.

A comparação das propriedades térmicas, feita na página anterior, também pode ser alcançada relacionando os coeficientes dos três vidros de chumbo produzidos, pertencentes às receitas de grisalha. Se for feito o mesmo cálculo, subtraindo os valores dos vidros produzidos pelos vidros de chumbo, vamos obter o seguinte gráfico:

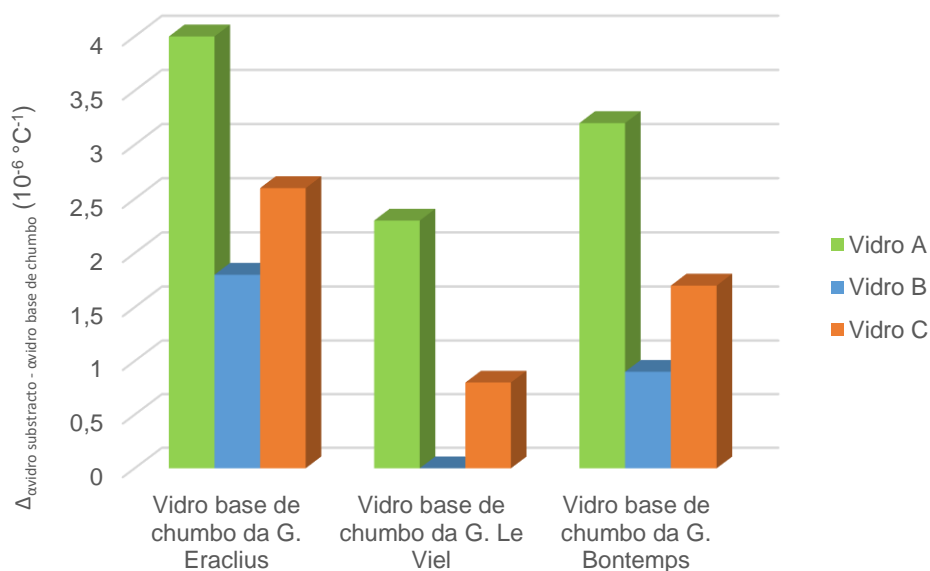


Figura 3.4.2: Representação gráfica da diferença de coeficientes de expansão térmica entre os três vidros produzidos e os três vidros base de chumbo das grisalhas.

Estes resultados, apresentados na figura 3.4.2, indicam que a compatibilidade térmica estudada entre os vidros produzidos e os vidros de chumbo das grisalhas é diferente da compatibilidade estudada entre os vidros produzidos e as grisalhas. Ou seja, com isto podemos afirmar que a composição total das grisalhas, e não só o vidro base de chumbo, vai influenciar bastante na adesão com o substracto de vidro, visto que os valores de α são diferentes para as misturas.

Nas amostras pintadas, ambos os materiais (substracto e pintura) estão fortemente unidos, depois de serem levados ao forno. O que significa que a grisalha vai ter que resistir à retracção do vidro, sendo que esta irá desenvolver, ao longo do tempo, uma tensão enorme por não ter um α igual ou próximo ao do vidro. O stress acumulado irá crescer e provavelmente originar destacamento na pintura.

A figura 3.4.3 mostra dois gráficos com as diferenças de temperaturas de transição vítrea entre os vidros produzidos (A, B e C) e os respectivos vidros base de chumbo das grisalhas (Eraclius, Le Vieil e Bontemps).

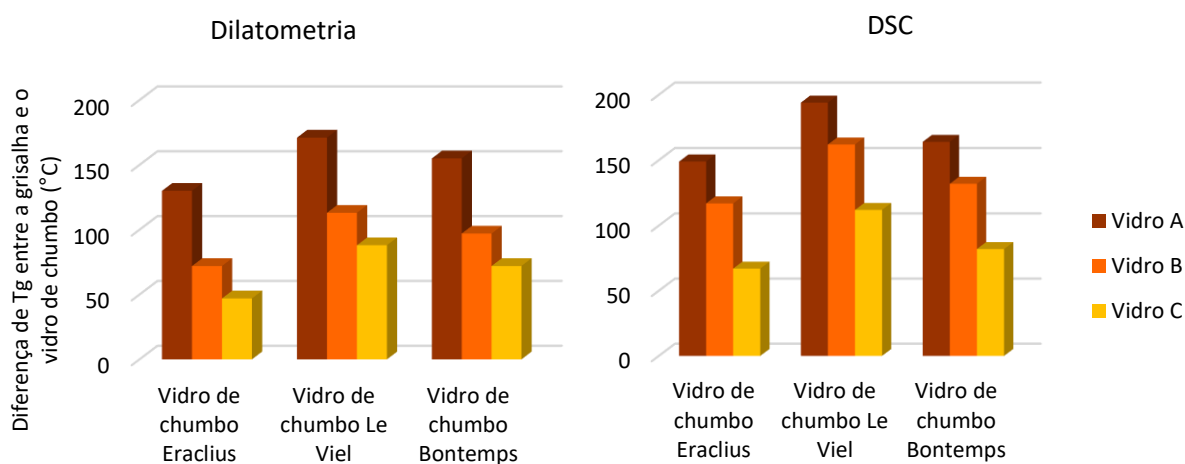


Figura 3.4.3: Representação gráfica da diferença de temperaturas de transição vítrea entre os três vidros produzidos e os três vidros base de chumbo das grisalhas, obtidos por dilatométrica e DSC.

No geral, as diferenças de temperatura de transição vítrea (T_g) entre os vidros produzidos e os vidros base de chumbo são bastante próximas para as análises de dilatométrica e DSC, o que significa que existe um andamento sólido na obtenção dos resultados térmicos nestas duas técnicas. A diferença maior existe no vidro A, seguido do vidro B e, por último o vidro C. As curvas térmicas obtidas por DSC, relativas aos vidros produzidos e aos vidros de chumbo encontram-se em Anexo VII, figura AVII.1.

Os resultados térmicos obtidos indicam que o comportamento térmico varia consoante a composição do vidro base de cada grisalha. As temperaturas de transição vítrea dos dois materiais variam significativamente, sendo que não existem valores próximos entre os dois. A diferença entre o vidro A e o vidro de chumbo da grisalha de Le Vieil é a diferença maior, cerca de 171 °C na dilatométrica e 194 °C no DSC, e entre o vidro C e o vidro de chumbo da grisalha Eraclius é a diferença menor, cerca de 47 °C na dilatométrica e 67 °C no DSC.

A compatibilidade térmica entre a grimalha e o vidro pode também ser analisada pela difusão do chumbo presente nas grimalhas para os diferentes vidros produzidos (A, B e C). Sendo assim, apresentam-se *linescans*, resultantes da análise realizada por PIXE à secção transversal de cada grimalha (figura 3.4.4). No Anexo V, figuras AV.2-4, encontram-se os *linescans* correspondentes às grimalhas aplicadas nos três vidros produzidos (A, B e C).

Os *linescans* (mapeamento elementar ou distribuição elementar) vão ser muito úteis para o estudo dessa difusão do chumbo, presente na camada de grimalha, para o substracto, através de uma divisão de dois sistemas distintos: pintura e substracto. Essa divisão é conseguida por uma linha que é traçada no ponto de intersecção entre o ferro e o cálcio e que é correspondente à linha de interface grimalha e vidro, proporcionando assim a obtenção da diferença entre o chumbo e o cálcio para se saber qual é o valor aproximado da difusão do chumbo para o substracto. Essa divisão dos dois sistemas e o valor respectivo da diferença entre os elementos chumbo e cálcio são observados na figura em baixo.

As imagens resultantes da análise de SEM apresentam as três grimalhas nos três vidros, ou seja, grimalha de Eraclius no vidro A, grimalha de Le Vieil no vidro B e grimalha de Bontemps no vidro C. Todavia, os respectivos *linescans*, nomeadamente da grimalha de Eraclius no vidro A e de Le Vieil no vidro B, as linhas que se apresentavam da distribuição elementar não eram as melhores para se perceber a diferença existente nos sistemas entre a pintura e o substracto. Assim, recorreu-se aos *linescans* da grimalha de Eraclius no vidro C e de Le Vieil no vidro A, para uma melhor interpretação dos resultados obtidos.

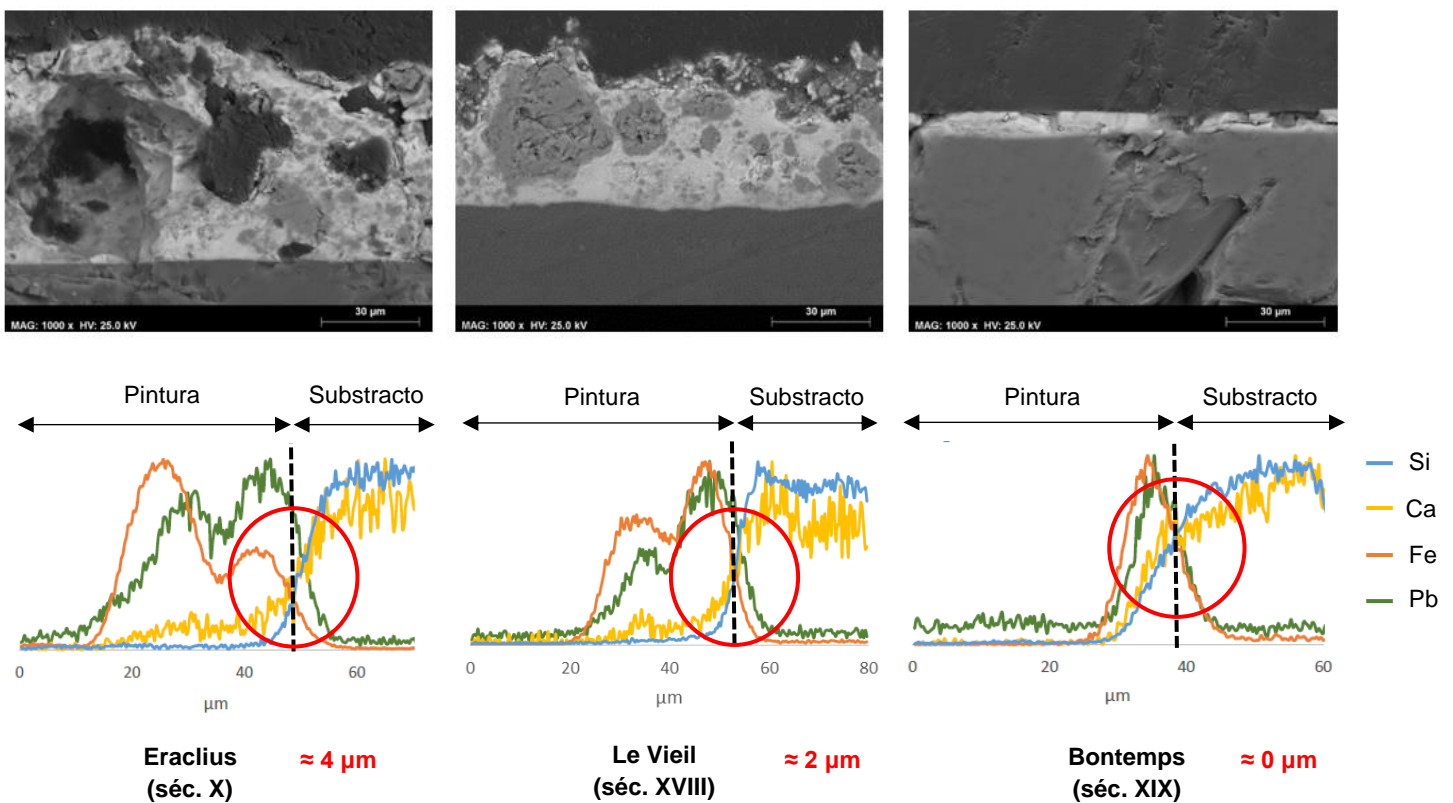


Figura 3.4.4: Linescans resultantes da análise de PIXE ao corte transversal das amostras de grimalhas: Eraclius no vidro C, Le Vieil no vidro A e Bontemps no vidro C.

A difusão do chumbo é claramente observada na grisalha de Eraclius ($4\mu\text{m}$) e um pouco na grisalha de Le Vieil ($2\mu\text{m}$). Na grisalha de Bontemps a difusão não é visível, sendo o valor da diferença nulo. Contudo, se compararmos com os mapeamentos de SEM podemos verificar que esta difusão existe e encontra-se bastante definida numa das amostras reproduzidas. O chumbo presente na grisalha de Bontemps difunde bastante no vidro C, ultrapassando a linha de interface e ficando presente no interior deste vidro (figura 3.4.5). Esta diferença de resultados entre estas técnicas poderá estar relacionada com a resolução do feixe incidente (cerca de 10 nm para o SEM e $3\mu\text{m}$ para o PIXE), resultando uma diferente leitura nos resultados obtidos.

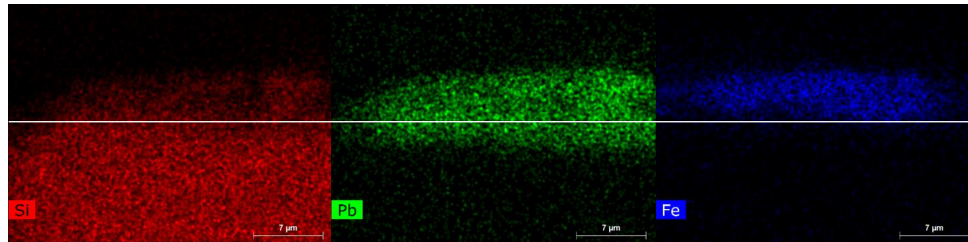


Figura 3.4.5: Mapeamento de SEM à secção transversal da amostra de grisalha da receita de Bontemps no vidro C.

Estes resultados indicam que no caso de problemas de fixação, a grisalha histórica destacada deverá apresentar um menor teor de chumbo na sua composição. Para se comprovar esta proposta será fundamental fazer a análise da composição da grisalha ainda sobre o substracto e grisalha já destacada para um mesmo painel.

4. Conclusões

A dissertação apresentada revela que a grisalha ainda é um material em investigação, sendo que não existem muitos estudos sobre as propriedades térmicas da mesma e a influência destas na compatibilidade ao vidro de vitral. Este tipo de pintura torna-se num material importante de análise, por ser uma das principais pinturas utilizadas em vitrais. A determinação da composição da grisalha é fundamental para o conhecimento da produção destes materiais em relação a épocas mais antigas.

Os vidros produzidos possuem diferentes composições químicas, que levam a uma atribuição de diferentes tipologias, sendo por isso o vidro A designado como um vidro potássico, vidro B um vidro misto alcalino e o vidro C um vidro sódico. Uma das principais consequências das diferenças químicas existentes entre os três tipos de vidros é a diferença nas temperaturas de transição vítrea e nas temperaturas de trabalho. O vidro A, do século XIV, possui a mais alta temperatura de transição vítrea, seguida do vidro B, do século XVI, sendo que o vidro C, do século XIX possui a temperatura de transição vítrea mais baixa.

As grisalhas estudadas revelaram ser bastante diferentes entre si, tendo uma granulometria e uma coloração diferente. Nas análises térmicas, a grisalha de Bontemps apresentou um comportamento semelhante a um vidro, que coincide com o seu aspecto vítreo. A mistura desta grisalha mostrou ser aquela que dilata menos ($7,9 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$), seguido da grisalha de Le Vieil ($8,9 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$) e por último a grisalha de Eraclius ($7,1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$). No entanto, o vidro base de chumbo da grisalha de Eraclius é quem dilata menos ($7,1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$), seguido de Bontemps ($8,0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$) e Le Vieil ($8,9 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$). Isto mostra que todos os componentes da grisalha interferem com o comportamento térmico.

Em geral, o vidro B tem uma melhor ligação com as grisalhas, seguido do vidro C e por último o vidro A. No entanto, pela diferença de coeficientes de dilatação entre grisalha e vidro, podemos concluir que a grisalha de Eraclius possui uma melhor ligação com o vidro C, a grisalha de Le Vieil com o vidro B e a grisalha de Bontemps com o vidro B. Em relação ao comportamento térmico da mistura de todos os componentes da grisalha podemos afirmar que coincide com a sobreposição do comportamento térmico de cada constituinte.

O facto de não existirem micro-fracturas ou até mesmo o destacamento da camada de grisalha pode ter a ver com o tempo que a pintura tem, isto é, as amostras observadas têm menos de 1 ano de história e as que foram observadas noutros estudos e que já mostram alguns problemas, têm muitos mais anos por serem vitrais originais [10,15]. A grisalha vai resistir à retracção do vidro e com o passar do tempo, a tensão que é acumulada pela compatibilidade não ser a melhor, vai dar origem ao destacamento da pintura. Neste contexto é importante referir que a idade da pintura pode fazer diferença, pelo que é essencial a realização de análises nos próximos anos às amostras pintadas.

Em suma, a grisalha apresenta uma baixa adesão ao vidro, da qual depende a sua composição química, espessura de tinta e a sua compatibilidade com o substracto. Os resultados são promissores, mostrando que é possível calcular a compatibilidade térmica entre a pintura e o substracto, a partir da análise dos comportamentos térmicos associados aos dois materiais. Todavia é necessário uma futura investigação para se mostrar uma possível correlação directa entre a compatibilidade térmica e o destacamento da grisalha em vitrais históricos ao longo do tempo. Em relação à produção de vidro é

imprescindível uma maior investigação, para que independentemente do período histórico do vidro, se consiga produzir reproduções fiéis aos vitrais originais.

Trabalho Futuro

O destacamento da pintura a grisalha como consequência da não compatibilidade térmica associada ao vidro ainda não é um assunto muito debatido, pelo que seria necessário aprofundar certos aspectos. Para tal propõe-se a análise das amostras estudadas neste trabalho de forma a avaliar o seu envelhecimento e possíveis alterações mecânicas e morfológicas. Esta análise futura é essencial para se perceber se realmente a principal causa do destacamento é a compatibilidade térmica. O ideal seria realizar testes de envelhecimento às amostras de grisalha, uma vez que neste projecto as pinturas analisadas não muito recentes e como tal a sua deterioração poderá estar também relacionada com este facto.

