



Carla Fabiana Vaz Machado

Licenciatura em Conservação e Restauro

Estudo de Produção de Grisolhas Históricas

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: Mestre Andreia Machado, Doutoranda em Conservação e Restauro, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa

Juri:

Presidente: Doutora Maria João Seixas de Melo, Professora Associada com Agregação da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa
Arguentes: Mestre Pedro Redol Lourenço da Silva, Técnico Superior, Mosteiro Santa Maria da Vitória, Batalha, Direção Geral do Património Cultural
Vogais: Doutora Márcia Gomes Vilarigues, Professora Auxiliar da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa

Carla Fabiana Vaz Machado

Licenciatura em Conservação e Restauro

Estudo de Produção de Grisolhas Históricas

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: Mestre Andreia Machado, Doutoranda em Conservação e Restauro, Faculdade
de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa

Juri:

Presidente: Doutora Maria João Seixas de Melo, Professora Associada com Agregação da
Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa

Arguentes: Mestre Pedro Redol Lourenço da Silva, Técnico Superior, Mosteiro Santa Maria da
Vitória, Batalha, Direção Geral do Património Cultural

Vogais: Doutora Márcia Gomes Vilarigues, Professora Auxiliar da Faculdade de Ciências e
Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa

Setembro de 2016

Estudo de Produção de Grisalhas Históricas ©

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

Em primeiro lugar gostaria de agradecer às minhas orientadoras, Doutora Márcia Vilarigues e Mestre Andreia Machado, por toda a atenção e disponibilidade prestada no decorrer deste trabalho. Gostaria também de agradecer à Doutora Isabel Pombo Cardoso pela ajuda com as análises de microscopia ótica, opiniões e boa disposição e ao Doutor Luís Alves pelas análises de PIXE e simpatia.

Ao Professor António Pires de Matos pela paciência e engenho na queima dos metais e à Professora Maria João Melo pelo empréstimo do livro precioso.

À Cremilde e Ana Maria pela disponibilidade, presença e ajuda.

À Doutora Maria João Burnay pela distração e bons tempos passados no Palácio.

Às meninas do Vicarte, principalmente à Inês e Andreia, por toda a ajuda, disponibilidade e paciência. Aos meus amigos que me proporcionaram tão bons momentos e ambiente, especialmente à Fernanda, ao Daniel, à Valéria, ao Milton, à Sara e à Marta. Há minha turma e família académica.

Aos meus pais, que me garantiram este percurso com apoio incondicional. Ao Marco pela paciência nos momentos bons e menos bons.

Por último, ao Simão por toda a calma, apoio e ajuda nos últimos momentos.

Abstract

This work focus on the preliminary study of treatises and recipe books describing the production of grisaille paints aiming to investigate its historical evolution. The research includes a general overview of the historical treatises that described the production of this type of paint, the interpretation and identification of raw materials and the reproduction of selected recipes.

Grisaille is a type of paint to be applied on glass, used, in general, to the creation of contours and shadow's, generally present a dark color, between black and brown, produced by mixing grinded lead-based glass, as fusing agent with metals oxides (iron and copper) as coloring agents. It was the type of paint more commonly used on stained glass along the years, what reinforce the importance of this study to the conservation of these art works.

Nine recipes were selected to to be reproduced, belonging to five different treatises, dated from the 10th to the 19th century: Eraclius (10th century), Theophilus (12th century), Antoine de Pisa (14th-15th centuries), Pierre Le Vieil (17th century) and Geprge Bontemps (19th century). This allows a representative analyze of the evolution of the grisaille production over the time.

The final produced paints were characterized by optical microscopy, ion beam analyses and x-ray diffraction.

These paints were compared with the commercial grisailles from *Debitus* brand, the most common brand used in the conservation of stained glass by European studios.

As principal conclusions it was possible to comprehend with the treatises analyze that the production of grisailles didn't change significantly along the time, nevertheless the source of some colorants did change, such as the replacement of burned metal for the use of ochre's and earths, as hematite and umbra. Furthermore it was also possible to conclude that there is an evolution of the morphology of the grisailles towards a greater homogeneity.