Tal como já referido, seria também de grande interesse o estudo de um grande número de grisalhas históricas em destacamento, de forma a ter uma visão mais ampla desta problemática.

Outro tema que também seria interessante desenvolver ou explorar, passa pelo estudo e análise dos vidros que se reproduzem, de maneira a conseguir chegar a uma reprodução fiel ao original. Assim, era necessário analisar por μ -EDXRF ou PIXE os vidros originais, realizar vários testes de produção de vidro com diferentes quantidades de matérias-primas e analisar outra vez os vidros produzidos, para se perceber o que se liberta e qual é a interacção existente entre o cadinho de cerâmica e o vidro durante a fusão no forno, comparando as composições químicas entre o produzido e o original.

5. Referências Bibliográficas

- [1] Vilarigues MG. Estudo do Efeito da Adição de Iões Metálicos na Corrosão de Vidros Potássicos. Universidade Nova de Lisboa, Faculdade de Ciências e Tecnologia, 2008.
- [2] Redol P. O mosteiro da Batalha e o vitral em Portugal nos séculos XV e XVI. Camara Municipal da Batalha; 2003.
- [3] Raguin VC. The History of Stained Glass: The Art of Light Medieval to Contemporary. London: Thames & Hudson; 2003.
- [4] Kurkjian CR. Perspectives on the History of Glass Composition. J Am Ceram Soc 1998;81, nº 4:795–813.
- [5] Fernandes MHFV. Introdução à ciência e tecnologia do vidro. 1ª ed. Lisboa: Universidade Aberta; 1999.
- [6] Carvalho AJC de. Fabrico do Vidro. Lisboa: Instituto Nacional de Investigação Industrial; 1970.
- [7] Navarro JMF. El Vidrio. 2nd ed. Madrid: Consejo Superiro de Investigaciones Científicas Fundación Centro Nacional del Vidrio; 1991.
- [8] Schalm O. Characterization of paint layers in stained-glass windows: main causes of the degradation of nineteenth century grisaille paint layers. Universitaire Instelling Antwerpen, 2000.
- [9] Verità M. Composition, structure et mécanisme de détérioration des grisailles. Grisaille, Jaun. d'argent, Sang. Émail e Peint. à Froid, Dossier de la Commission Royale des Monuments, Sites et Fouilles 3; 1996, p. 61–8.
- [10] Pradell T et al. Materials, Techniques, and Conservation of Historic Stained Glass “Grisailles.” Int J Appl Glas Sci 2015;18:33.
- [11] Merrifield MMP. Medieval and Renaissance Treatises on the arts of Painting. 1848.
- [12] Debitus H. Recherche pour une formulation nouvelle de grisailles. 1991.
- [13] Verità M et al. The stained glass windows of the sainte chapelle in Paris: Investigations on the origin of the loss of the painted work 2001.
- [14] <http://www.matriznet.dgpc.pt/MatrizNet/Objectos/ObjectosConsultar.aspx?IdReg=1065098>. Acedido Em Setembro 2016
- [15] Becherini F et al. Thermal stress as a possible cause of paintwork loss in Medieval stained glass windows. Stud Conserv 2008;53:238–51.
- [16] Schalm O et al. Characterization of the main causes of deterioration of grisaille paint layers in 19th century stained-glass windows by J.-B. Capronnier. Spectrochim Acta - Part B At Spectrosc 2003;58:589–607.
- [17] Carmona N et al. Study of glasses with grisailles from historic stained glass windows of the cathedral of León (Spain). Appl Surf Sci 2006;252:5936–45. doi:10.1016/j.apsusc.2005.08.023.
- [18] Santos IMDC. Elaboração de um Diagrama TAC para um Aço de Alta Tenacidade API X-70. Universidade Nova de Lisboa, 2013.
- [19] Andrés CG de; et al. Application of dilatometric analysis to the study of solid – solid phase transformations in steels. Mater Charact 2002;48:101–11.
- [20] Shelby JE. Introduction to Glass Science and Technology. Second. The Royal Society of

Chemistry; 2005.

- [21] Caen JMA. The Production of Stained Glass in the County of Flanders and the Duchy of Brabant from the XVth to XVIIIth centuries: Materials and Techniques. Belgium: Brepols; 2009.
- [22] Sharma JK et al. α -Fe₂O₃ hexagonal cones synthesized from the leaf extract of *Azadirachta indica* and its thermal catalytic activity. *New J Chem* 2015;39:7105–11.
- [23] Hao BZ et al. Iron oxide (III) nanoparticles fabricated by electron beam irradiation method 2007;25:1–6.
- [24] Arun K.Varshneya. *Fundamentals of Inorganic Glasses*. 2^a ed. Society of Glass Technology; 2006.
- [25] Teixeira J. D. *Fernando II: Rei Artista, Artista Rei*. Lisboa: Fundação da Casa de Bragança; 1986.
- [26] Rodrigues AJ. *Biodeterioração de reproduções de vitrais por fungos*. Universidade Nova de Lisboa, Faculdade de Ciências e Tecnologia, 2012.
- [27] Gaspar NM. *Os Vitrais do Palácio da Pena e a Coleção de D. Fernando II. Contributos para o seu estudo*. Universidade de Lisboa, Faculdade de Letras, 2011.
- [28] Martinho B, Vilarigues M. *Vitrais e Vidros, um gosto de D. Fernando II / Stained Glass and Glass Objects, Ferdinand II's passion*. Parques de Sintra, Monte da Lua, S.A.; 2011.
- [29] Rodrigues A, Martinho B, Gomes C, Macedo MF, Vilarigues M. The Stained-glass Collection of King Ferdinand II of Portugal: Concept, Conservation, and Chemical Analysis of Two Panels. *Recent Adv Glas Stain Glas Ceram Conserv* 2013;2:259–67.

6. Anexos

Anexo I – Colecção de D. Fernando II

D. Fernando II casou com a Rainha D. Maria II de Portugal e logo depois do nascimento do primeiro filho, Pedro V, tornou-se Rei. Um Rei que se apelidava por Rei Artista, visto que tentava evitar envolver-se com a política e focava-se mais nas artes, tanto que foi protector das mesmas e do seu ensino, juntamente com a Rainha. A sua personalidade e faceta de artista foi notória, envolvendo os campos da cerâmica, escultura, pintura e gravura, onde foi o grande impulsionador da gravura sobre metal [25].

Ao longo da sua vida (1816-1885) reuniu uma vasta colecção de obras de arte, incluindo um conjunto de vidros e vitrais. A colecção de vitrais é um acervo de extrema importância para o património artístico português, na medida em que, em Portugal, não sobreviveram muitos vitrais e não existem provas da sua existência em largo número. Durante a República, esta colecção foi transferida para as reservas do Palácio da Ajuda, onde permaneceu até 1949. Depois disso, é transferida para o Palácio Nacional da Pena, permanece até aos dias de hoje [26]. A colecção reflete a produção de variadas épocas e estilos, e possui vitrais provenientes, maioritariamente, da Alemanha e da Suíça, datados entre os séculos XIV e XIX. É composta por três núcleos distintos: Núcleo da Capela, Núcleo das Reservas e Núcleo do Salão Nobre. Neste último, podemos encontrar alguns dos vitrais selecionados para este estudo, dos séculos XIV, XVI e XIX, provenientes da Alemanha e dos Países Baixos. Exibem diversos temas, entre heráldica, cenas de Cristo, cenas do quotidiano do séc. XVIII, cenas de episódios históricos e vitrais com representação de animais e flores [27–29]².

Os vitrais selecionados encontram-se na figura A1.1, apresentada em baixo.



Figura A1. 1: Representação dos três vitrais selecionados, pertencentes à colecção de D. Fernando II. Os vitrais do séc. XIV (PNP 2784), XVI (PNP2869) e XIX (PNP 2524), da esquerda para a direita respectivamente.

² Informação sobre a colecção também disponível no site da Câmara Municipal de Sintra.

Anexo II – Preparação das Amostras

↻ Reagentes de laboratório

As matérias-primas puras e disponíveis em laboratório para a produção dos vidros, correspondentes às composições dos vitrais estudados e analisadas por μ -EDXRF, que foram utilizadas são as seguintes:

- Na_2CO_3 p.a. – (Sigma-Aldrich); MgCO_3 – (Riedel-de Haën); Al_2O_3 – (Sigma-Aldrich); SiO_2 p.a. – (Sigma-Aldrich); P_2O_5 (98%) – (Alfa Aesar); K_2CO_3 p.a. – (Fluka Analytical); CaCO_3 p.a. – (Fluka Analytical); MnO_2 – (Panreac Didactic); Fe_2O_3 p.a. – (Ridel-de Haen); BaCO_3 p.a. – (Sigma-Aldrich).

↻ Preparação das Amostras para os diferentes estudos

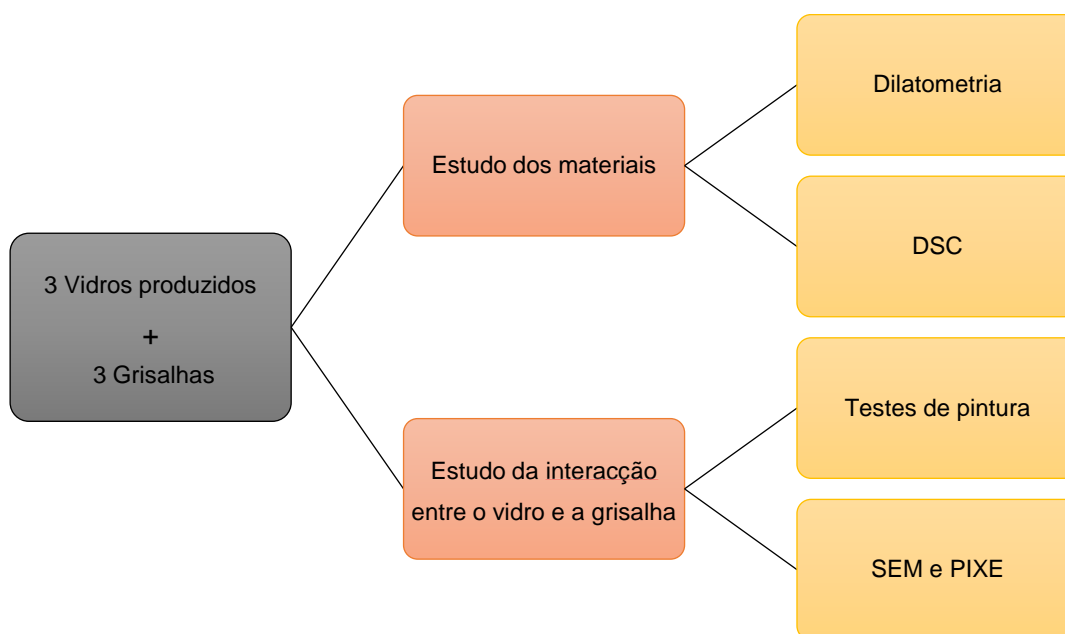


Figura AII.1: Esquema representativo da preparação das amostras para os diferentes estudos, associados às diferentes análises.

A preparação das amostras foi realizada de maneira a que se conseguisse estudar os materiais individuais das grisolhas e dos vidros, através da dilatometria e DSC. Sendo que para a primeira análise foram produzidas grisolhas sem suporte de vidro e os seus respectivos vidros base de chumbo, bem como estudados os três vidros produzidos (A, B e C). Para o DSC foi obtido o pó de todos os compostos, através da sua moagem. No estudo da interacção entre o vidro e a grisolha foram feitos testes de pintura aplicando as três grisolhas nos três vidros e através destas foram cortadas amostras para se analisar o corte transversal, por SEM e PIXE.

➤ Aplicação das grisalhas nos vidros produzidos

Como é referido no subcapítulo 2.2, este processo baseou-se na mistura dos componentes da grisalha que é aplicada sobre o vidro produzido com a ajuda de uma espátula e com fita-adesiva à volta para que se consiga obter uma camada homogénea, fina e que tenha aproximadamente a mesma espessura em todas as amostras. As seguintes fotografias pertencem à aplicação da camada de tinta nos vidros e ao resultado final, onde as amostras já estão pintadas (figura AII.2).

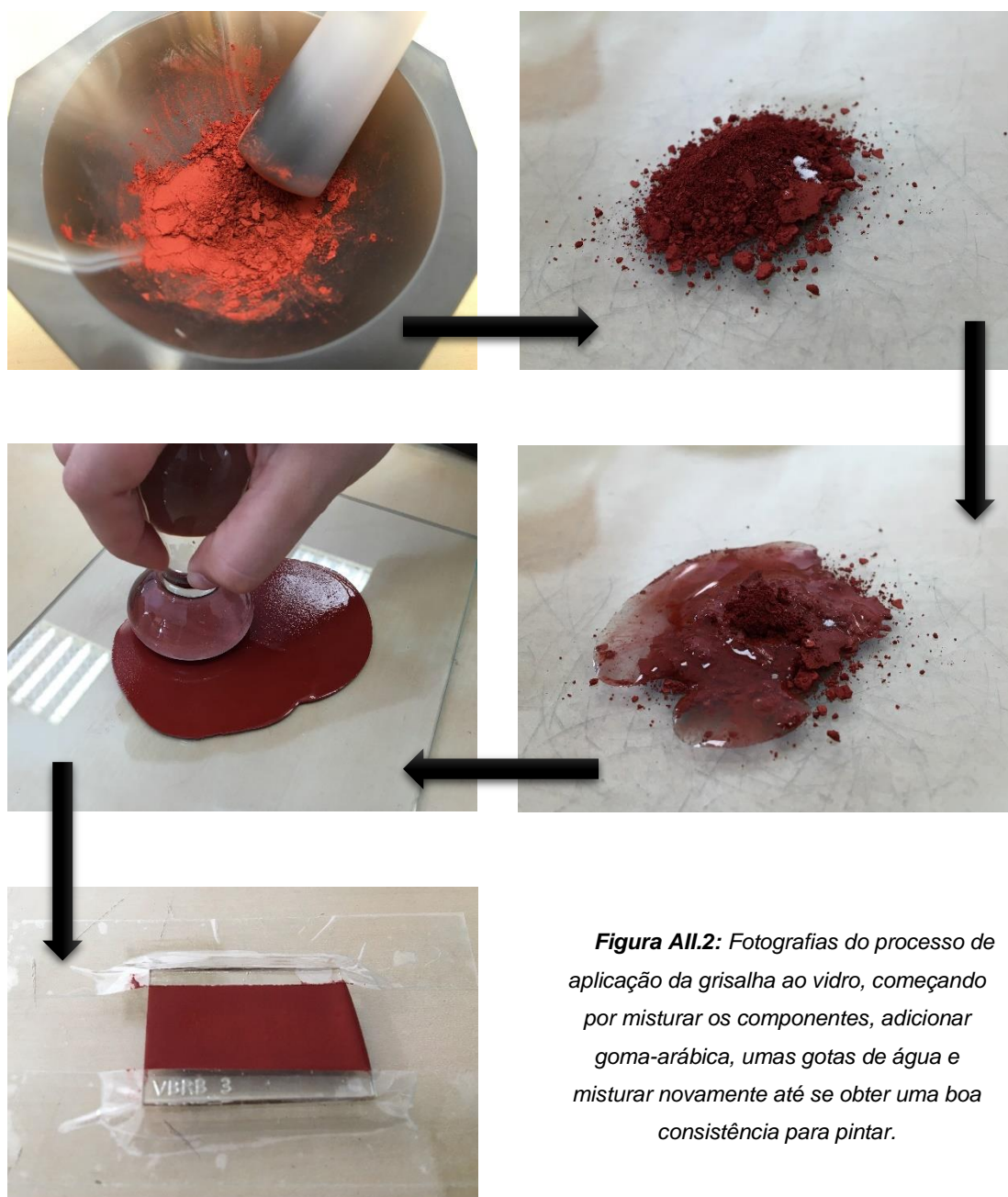


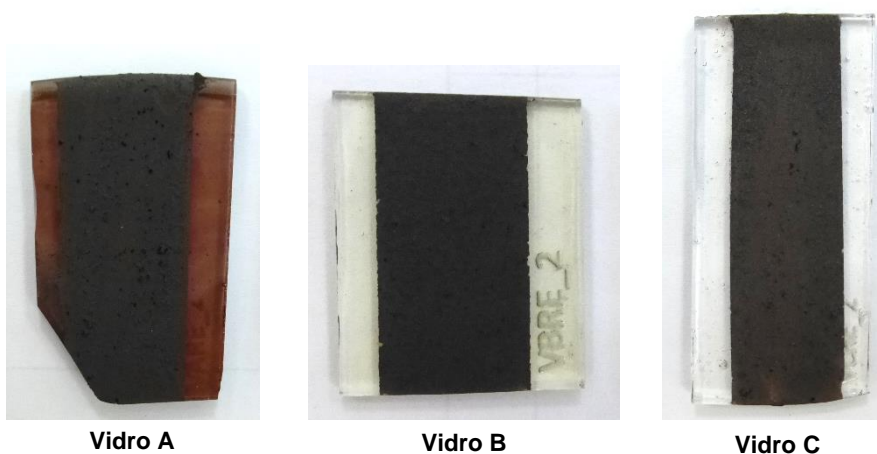
Figura AII.2: Fotografias do processo de aplicação da grisalha ao vidro, começando por misturar os componentes, adicionar goma-arábica, umas gotas de água e misturar novamente até se obter uma boa consistência para pintar.

Posteriormente à aplicação da camada de tinta, a amostra segue para o forno (figura All.3).



Figura All.3: Colocação das amostras pintadas no forno.

O resultado final está visível nas figuras que seguem (figura All.4-6).

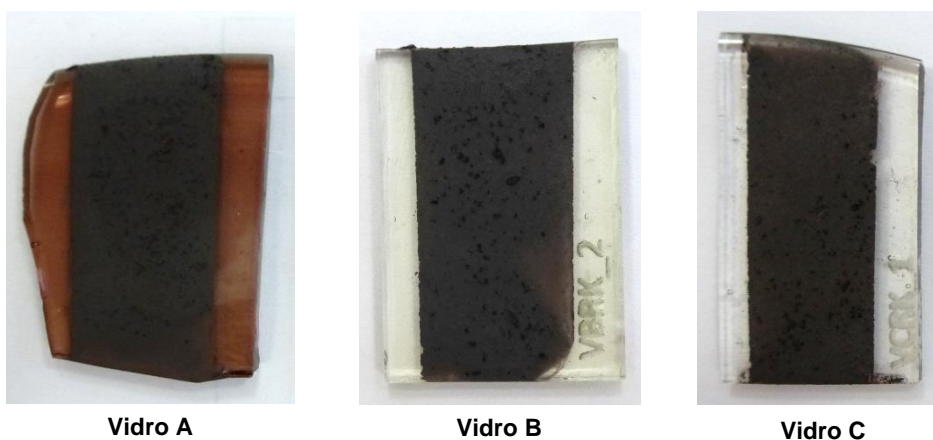


Vidro A

Vidro B

Vidro C

Figura All.4: Grisalha de *Eracilus* nos três vidros produzidos.



Vidro A

Vidro B

Vidro C

Figura All.5: Grisalha de *Le Vieil* nos três vidros produzidos.

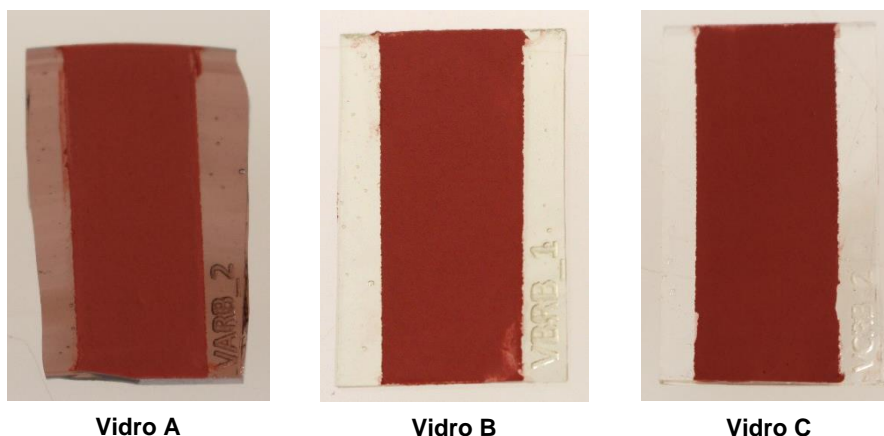


Figura AII.6: Grisolha de Bontemps nos três vidros produzidos (A, B e C), da esquerda para a direita respectivamente.

⇒ **Preparação das amostras dos vidros produzidos, grisolhas e vidros de chumbo para análises de dilatométrica e DSC**

As amostras para a análise de dilatométrica foram cortadas da mesma forma que as anteriores, sendo que as dimensões para estas são inferiores às amostras pintadas. As fotografias representativas do processo de corte encontram-se na figura AII.7, e na figura AII.8 encontram-se as fotografias das amostras já cortadas para análise de dilatométrica.

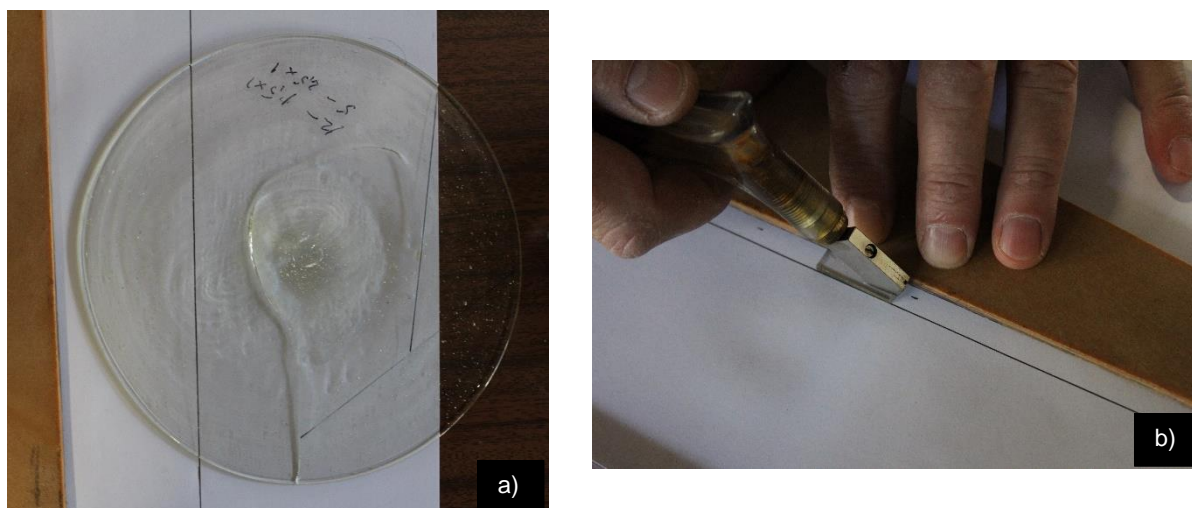
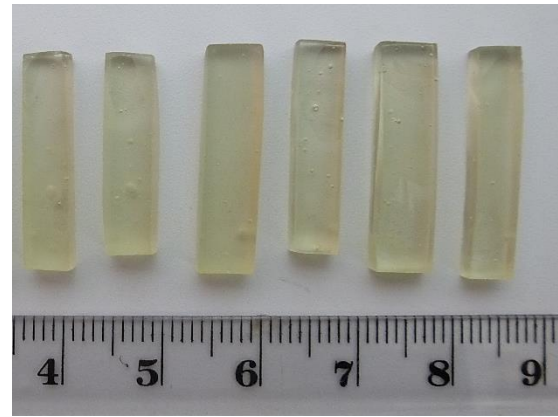


Figura AII.7: Fotografias do processo de corte do vidro: a) marcação da linha sobre o vidro e b) corte com a caneta



Vidro A



Vidro B



Vidro C

Figura AII.8: Fotografias das amostras dos vidros produzidos para análise de dilatométrica.

No subcapítulo 2.2 do corpo de texto é referido que para a mistura dos vários componentes da grisalha ganhar estrutura, idealizaram-se tubos cilíndricos de quartzo com cerca de 5 mm de diâmetro e 50 mm de comprimento, onde o fundo fosse tapado e a parte de cima aberta de maneira a que se obtivesse a mistura compacta. Depois das grisalhas irem ao forno nesse tubo é visível uma diferenciação entre a cor e a textura. Para além disso, foi também realizada a mesma operação para os vidros base de chumbo das respectivas grisalhas.

Os resultados finais dos tubos para a análise de dilatométrica são apresentados na figura AII.9-11.



Figura AII.9: Colocação do tubo de quartzo com a grisalha no forno para a cozedura.



Figura AII.10: Três amostras de grisalhas (vidro base de chumbo + pigmento + ligante) após aquecimento: Eraclius, Le Vieil e Bontemps, respectivamente da esquerda para a direita.

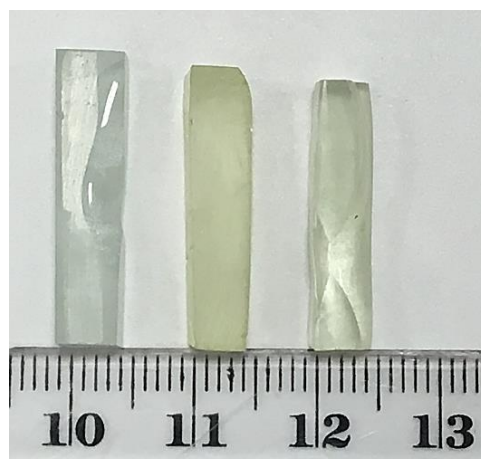


Figura AII.11: Três amostras de vidros base de chumbo pertencentes às três grisalhas: Eraclius, Le Vieil e Bontemps, respectivamente da esquerda para a direita.

Para a análise de DSC foi obtido o pó de todos os compostos, através da sua moagem. Sendo que, as amostras analisadas foram: os 3 vidros produzidos, as 3 grisalhas pré-cozidas, os vidros base de chumbo de cada grisalha, o ferro-fundido e a hematite.

➤ Preparação das amostras para análise de PIXE

As amostras pintadas com a grisalha foram cortadas para análise de PIXE ao corte transversal. A fotografia em baixo exhibe o momento do corte das mesmas e a sua montagem em resina (figura AII.12).

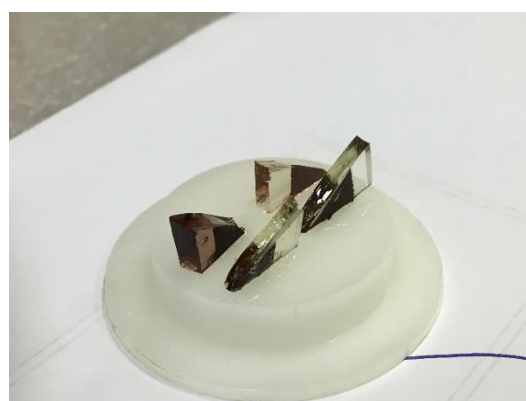


Figura AII.12: À esquerda, o corte da amostra com uma serra com um cabo de aço com pó de diamante, e à direita, a preparação da montagem das amostras.

Anexo III – Receitas históricas

Tabela AIII.I: Receitas históricas das grisalhas produzidas neste estudo.

<p>Tratado de Eraclius De Coloribus et artibus Romanorum - Livro 3</p> <p>Na tradução de Mrs. Mary P. Merrifield “Medieval and Renaissance Treatises on the arts of Painting” (1848) Vol. 1</p>	<p>XLIX. [272] How to paint upon glass. <i>I must tell you to paint upon glass. Take a grossinum of sapphire, and the scales which are beaten of red- hot iron upon the blacksmith's anvil; and you must put one-third part of this with the grossinum, and mix it with lead glass, that is, Jewish glass, and grind it well on an iron slab and so you will be able to paint.</i></p> <hr/> <p>XLIX. [272] Como pintar sobre o vidro. Tenho de te dizer como pintar sobre o vidro. Pegue um pouco de grossinum de safira e limalhas que foram batidas de ferro vermelho quente sobre a bigorna do ferreiro; e deve por uma terceira parte disto com o grossinum e misturar o vidro de chumbo, ou seja, Jewish glass, e moi-os bem numa laje de ferro e deve ser capaz de pintar.</p>
<p>Jean Kunckel Art de la Verrerie (1689)</p> <p>em</p> <p>P. le Vieil <i>L'art de la peinture sur verre et vitrerie</i> (1774)</p> <p>(pág. 107)</p>	<p>Chapitre III - Couleur noire <i>Prenez une partie d'écaillés de fer, une partie d'écaillés de cuivre, & deux parties de l'émail ci-dessus indiqué: Ou des grains de rocaille, des écaillés de fer & de l'antimoine, par parties égales; Ou des écaillés de cuivre, de l'antimoine & des grains de rocaille, par parties égales; Ou des écaillés de fer & des grains de rocaille, par parties égales; Ou une livre d'émail, tris quarterons d'écaillés de cuivre, & un quarteron d'écaillés de fer; Ou une livre d'émail, tris quarterons d'écaillés de cuivre, & deux onces d'antimoine; Ou deux onces de verre blanc d'Allemagne, deux onces d'écaillés de fer, & une once d'écaillés de cuivre; Ou tris parties de verre de plomb, deux parties d'écaillés de cuivre, une partie d'écaillés de fer, & mêlez-y un peu de blanc de céruse; Ou des grains de rocaille & d'écaillés de cuivre en quantité égale ; une demi-partie d'écaillés de fer : ajoutez-y des cendres de plomb ; lavez les écaillés de cuivre & les cendres de plomb jusqu'à ce que vous en ayez emporté toute la saleté. Quelque recette que vous ayez adoptée entre les dix ci-dessus prescrites, broyez les matieres y défignées pendant trois jours fur une plaque de fer, en les humeétant avec de l'eau claire. Vous jugerez de la perfection de votre couler lorqu'elle prenda sur la plaque un œil jaunâtre, & qu'elle deviendra assez épaisse pour s'y attacher. Relevez ensuite votre composition ; faites la fécher & la passez par un tamis très-fin ; puis délayz-la avec de l'eau gommée, & la portez fur le verre, suivant l'art que j'indiquerai, en la couchant plus ou moins épaisse è proportion que vous désirerez qu'elle foit plus ou moins noire.</i></p> <hr/> <p>Retirar uma porção de limalhas de ferro, uma porção de limalhas de cobre e duas partes do esmalte acima indicado: Ou grãos de rocaille, limalhas de ferro e antimônio por partes iguais; Ou as limalhas de cobre, o antimônio e os grãos de rocaille em partes iguais; Ou a limalha de ferro e os grãos de rocaille por partes iguais; Ou uma libra de esmalte, três quartos de limalha de cobre e um quarto de limalha de ferro; Ou uma libra de esmalte, três quartos de limalha de cobre e duas onças de antimônio; Ou duas onças de vidro branco da Alemanha, duas onças de limalha de ferro e uma onça de limalhas de cobre; Ou três partes de vidro de chumbo, duas partes de limalha de cobre, uma parte de limalhas de ferro e misturar um pouco de branco de chumbo; Ou os grãos de rocaille e as limalhas de cobre em quantidades iguais, uma meia parte de limalha de ferro e algumas cinzas de chumbo. Lave as limalhas de cobre e as cinzas de chumbo ate sair toda a sua sujeira. Qualquer das receitas que adoptar, das dez a cima descritas, moa os materiais diferentes por três dias numa chapa de ferro humedecendo-os com água limpa. Vai chegar á perfeição quando o seu preparado, soltar pela placa um óleo amarelado, espesso o suficiente para se agarrar. Para a sua composição, peneire o produto e então dilua com água de goma e pinte sobre o vidro, sendo que mais ou menos espessa a porção vai depender se quando mais ou menos negro vai querer o negro.</p>
<p>Georges Bontemps Guide du verrier. Traité historique et pratique de la fabrication des verres, cristaux vitraux (1868)</p> <p>(pág.723)</p>	<p>Pour composer une grisaille brunâtre colour terre de Sienne, nous prenons: <i>1 partie de sanguine (fer oligiste). 3- de fondant A.</i></p> <hr/> <p>Para fazer uma grisalha castanha da cor da terra de Siena, precisamos: 1 parte de sanguínea (hematite) 3 de fundente A.</p>

Anexo IV – Condições de Análise

➤ Microfluorescência de raios X por Energia Dispersiva (μ -EDXRF)

A análise qualitativa dos elementos dos vidros incolores originais por fluorescência de raios X foi realizada com o espectrómetro ARTAX 800 Bruker® equipado com um tubo de raio X com alvo de Mo e detector de Si(Li) Xflash® refrigerado por efeito Peltier, existente no Laboratório Científico do Departamento de Conservação e Restauro da FCT-UNL.

As condições de análise foram as seguintes: potencial de 40 kV, intensidade de corrente de 600 μ A com tempo de aquisição de 360 segundos. A análise foi feita em atmosfera de hélio, de modo a melhorar a detecção dos elementos mais leves (Si e Al). Não é possível a detecção do Na e do Mg devido à sensibilidade do aparelho, contudo o *software* de quantificação permite a determinação por diferença dos elementos que estão em falta, como é o caso do Na₂O e MgO. Foram analisados três pontos em cada zona incolor dos três vidros incolores originais. A quantificação com o *software* WinAxil, calibrado por padrões disponibilizados pelo Corning Museum of Glass (CMOG A, CMOG B, CMOG C e CMOG D). A quantificação das concentrações dos óxidos constituintes expressas em percentagem por massa de óxidos (m/m) % para os óxidos principais.

➤ Espectrometria de raios X induzidos por feixes de iões (PIXE)

A análise elementar dos vidros produzidos e das grisalhas no substracto dos mesmos foi realizada com um feixe de prótons de 2 MeV produzido por um acelerador de Van de Graaff de 2.5 MV. As medidas foram realizadas em condições de feixe externo utilizando a microsonda nuclear de varrimento instalada no IST/CTN. Uma janela de nitreto de silício com 100 nm de espessura separa a zona de vácuo do exterior e a amostra é colocada ao ar, a cerca de 3 mm desta janela. O feixe pode varrer a superfície da amostra até dimensões máximas de 800x800 μ m² com resolução espacial de 70x70 μ m². Os raios-X resultantes da interacção entre o feixe de prótons e os elementos constituintes da amostra em análise são detectados por um Bruker SDD com 30 mm² de área activa e janela de Be com 8 μ m de espessura. Um fluxo de hélio entre a zona do detector e a amostra é ainda usado para diminuir a atenuação de raios-X de baixa energia como é o caso dos raios-X do Na. A aquisição de dados e controlo experimental (incluindo a construção de mapas 2D de distribuição elementar) para as grisalhas é feita através do programa OMDAQ³, enquanto na análise de espectros e quantificação elementar para os vidros produzidos é utilizado o programa WinGupix⁴.

➤ Dilatometria

A análise de dilatométrica às amostras de grisalha e dos vidros produzidos foi realizada com um dilatómetro DIL 402 PC - NETZSCH, equipado com um forno que gera temperaturas até 1600°C. Possui

³ G.W. Grime, M. Dawson, *Recent developments in data acquisition and processing on the Oxford scanning proton microprobe*, Nucl. Instr. Meth. Phys. Res., Sect. B 104 (1995) 107–113.