Key words: Stained glass; Treatises; Grisailles.

Resumo

Este trabalho foca-se no estudo preliminar de tratados e receitas que registam a produção de pintura a grisalha, com o objetivo de investigar e compreender a sua evolução histórica. A investigação inclui uma análise geral dos tratados históricos que descrevem a produção deste tipo de pintura, sua interpretação e identificação das matérias-primas e por último uma tentativa da reprodução de receitas selecionadas.

A grisalha é um tipo de pintura sobre o vidro, usada essencialmente para a realização de contornos e sombras, a qual normalmente apresenta tonalidades escuras, entre o preto e o castanho, e é constituída por uma mistura de um vidro moído de alto teor de chumbo, que funciona como fundente, com óxidos metálicos, como o óxido de ferro e o óxido de cobre, responsáveis pela coloração. Foi um dos tipos de pintura sobre o vidro mais usada ao longo dos anos, sendo de grande importância no estudo e conservação desta forma de expressão artística, que é o vitral.

Foram selecionadas nove receitas para produção pertencentes a cinco tratados diferentes, datados entre o século X e o século XIX; tratado de Eraclius (século X), tratado de Theophilus (século XII), Antonio de Pisa (séculos XIV-XV), Pierre Le Vieil (século XVII) e tratado de Georges Bontemps (século XIX). Esta escolha permitiu uma análise mais representativa da evolução desta produção ao longo do tempo.

Os produtos finais foram caracterizados por microscopia ótica, por emissão de raios X induzida por bombardeamento iónico e por difração de raios X.

Estas tintas foram comparadas com grisalhas comerciais da marca *Debitus*, uma das mais comuns marcas usadas em conservação de vitral, nos estúdios Europeus.

Como principais conclusões percebeu-se com a análise dos tratados que a produção de grisalhas não se alterou significativamente ao longo do tempo, existindo no entanto algumas trocas de matérias-primas, como por exemplo a substituição dos metais queimados usados como colorantes pelo uso de ocres e terras como a hematite e a terra d'umbra. Concluiu-se ainda que se verifica uma evolução da morfologia das grisalhas no sentido de uma maior homogeneidade.

Palavras-chave: Vitral, Tratados, Grisalhas.

Índice

1.Introdução	1
1.1.Vitral	1
1.2.Pintura a grisalha.....	2
1.3.Tecnologia de produção: Registos escritos (séc.VII A.C. – séc. XIX D.C.)	4
1.4.A comercialização: Grisalhas da <i>Debitus</i>	6
2.Metodologia	9
2.1.Produção e aplicação das grisalhas	9
2.2. Técnicas analíticas para a caracterização, química, estrutural e morfológica das grisalhas	10
3.Apresentação e discussão dos resultados	11
3.1.Produção das grisalhas históricas	11
3.1.1.Tratados e livros de receitas	11
3.1.2. As receitas.....	11
3.1.3.Reprodução	12
3.1.4. Escolha das grisalhas comerciais	14
3.1.5. Grisalhas históricas produzidas e comerciais da marca <i>Debitus</i> , antes e após cozedura..	14
3.2.Resultados analíticos	15
3.2.1. Caracterização elementar das grisalhas produzidas e das comerciais, antes e após cozedura	15
3.2.2. Caracterização morfológica das grisalhas produzidas e das comerciais selecionadas, antes e após cozedura	19
3.2.3.Caracterização das grisalhas produzidas e das comerciais selecionadas após aplicação ..	22
4.Comparação com a literatura	23
5.Conclusão	25
6. Bibliografia.....	27
7.Anexos	I
7.1. Anexo 1: Lista dos manuscritos consultados.....	I
7.2. Anexo 2: Transcrição e tradução das receitas.....	III
7.3. Anexo 3: Tabela com interpretação/identificação das matérias-primas presentes nas receitas de grisalha identificadas nos tratados consultados, a amarelo estão marcadas as receitas escolhidas para a reprodução	IX
7.4. Anexo 4: Transcrição das receitas selecionadas para produção, nas diversas traduções encontradas.....	XI
7.5. Anexo 5: Transcrição das receitas dos fundentes	XV
7.6. Anexo 6: Tabela com receitas das grisalhas a reproduzir com a identificação das matérias-primas e as quantidades de cada em percentagem.	XVII
7.7. Anexo 7: Caracterização das matérias-primas	XIX
7.8. Anexo 8: Caracterização das grisalhas brancas <i>Debitus</i>	XXI