⁴ J.A. Maxwell, W.J. Teesdale, J.L. Campbell, *The Guelph PIXE software package II, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, B, 95, 1995, p. 407

um sistema de arrefecimento de ar forçado que permite arrefecer a amostra desde a temperatura máxima até à temperatura ambiente. A velocidade utilizada foi 5K/min. Todas as amostras foram previamente cortadas e polidas até atingirem um comprimento no máximo de 30mm.

➤ **Calorimetria diferencial de varrimento (DSC)**

A análise térmica das amostras foi realizada com DSC 404 F3 Pegasus®. Este aparelho está equipado com uma garrafa de gás azoto 5 (99,999% p.a.) e um forno que gera temperaturas até aos 1550°C. As amostras foram colocadas em pó num cadinho de platina, não excedendo um total de quantidade de cerca de 50mg. A velocidade utilizada foi 10K/min. O cadinho de referência utilizado foi sempre atestado com alumina e sempre com as mesmas quantidades que o cadinho da amostra.

➤ **Microscopia óptica (MO)**

A observação da superfície das amostras de grisalha foi realizada com um microscópio óptico (MO) Axioplan 2ie Zeiss, equipado com uma luz de halogénio e com uma câmara digital Nikon DXM1200F acoplada. Para as microfotografias foi utilizado o software NIKON ACT-1. Este MO tem objectivas de 5x, 10x, 20x, 30x, 40x, 50x e 100x, tem também diversos fitros, sendo que para as amostras analisadas foi utilizada exclusivamente a luz polarizada.

➤ **Microscopia de varrimento com um detector de energias dispersivas (SEM-EDS)**

A análise de microscopia de varrimento foi realizada no Instituto Superior Técnico, da Universidade de Lisboa, em Lisboa. O microscópio utilizado foi um Hitachi S2400, com uma tensão de aceleração de 25kV, e um detector de EDS para elementos leves SDD da Bruker. As amostras foram previamente revestidas com um filme fino de Au/Pd num Sputter coater da Quorum Technologies modelo Q150T ES.

Anexo V – Resultados de μ -EDXRF e PIXE

➤ Análise de μ -EDXRF aos vidros originais dos vitrais selecionados

Tabela AV.1: Composição dos vidros incolores originais em percentagem por massa de óxidos (m/m) %, obtidos por μ -EDXRF.

ÉPOCA	VIDROS	Soma (Na,Mg)	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	MnO	Fe ₂ O ₃	BaO
Séc. XIV (Alemanha)	A	5,27	1,76	50,92	0,47	22,00	17,97	0,99	0,39	0,23
Séc. XVI (P. Baixos)	B	12,15	1,75	67,10	0,20	7,00	10,70	0,60	0,50	-
Séc. XIX (Alemanha)	C	16,16	2,50	67,86	-	3,79	9,35	0,11	0,23	-

➤ Análise de μ -EDXRF ao Cadinho

Durante o processo da fundição do vidro é muito provável que tenha existido uma contaminação qualquer, pela presença de alguns elementos como o Titânio, que não faziam parte da composição original do vidro. Deste modo, analisou-se um cadinho de cerâmica por μ -EDXRF, para determinar que elementos estariam presentes nele. O espectro obtido mostra a presença de alumínio (Al) e titânio (Ti), podendo ser o cadinho a fonte de contaminação dos vidros sintetizados (figura V.1.).

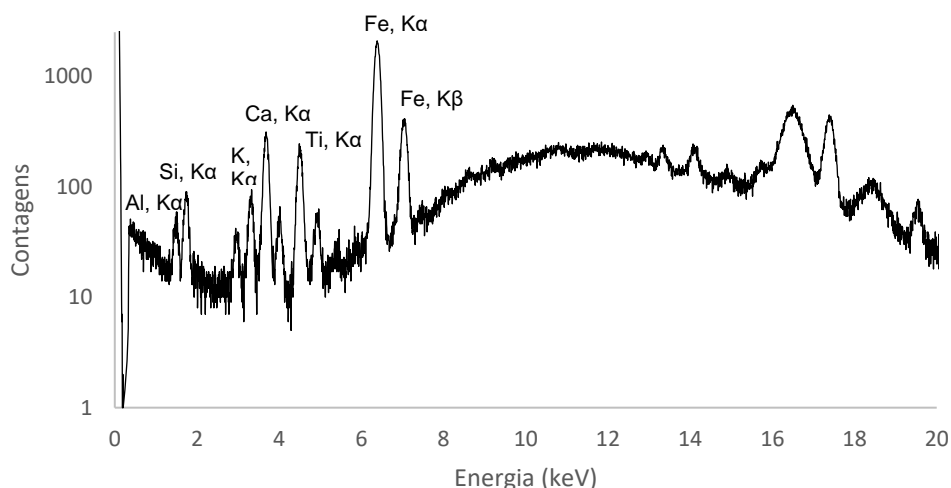


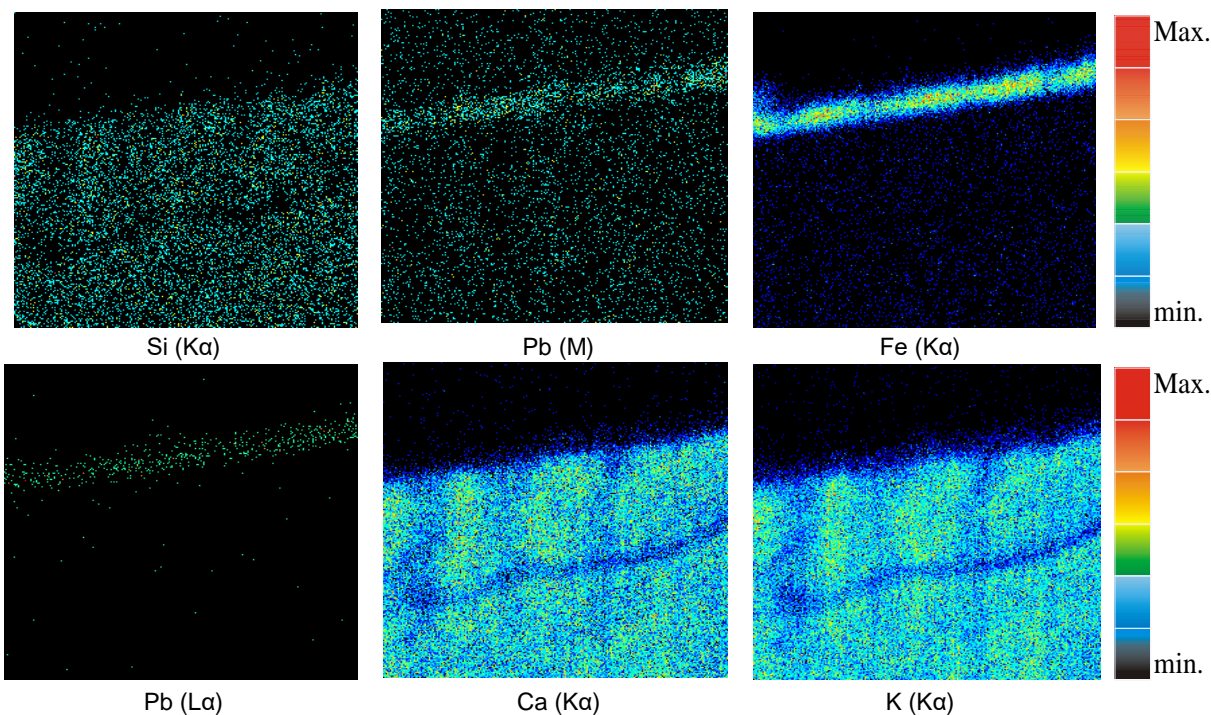
Figura AV.1: Espectro do cadinho de cerâmica, obtido por μ -EDXRF.

➤ Análise de PIXE à secção transversal das amostras de grisalha

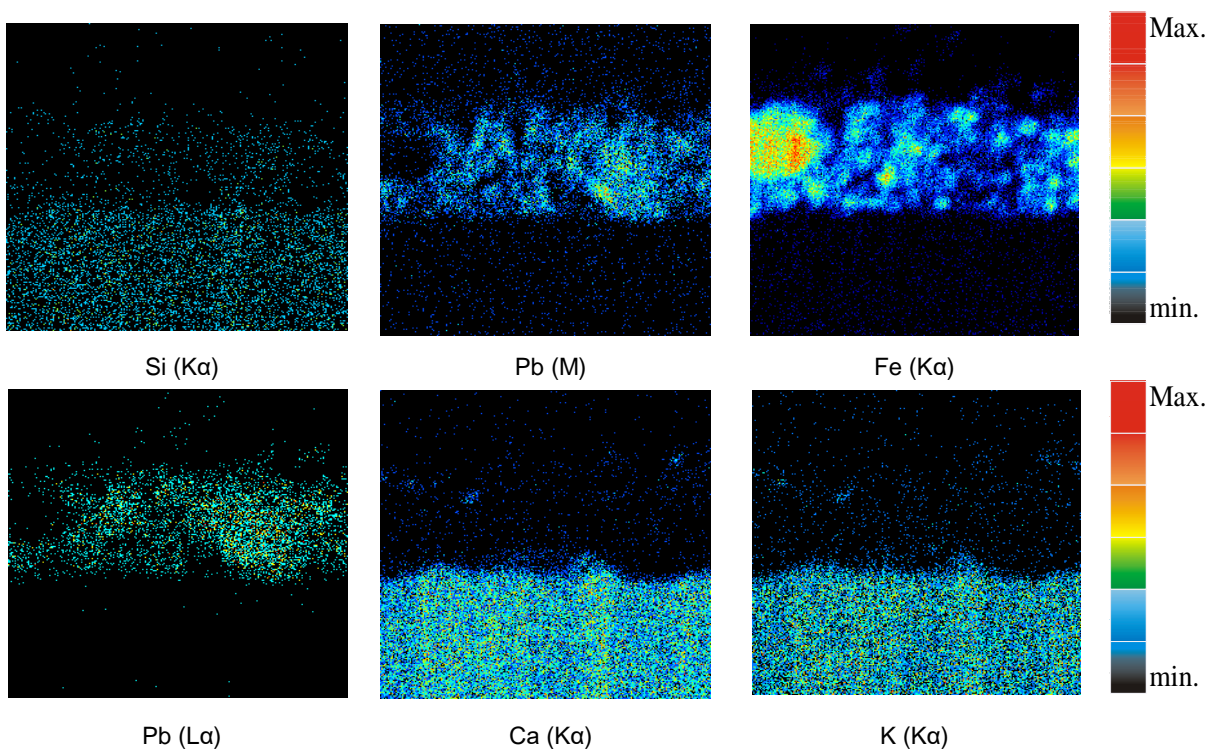
Nas figuras que se seguem, apresentam-se os mapas de distribuição elementar de uma região representativa da superfície das várias amostras de grisalha, obtidos por PIXE. A região analisada inclui a superfície do vidro e a camada de grisalha sobre este, como se consegue observar nas microfotografias apresentadas, sendo a região de cima, a grisalha, e a região de baixo, o vidro. Destes resultados pode-se

concluir que os elementos Pb e Fe dominam a composição da grisalha, destacando claramente o ferro em forma de grãos na matriz de grisalha. O elemento Si também se encontra presente na grisalha, uma vez que é um constituinte da mesma, porém em concentrações mais baixas. Na composição do vidro, os elementos predominantes são o Si, Ca e K. Esta análise não permite a observação da difusão do chumbo, sendo só possível ver através da análise de SEM-EDS, apresentada mais à frente em Anexo IX.

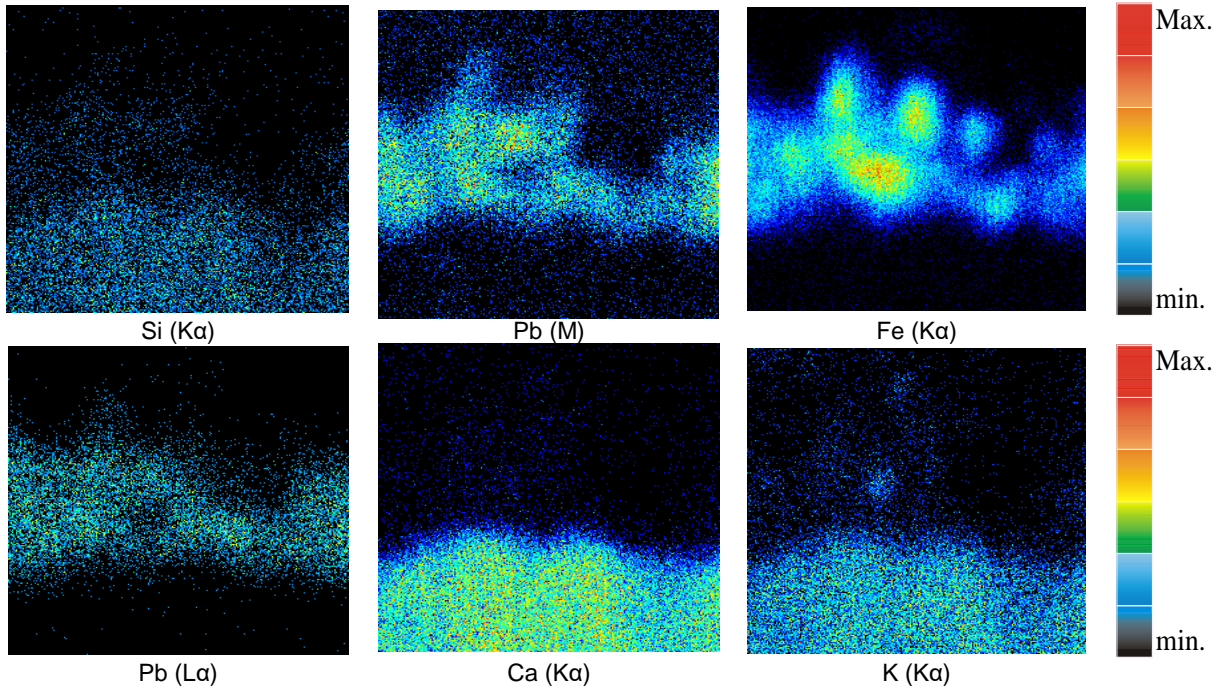
- **Grisalha de Eraclius – Vidro A (128x128 μm)**



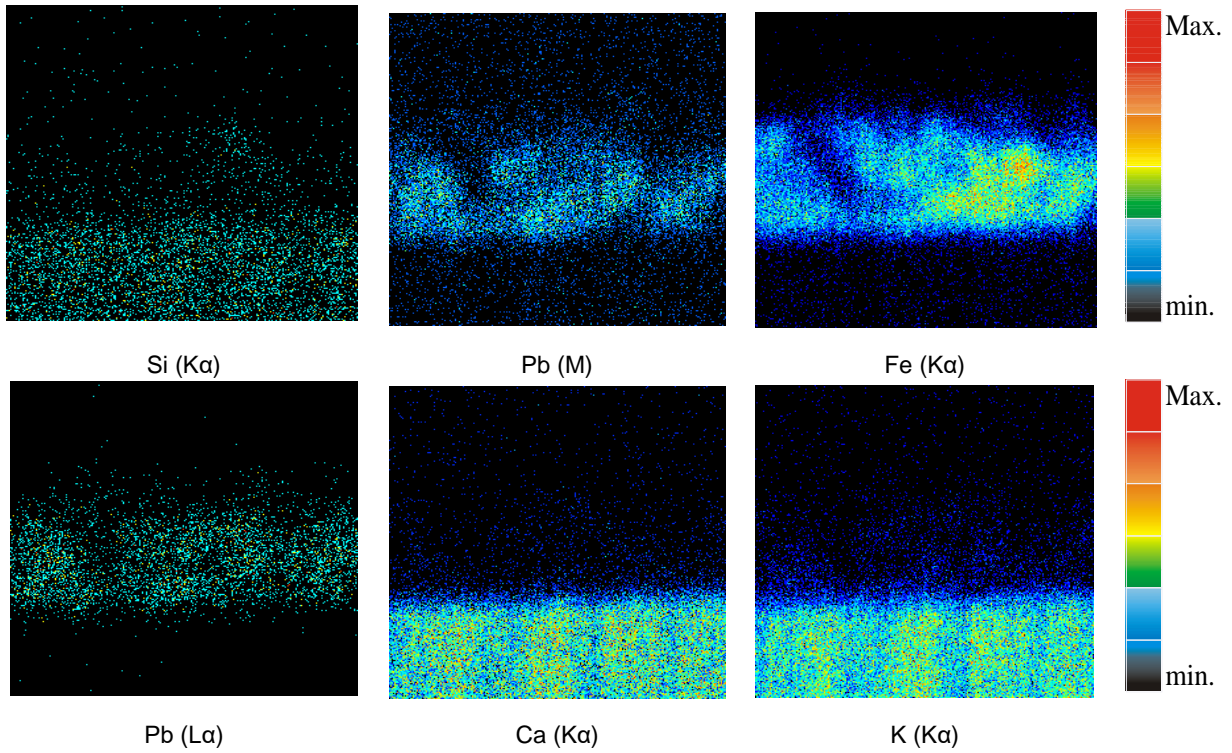
- **Grisalha de Eraclius – Vidro B (264x264 μm)**



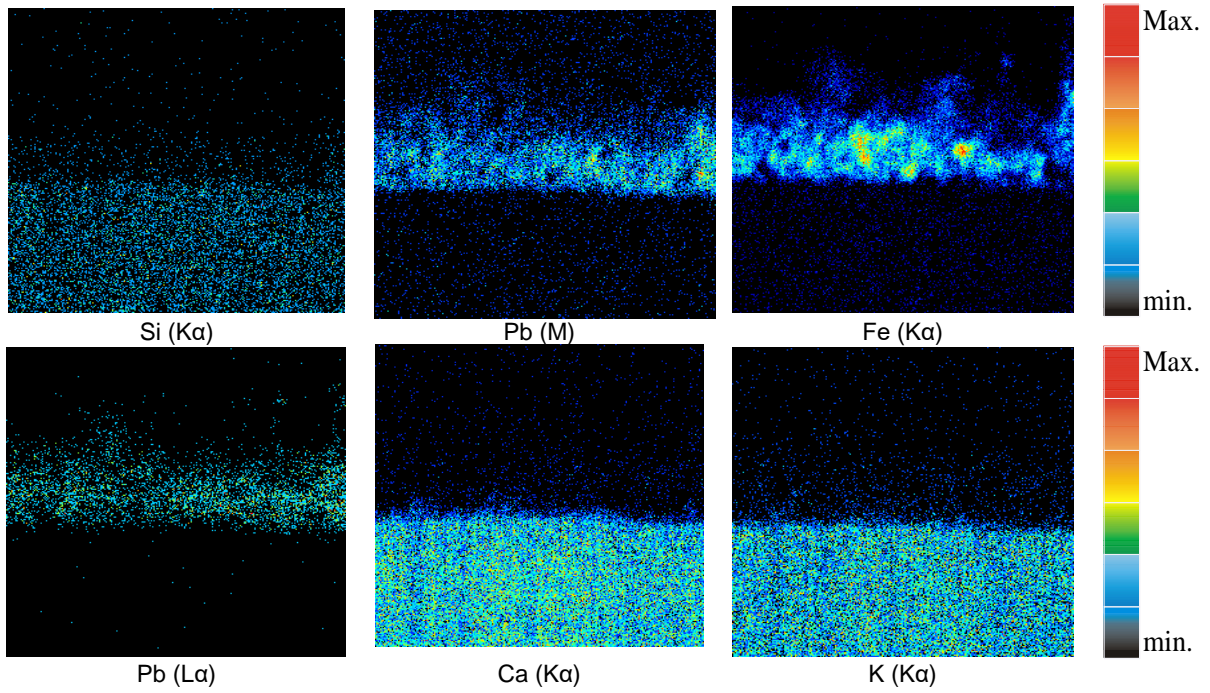
- **Grisalha de Eraclius – Vidro C (80x80 μm)**



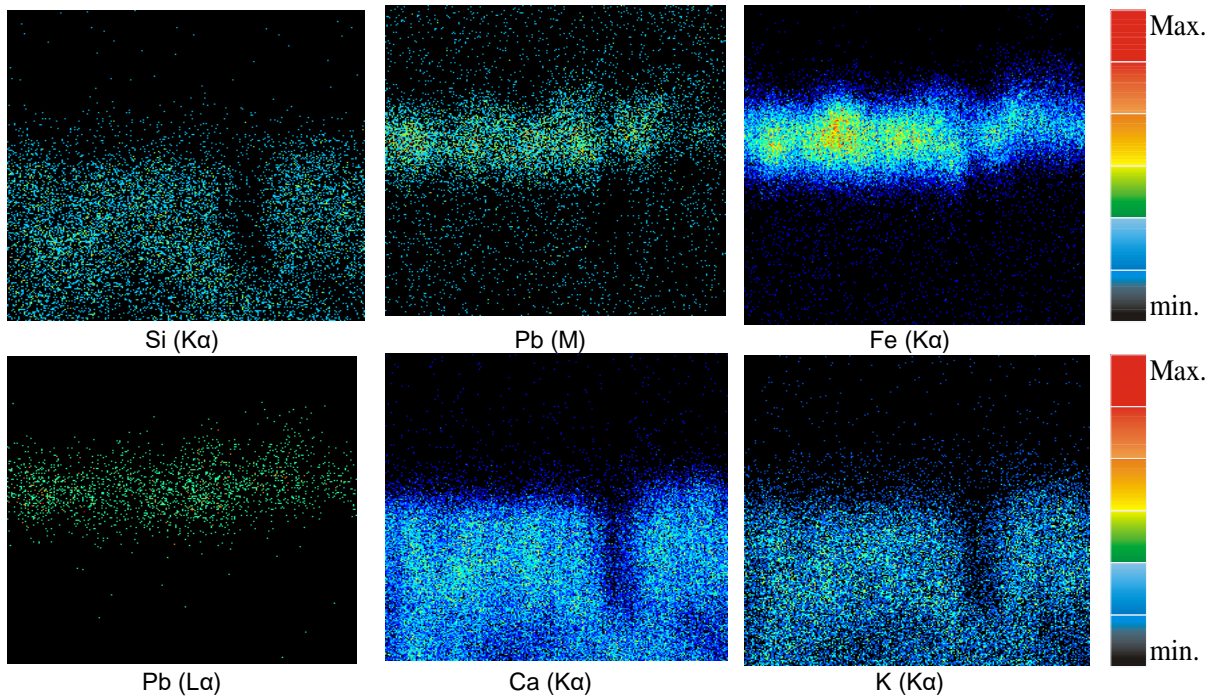
- **Grisalha de Le Vieil – Vidro A (80x80 μm)**



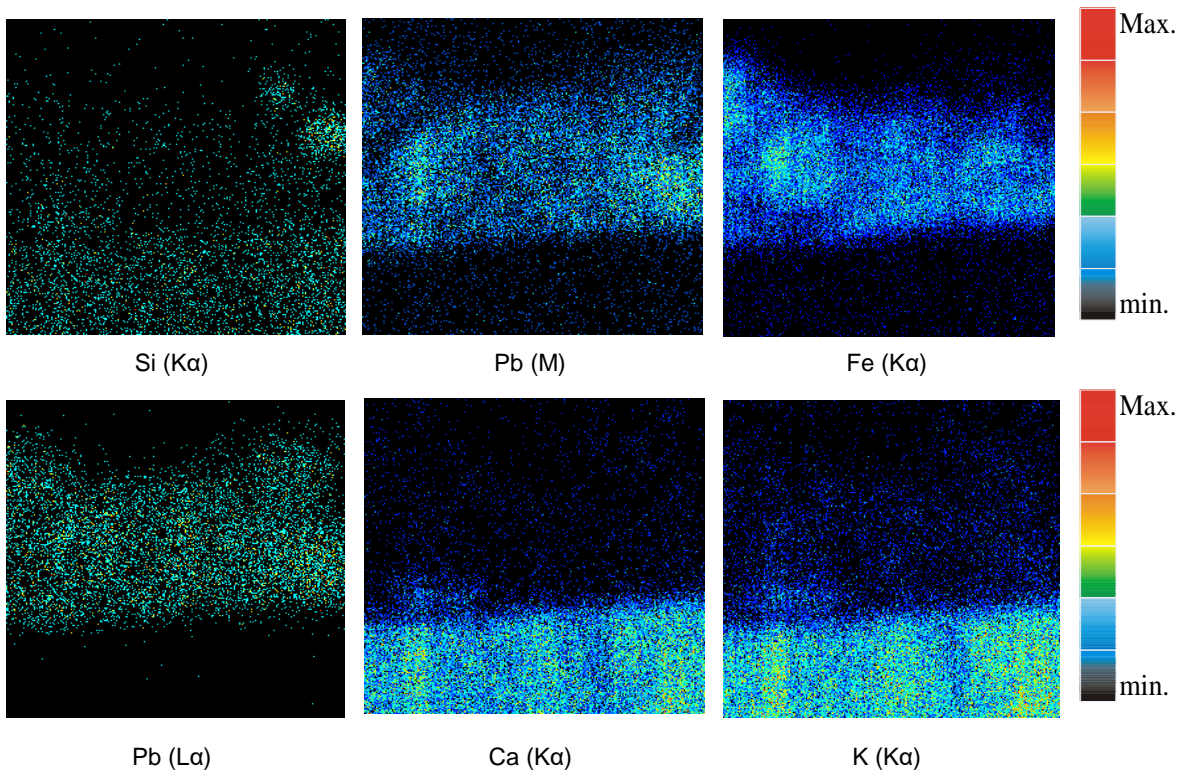
• **Grisalha de Le Vieil – Vidro B (264x264 μm)**



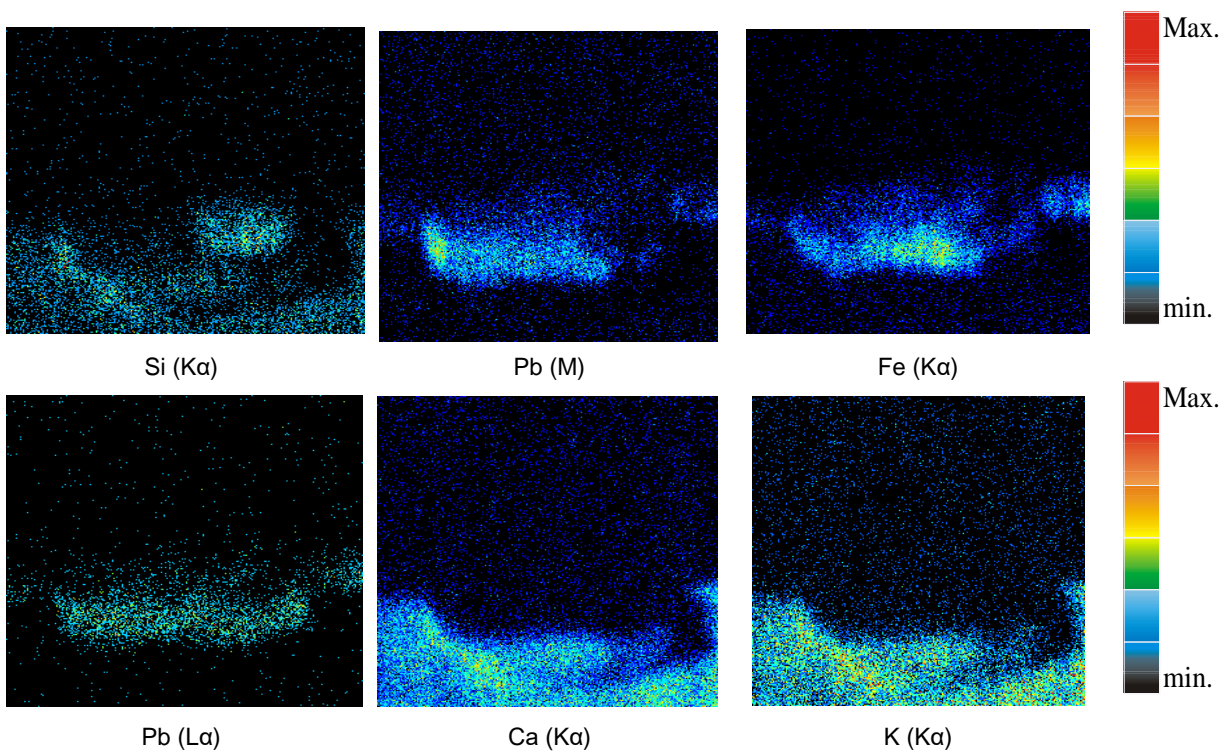
• **Grisalha de Le Vieil – Vidro C (80x80 μm)**



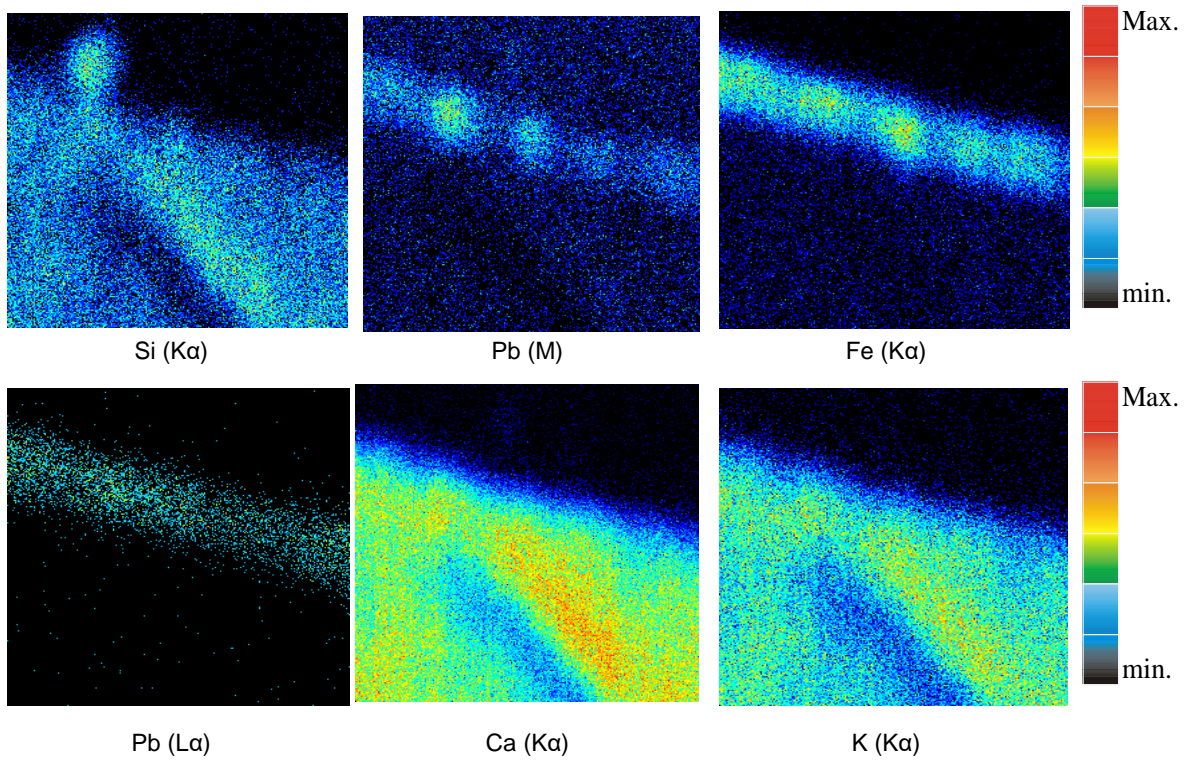
- **Grisalha de Bontemps – Vidro A (80x80 μm)**



- **Grisalha de Bontemps – Vidro B (128x128 μm)**



- **Grisalha de Bontemps – Vidro C (80x80 μm)**



A difusão do chumbo presente nas grisalhas para os diferentes vidros produzidos (A, B e C) foi analisada por PIXE à secção transversal de cada amostra pintada. Nas três figuras que se seguem, figura AV.2 - 4, apresentam-se *linescans*, resultantes da análise realizada.

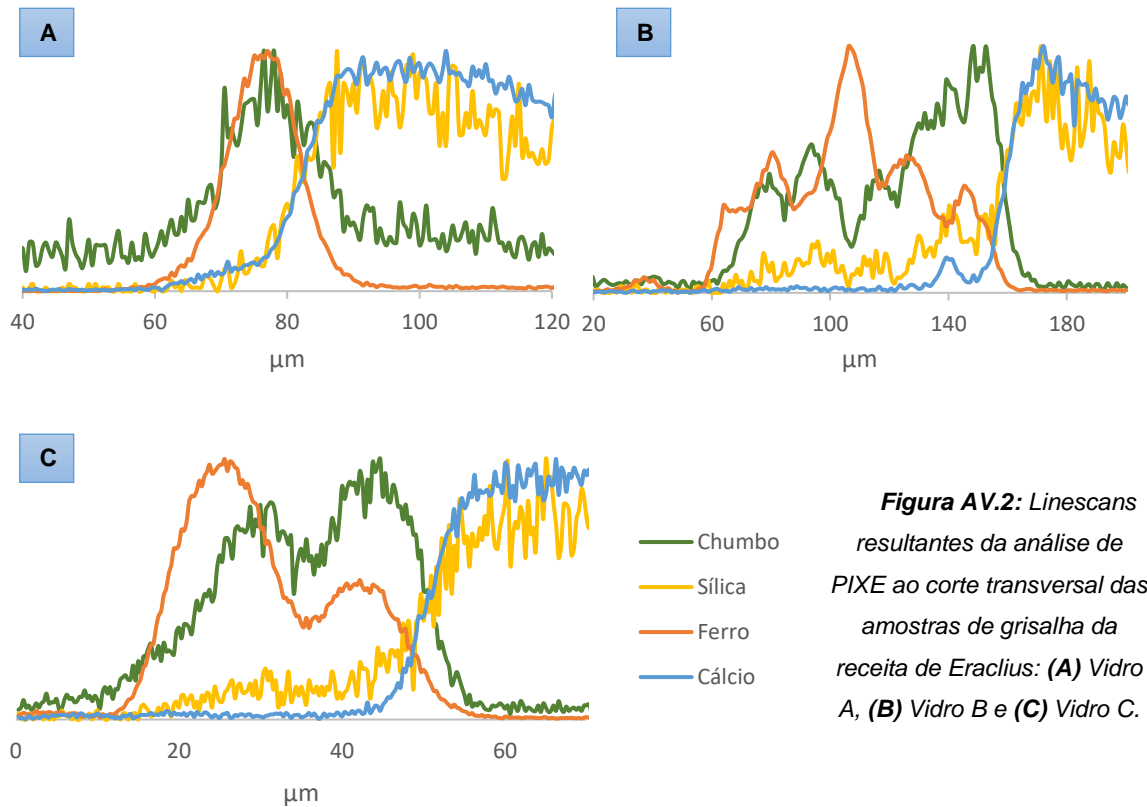


Figura AV.2: Linescans resultantes da análise de PIXE ao corte transversal das amostras de grisalha da receita de Eraclius: (A) Vidro A, (B) Vidro B e (C) Vidro C.

A figura AV.2 mostra que a difusão do chumbo na grisalha de Eraclius é bastante visível nos três vidros, difundindo menos no vidro A. Contudo, nos mapeamentos de SEM, presentes em Anexo IX, essa difusão não é observada para nenhum vidro ou pelo menos tão perceptível como os *linescans*. Esta diferença poderá não só ter a ver com a ampliação à amostra e com a linha branca que é feita a olho, como também da zona onde é feita o *linescan*.

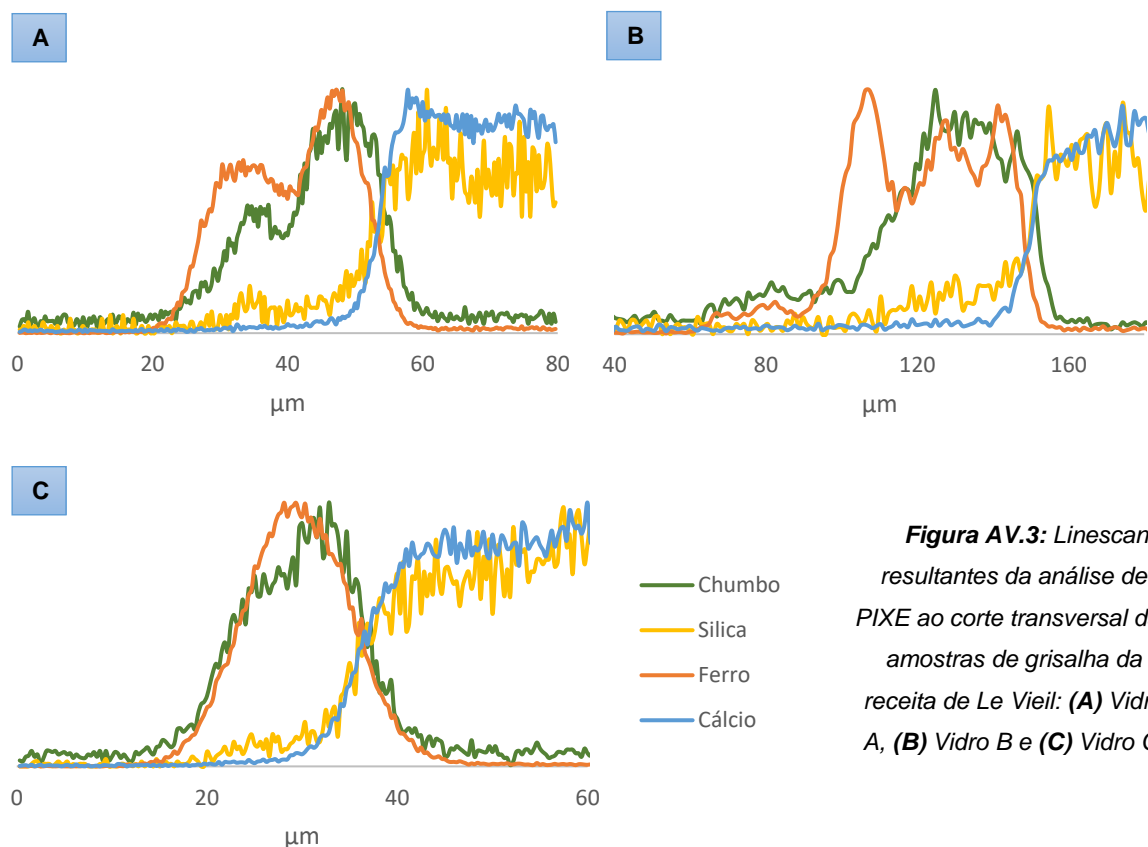
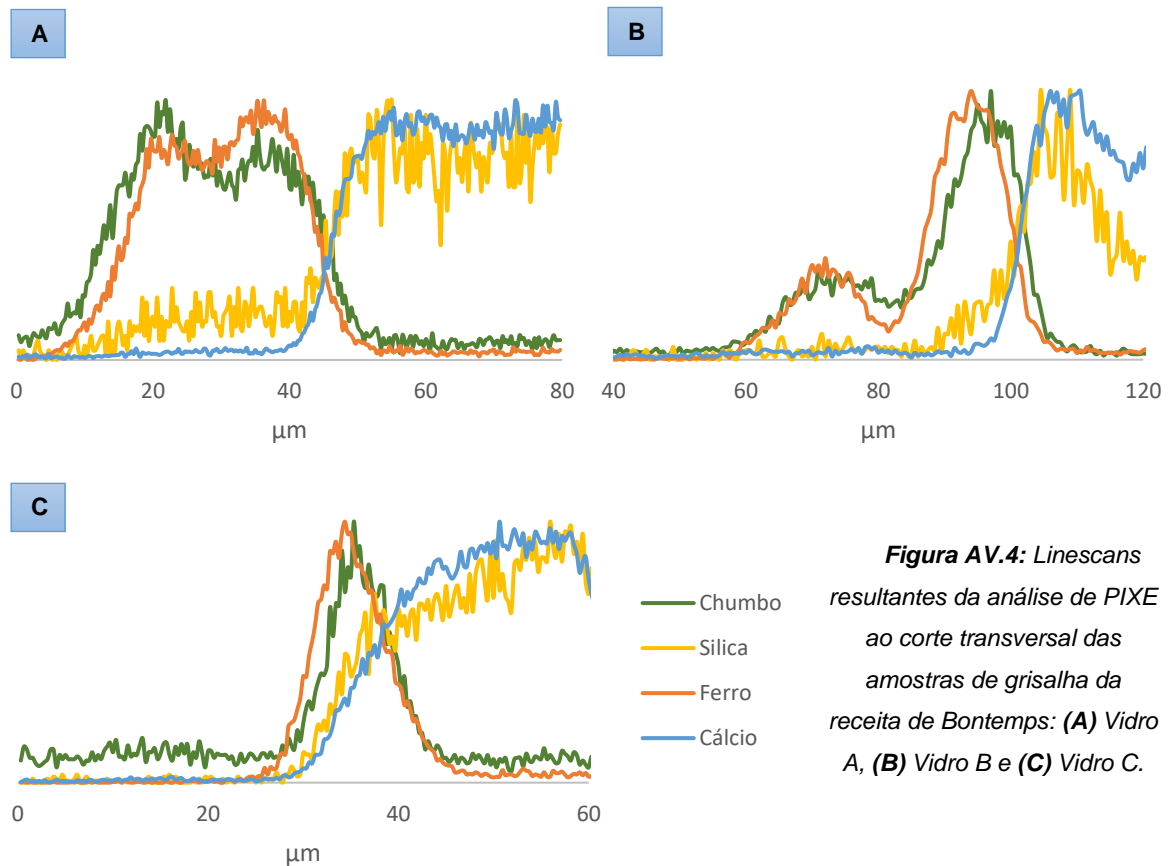


Figura AV.3: *Linescans* resultantes da análise de PIXE ao corte transversal das amostras de grisalha da receita de Le Vieil: **(A)** Vidro A, **(B)** Vidro B e **(C)** Vidro C.

A figura AV.3 apresenta uma menor difusão do chumbo na grisalha de Le Vieil. Este elemento ainda consegue penetrar ligeiramente no interior do vidro A e B, todavia essa difusão não é encontrada no vidro C. O mais interessante é que nos mapeamentos de SEM, o chumbo passa a linha da interface apenas no vidro C. Este resultado não está de acordo com os *linescans* obtidos por PIXE, o que só mostra que os factores referidos em cima podem causar uma diferente leitura nos resultados.



Por último, na figura AV.4, a difusão do chumbo na grislha de Bontemps é ainda menos observável, sendo que só no vidro B é que se consegue ver uma ligeira difusão deste elemento. Porém, se compararmos os mapeamentos de SEM com os linescans obtidos por PIXE podemos verificar que a grislha no vidro C difunde e bastante. O chumbo ultrapassa a linha de interface, ficando presente no interior deste vidro. Em relação à difusão no vidro A e B, apenas se manifesta um pouco mais no último vidro.

Anexo VI – Resultados de Dilatometria

A tabela que se segue apresenta os valores obtidos para as 5 amostras de cada vidro, média e desvio padrão à média, relativamente à análise de dilatometria.

Tabela AVI.1: Valores obtidos de 5 ensaios por cada vidro, através de dilatometria.

Amostras	Temperatura de amolecimento (Ts)		Tg (°C)	Coeficientes de dilatação (α)	
	°C	dL/Lo x 10 ⁻³		entre 25-300°C	entre 25-400°C
Vidro A _1	657,8	7,5529	605,3	11,3682	11,5292
Vidro A _2	656,4	6,7700	600,5	10,0000	10,1757
Vidro A _3	650,8	7,7732	602,5	11,8144	11,9505
Vidro A _4	665,0	7,7174	605,0	10,9681	11,2604
Vidro A _5	663,0	7,9847	603,6	11,6085	11,8198
Média - Vidro A	658,6	7,5596	603,4	11,1518	11,3471
σ	5,0	0,4183	1,8	0,6411	0,63252
Vidro B _1	623,9	6,5597	545,4	9,0300	9,2432
Vidro B _2	626,4	6,7310	544,5	9,4675	9,6124
Vidro B _3	631,7	5,4712	545,5	7,6670	7,8725
Vidro B _4	634,2	5,7293	544,6	9,0734	8,9363
Vidro B _5	631,2	6,4667	545,2	9,0249	9,2483
Média - Vidro B	629,5	6,1916	545,0	8,8526	8,9825
σ	3,8	0,4970	0,4	0,6154	0,5949
			Intervalo de 410-570 °C		
Vidro C _1	581,5	6,4871	519,6	9,1540	9,4893
Vidro C _2	581,8	6,9598	519,5	9,9316	10,2994
Vidro C _3	584,2	6,5164	519,9	9,7201	9,9254
Vidro C _4	585,5	6,8301	522,4	9,5180	9,8808
Vidro C _5	593,2	7,3966	520,4	10,2476	10,7034
Média - Vidro C	585,2	6,8380	520,4	9,7143	10,0597
σ	4,3	0,3327	1,1	0,3699	0,4116

Anexo VII – Resultados de DSC

A tabela que se segue, tabela VII.1, apresenta os valores obtidos de 3 ensaios, a média e o desvio padrão à média, relativamente à análise de DSC.

Tabela AVII.1: Valores obtidos de 3 ensaios por cada amostra, através de DSC.

	Vidro A	Vidro B	Vidro C	Vidro Base de chumbo Eraclius	Vidro Base de chumbo Le Vieil	Vidro Base de chumbo Bontemps
Tg (°C)	641,8	611,9	556,3	494,8	451,8	473,3
	637,9	603,0	562,6	494,9	443,2	478,6
	641,7	611,7	556,7	487,3	445,2	478,7
Média	640,5	608,9	558,5	492,3	446,7	476,9
σ	1,8	4,1	2,9	3,6	3,7	2,5

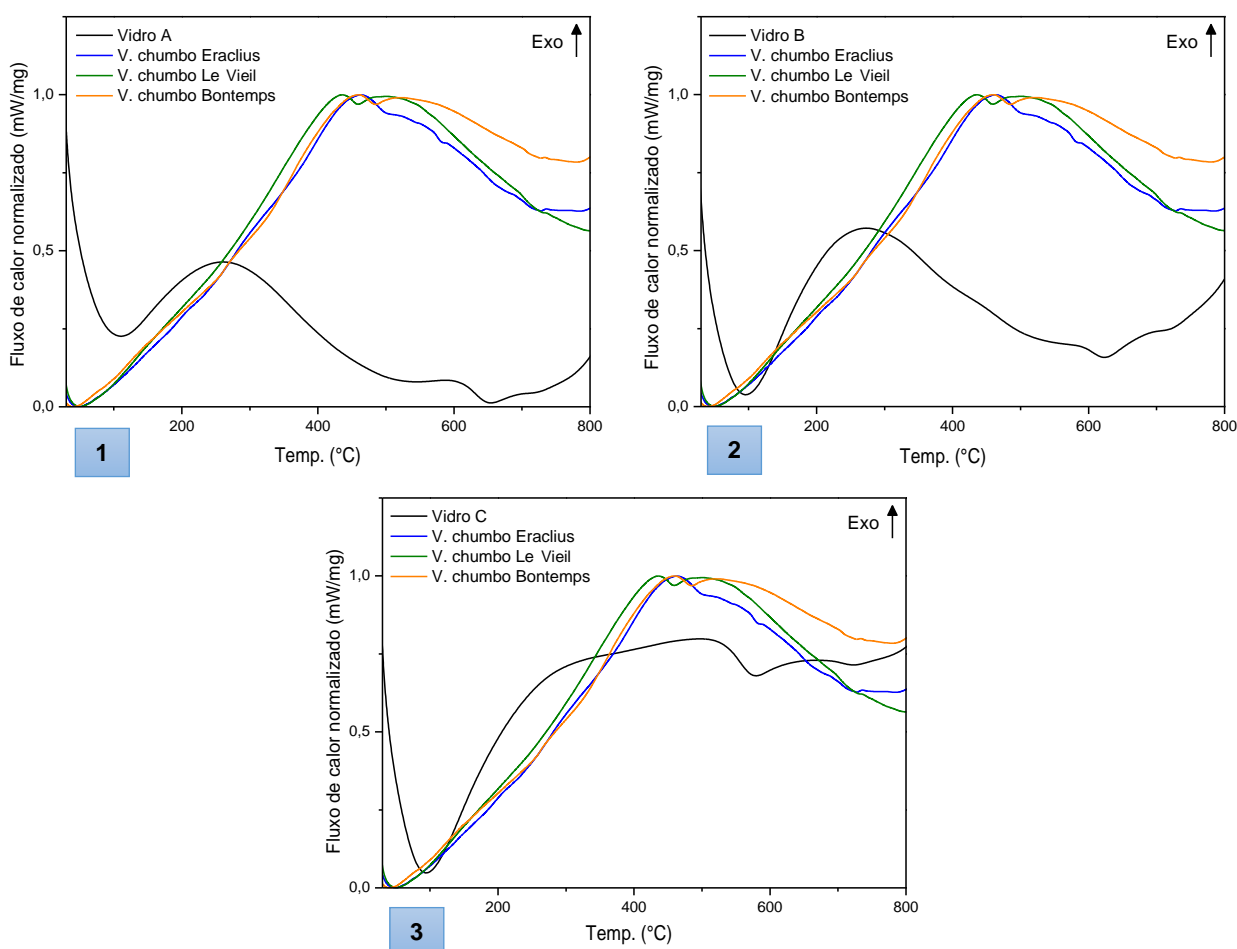


Figura AVII.1: Sobreposição das curvas de DSC do 1) Vidro A e os três vidros de chumbo, 2) Vidro B e os três vidros de chumbo e 3) Vidro C e os três vidros de chumbo.

As figuras que se seguem apresentam a sobreposição dos 3 ensaios obtidos por DSC, relativamente a todas as amostras analisadas, com exceção da mistura da receita de grisalha de Eraclius que só foi possível fazer um ensaio devido à quantidade reduzida de amostra que havia.

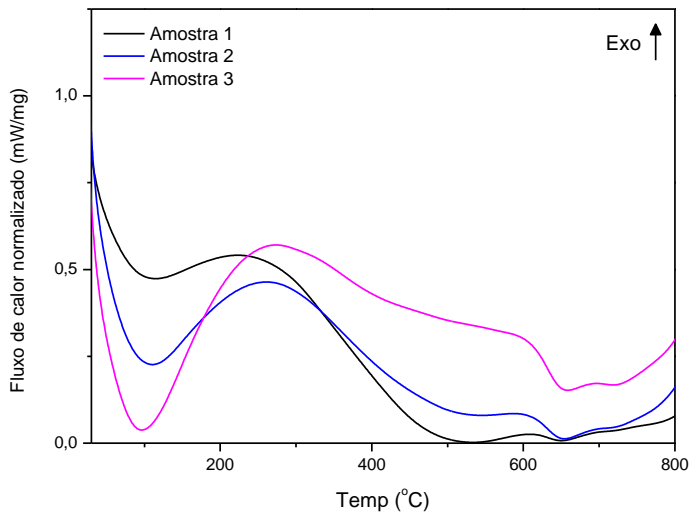


Figura AVII.2: Sobreposição das curvas de DSC do vidro A.

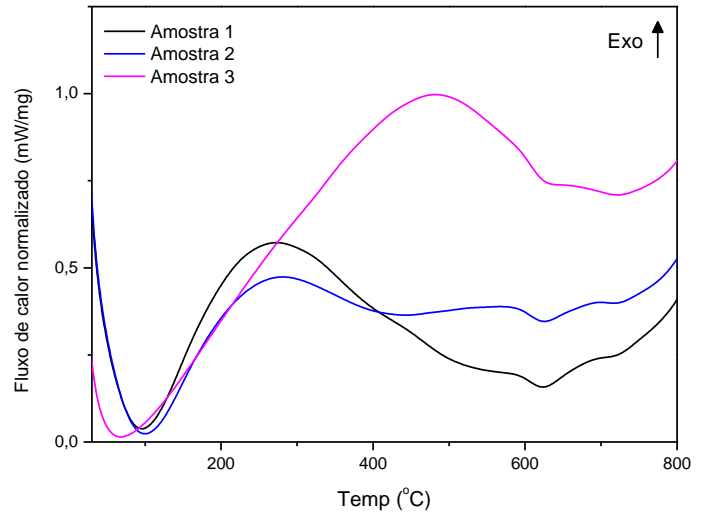


Figura AVII.3: Sobreposição das curvas de DSC do vidro B.

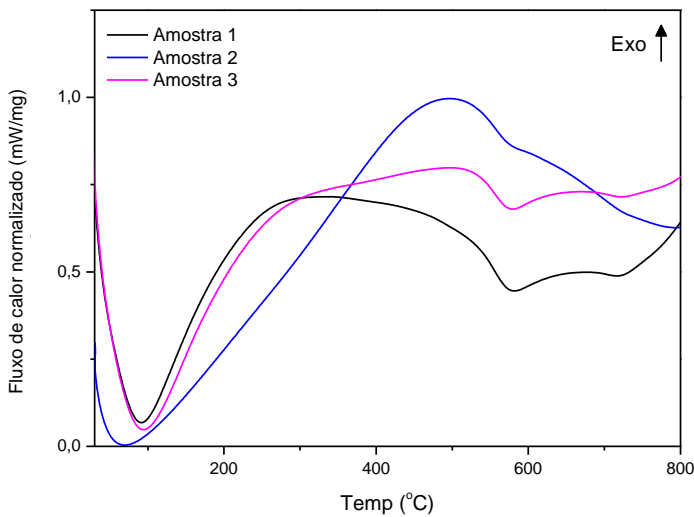


Figura AVII.4: Sobreposição das curvas de DSC do vidro C.

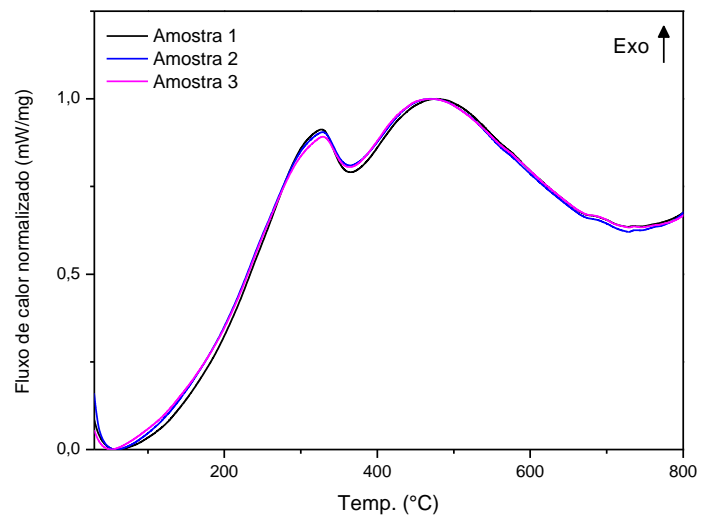


Figura AVII.5: Sobreposição das curvas de DSC do ferro fundido queimado.

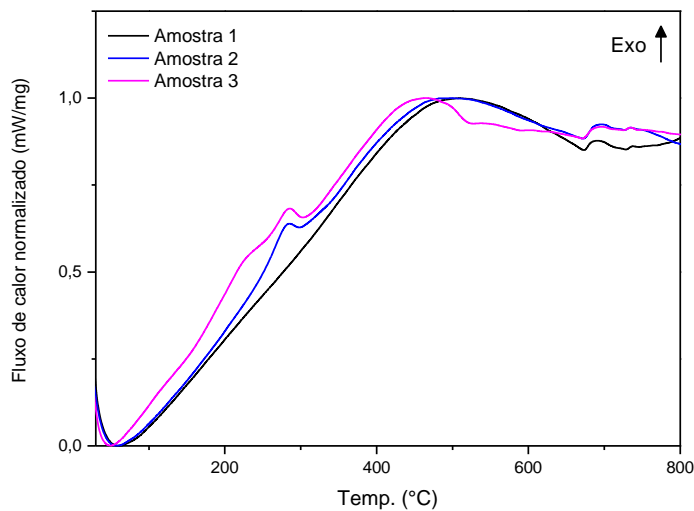


Figura AVII.6: Sobreposição das curvas de DSC da hematite

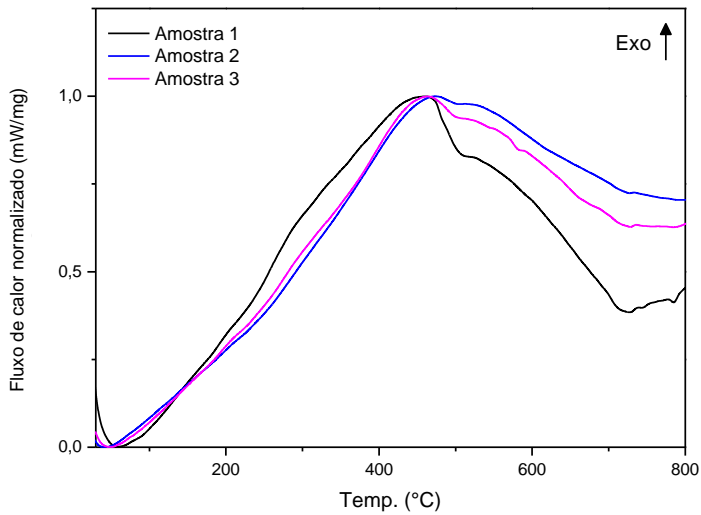


Figura AVII.7: Sobreposição das curvas de DSC do vidro base de chumbo da grisalha de Eracilus.

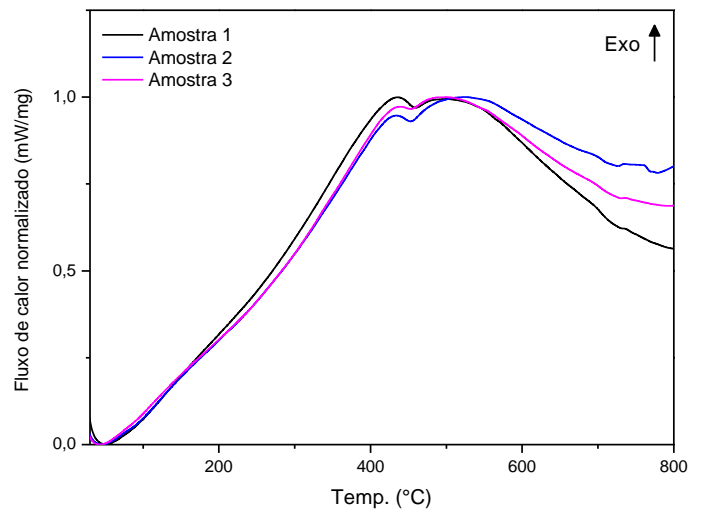


Figura AVII.8: Sobreposição das curvas de DSC do vidro base de chumbo da grisalha de Le Vieil.

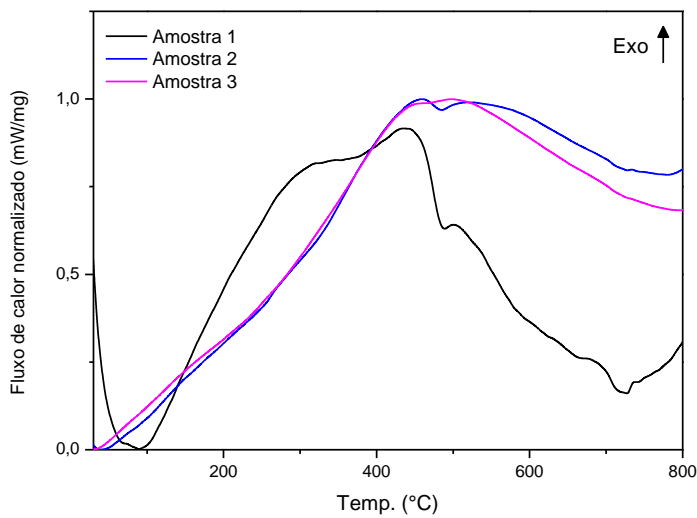


Figura AVII.9: Sobreposição das curvas de DSC do vidro base de chumbo da grisalha de Bontemps.

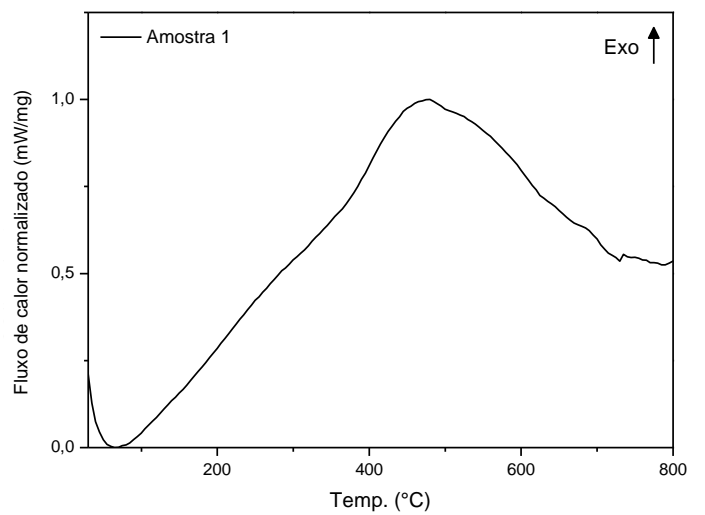


Figura AVII.10: Sobreposição das curvas de DSC da mistura da grisalha de Eracilus.

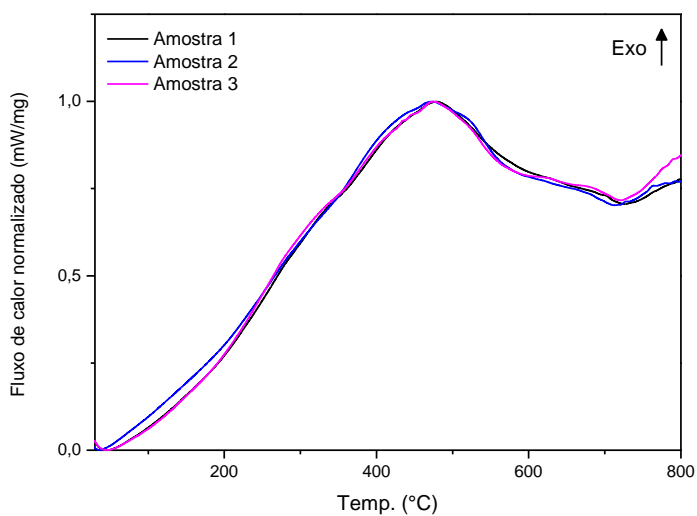


Figura AVII.11: Sobreposição das curvas de DSC da mistura da grisalha de Le Vieil.

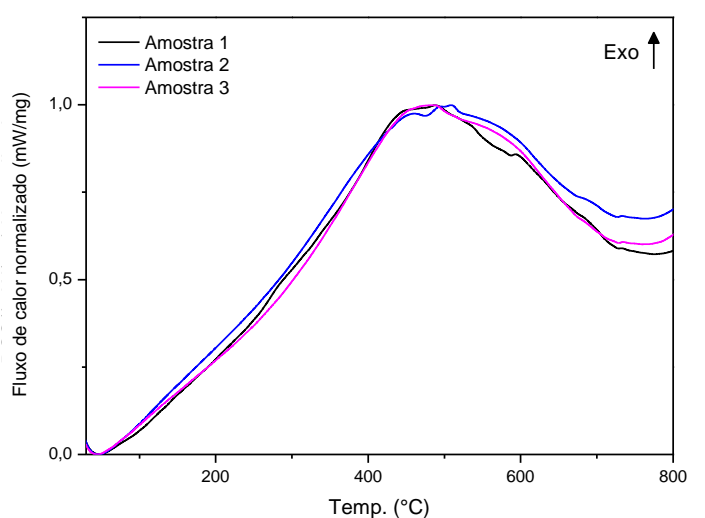
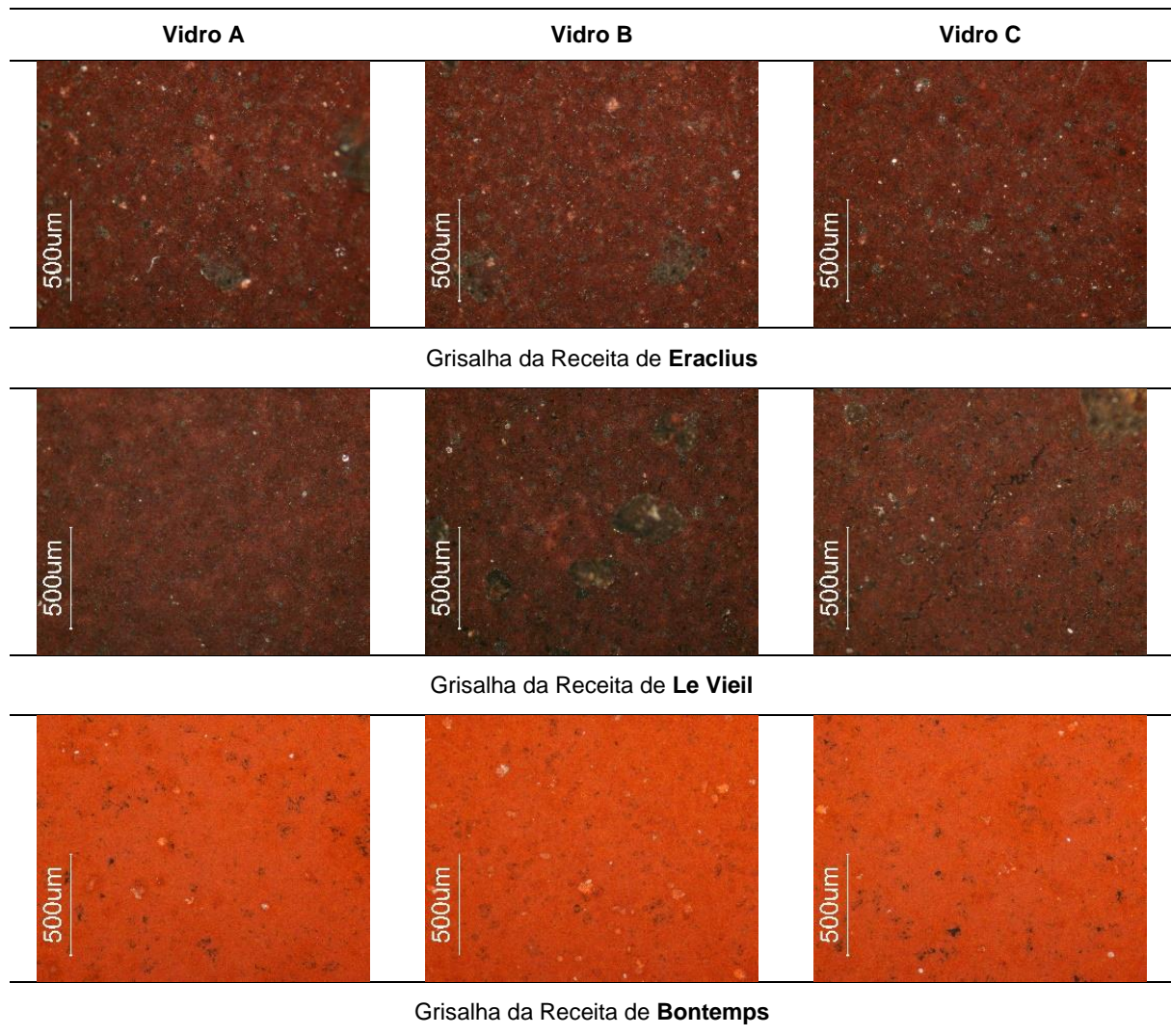


Figura AVII.12: Sobreposição das curvas de DSC da mistura da grisalha de Bontemps.

Anexo VIII – Resultados de Microscopia Óptica

Tabela AVIII.1: Microfotografias ópticas de ampliação 5x das superfícies das grisalhas nos três vidros.



Anexo IX – Resultados de SEM-EDS

Tabela AIX.1: Imagens resultantes da análise de SEM do corte transversal das amostras, obtidas por eletrões retrodifundidos (BSE) e com uma ampliação de 30µm.

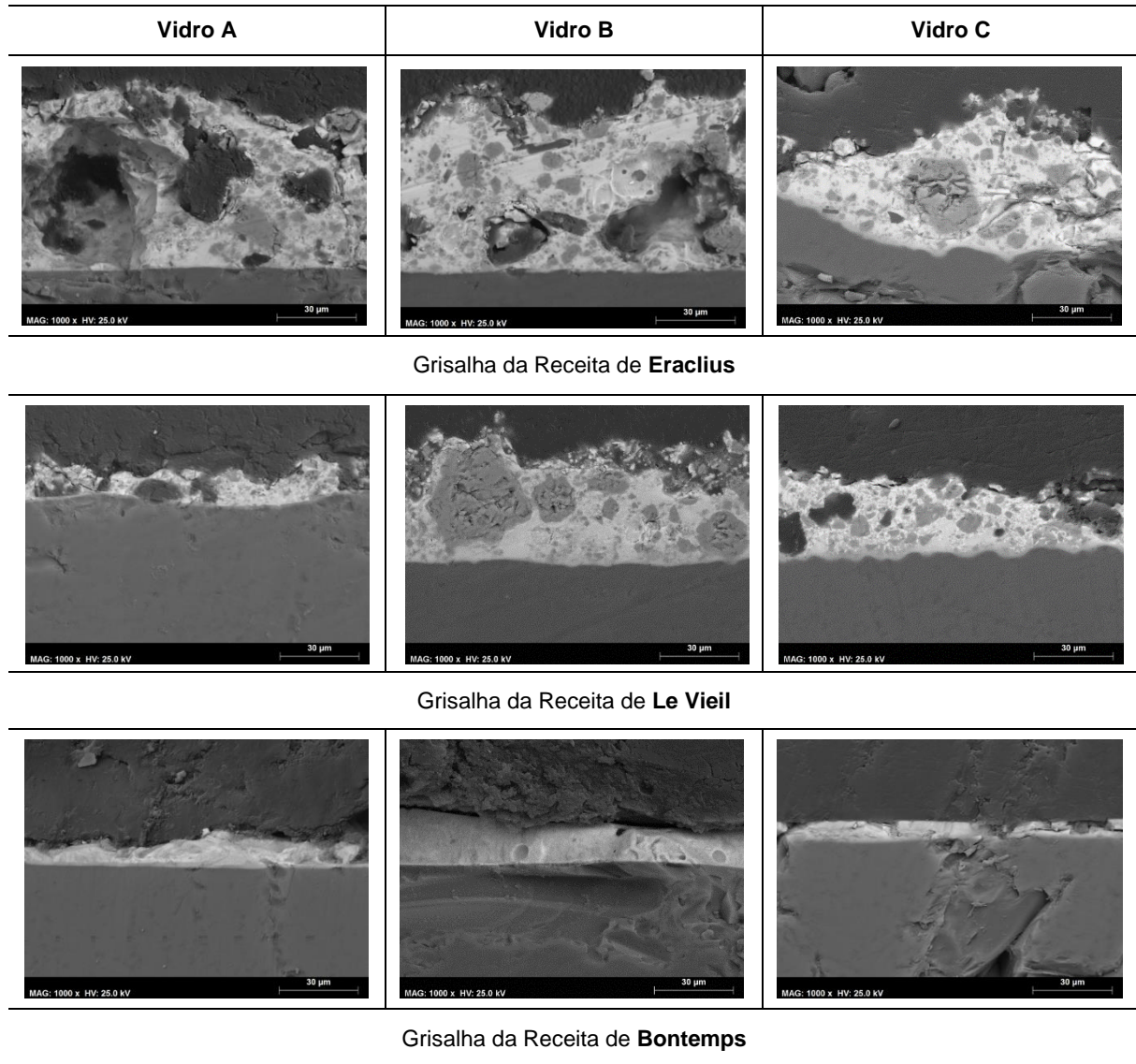
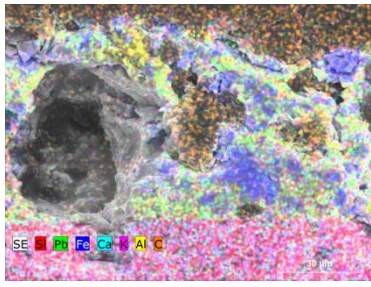
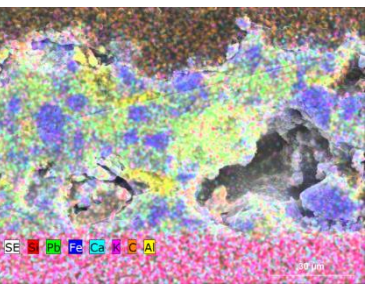
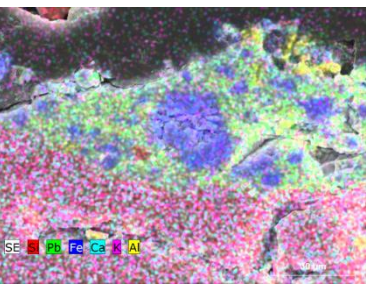

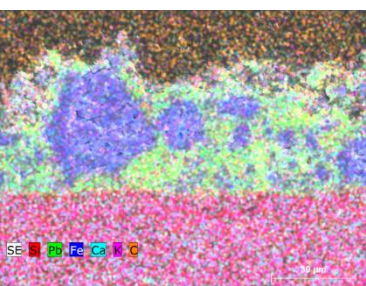
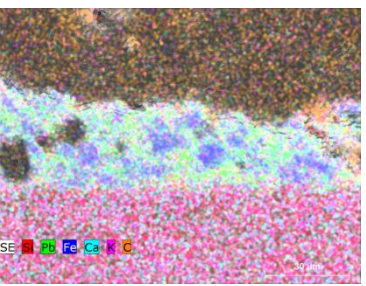
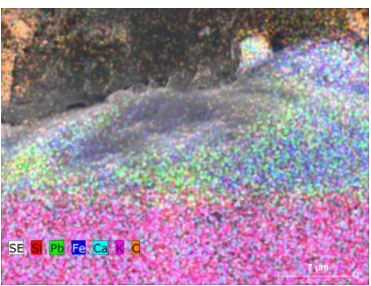
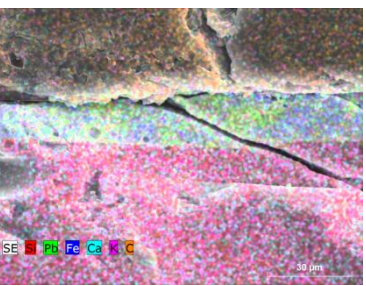
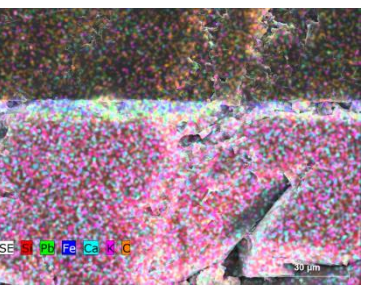


Tabela AIX.2: Mapeamentos elementares resultantes da análise de SEM do corte transversal das amostras, com uma ampliação de 30 μ m e 7 μ m.

Vidro A	Vidro B	Vidro C
		
Grisalha da Receita de Eraclius		
		
Grisalha da Receita de Le Vieil		
		
Grisalha da Receita de Bontemps		

GRISALHA ERACLIUS (séc. X)

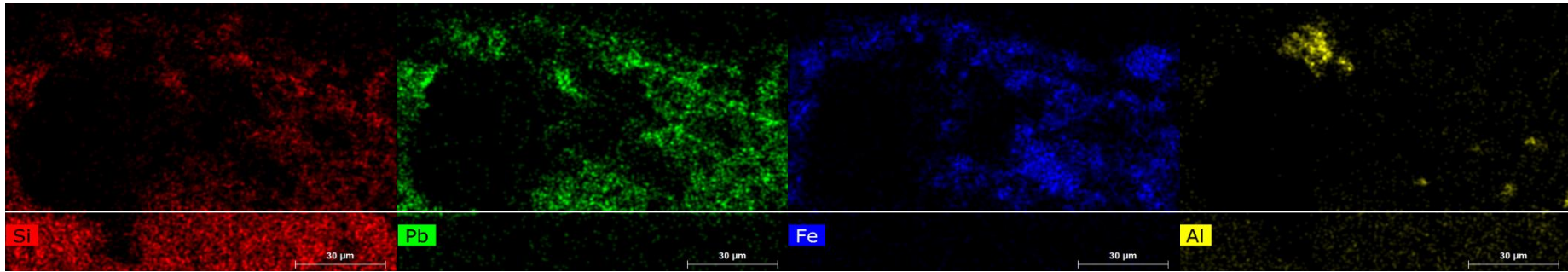


Figura. AIX.1: Vidro A

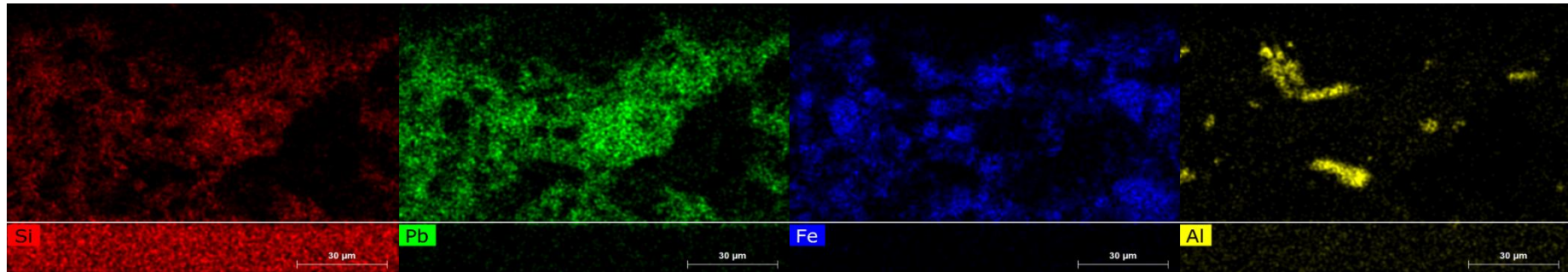


Figura. AIX.2: Vidro B

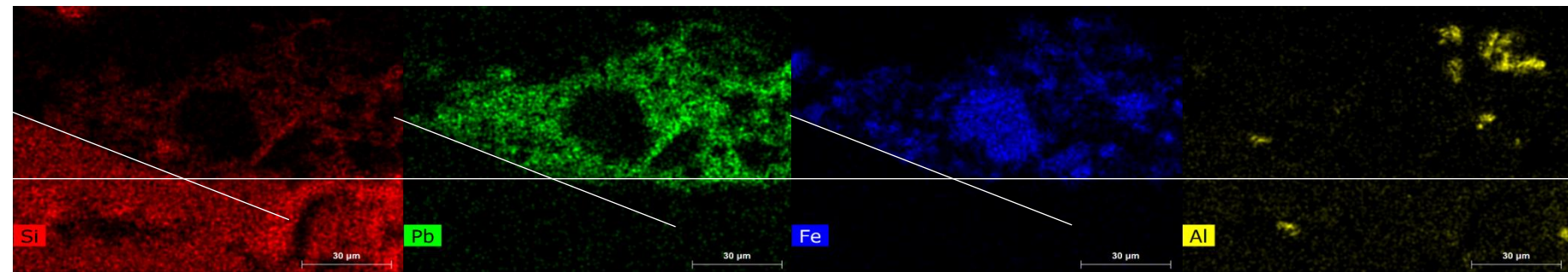


Figura. AIX.3: Vidro C

GRISALHA LE VIEIL (séc. XVII)

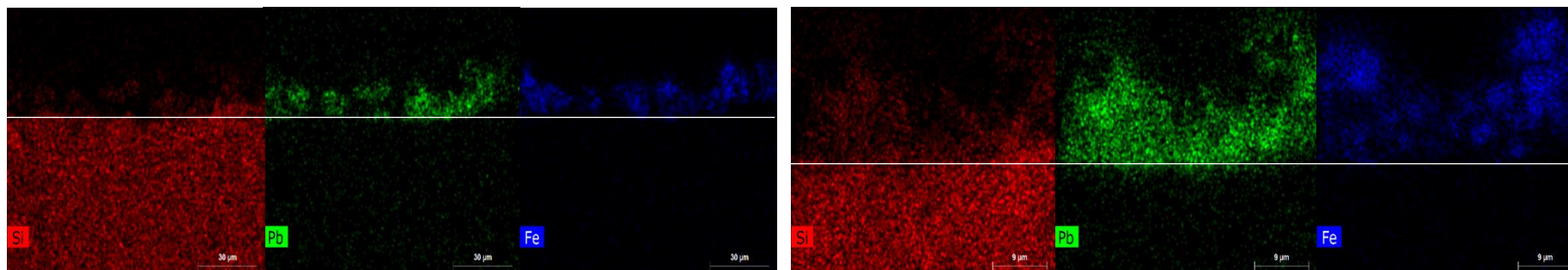


Figura. AIX.4: Vidro A (30µm à esquerda, 9µm à direita)

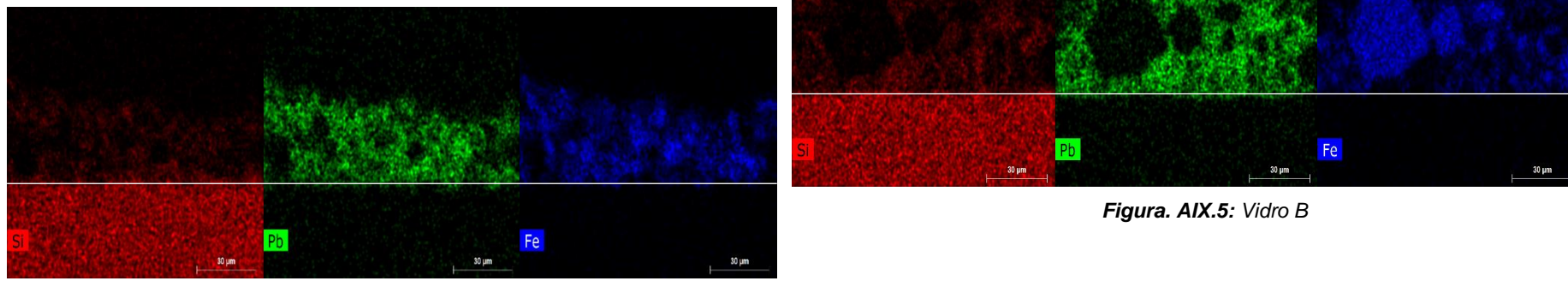


Figura. AIX.5: Vidro B

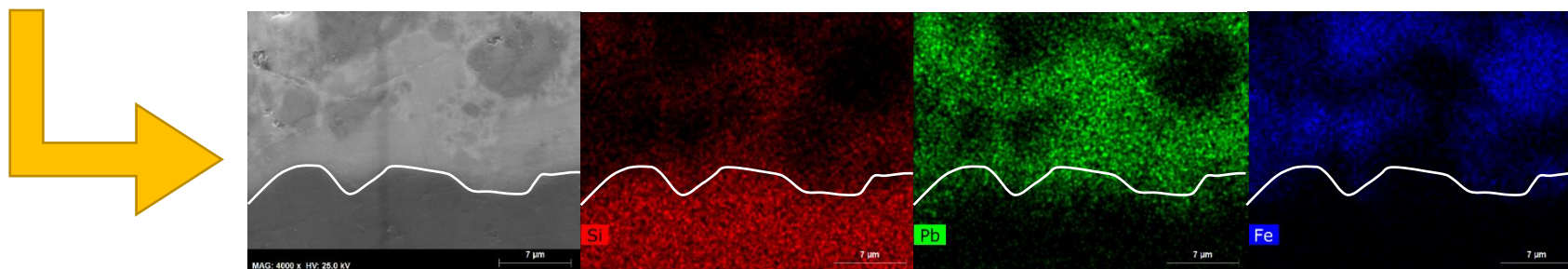


Figura. AIX.6: Vidro C (30µm em cima, 7µm em baixo)

GRISALHA BONTEMPS (séc. XIX)

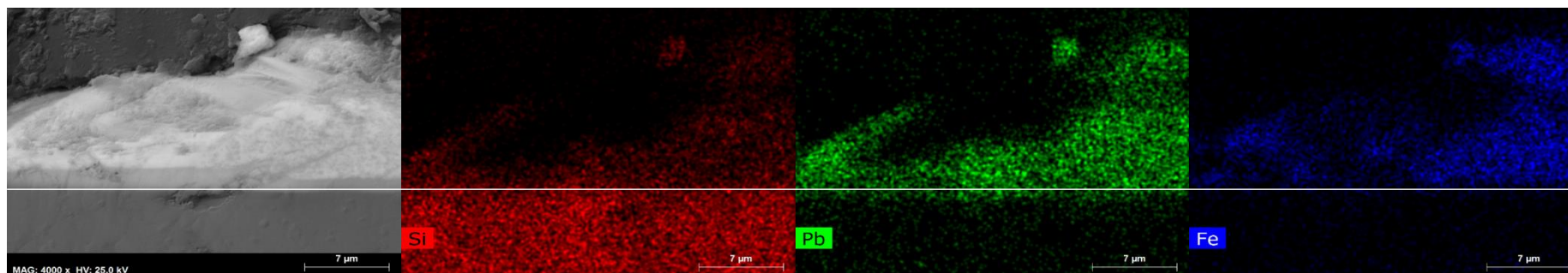


Figura. AIX.7: Vidro A

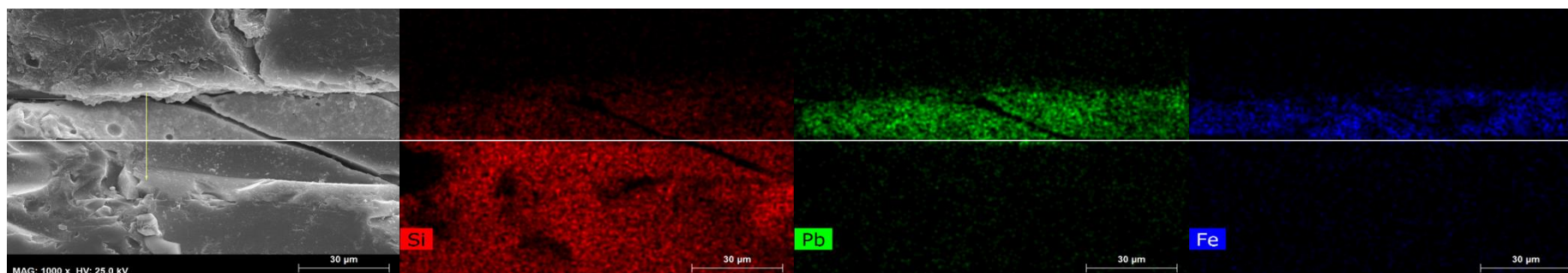


Figura. AIX.8: Vidro B

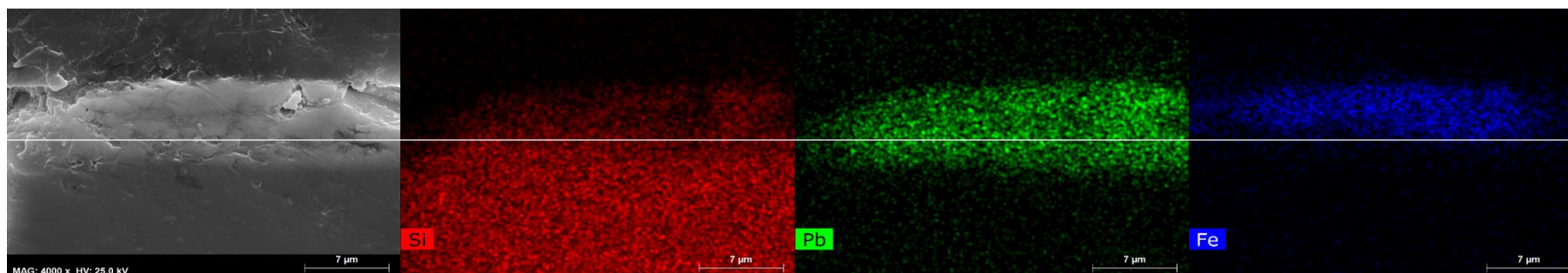


Figura. AIX.9: Vidro C