Índice de Figuras

<i>Figura 1 - Representação esquemática de secção transversal de pintura a grisalha, antes e após cozedura, adaptada de Schalm 2000.....</i>	<i>2</i>
<i>Figura 2 - Grisalhas produzidas e comerciais antes (AC) e depois (DC) da cozedura.....</i>	<i>15</i>
<i>Figura 3 - Imagem de SEM da secção transversal de uma amostra de grisalha da Catedral de León, séc. XIII.....</i>	<i>23</i>
<i>Figura 4 - Imagem de SEM da secção transversal de uma amostra de grisalha da catedral de St.Michael & St.Gudule , séc. XIX.....</i>	<i>23</i>

Índice de Tabelas

<i>Tabela 1 - Lista dos manuscritos que apresentam referência á pintura a grisalha.....</i>	<i>11</i>
<i>Tabela 2- Lista dos vidros produzidos, com a composição de cada em percentagem.</i>	<i>13</i>
<i>Tabela 3- Caracterização química e cristalográfica das grisalhas produzidas antes (AC) e depois (DC) da cozedura.</i>	<i>16</i>
<i>Tabela 4 - Caracterização química e cristalográfica das grisalhas comerciais da Debitus antes (AC) e após (DC) cozedura.</i>	<i>18</i>
<i>Tabela 5 - Imagens obtidas por microscopia ótica, dos pós das grisalhas produzidas e comerciais em dispersão antes (AC) e depois (DC) da cozedura.</i>	<i>19</i>
<i>Tabela 6 - Morfologia do pó das grisalhas produzidas e comerciais, obtida pela realização de mapeamentos por técnica de PIXE, antes da cozedura (AC) e depois da cozedura (DC)</i>	<i>21</i>
<i>Tabela 7 - Caracterização morfológica das grisalhas produzidas e comerciais pintadas e analisadas em secção transversal.</i>	<i>22</i>

Lista de símbolos e abreviaturas

AC - Antes da Cozedura

DC - Depois da Cozedura

MO - Microscopia Ótica

μ -EDXRF - Micro- Fluorescência de raios X por Energias Dispersivas

μ -PIXE - Micro-Particle Induced X-ray Emission

DRX - Difração de Raios X

1.Introdução

O âmbito deste trabalho centra-se no estudo de grisalhas históricas e sua evolução. A grisalha denomina uma família de tintas vítreas de tons castanhos a negro, utilizadas para desenhar figuras, contornos e obter sombras, sendo um dos tipos de pintura mais comum e mais usada em vitral ao longo do tempo. A investigação é focada na evolução histórica dos materiais e técnicas de produção utilizadas para se obter esta tinta assim como a sua aplicação sobre os painéis de vidro. Para tal realizou-se uma seleção e análise crítica dos tratados históricos e livros de receitas que descrevem a produção de grisalha, seguida da interpretação e identificação das matérias-primas de um conjunto de receitas selecionadas. Por último estas receitas foram reproduzidas e caracterizada a sua composição química e cristalográfica e características morfológicas com o objetivo de comparar com grisalhas históricas referidas na literatura e com grisalhas comerciais usadas hoje em conservação e restauro. Desta forma pretende-se estudar de que maneira as técnicas de produção vão afetar o resultado final obtido e se é possível perceber ligação entre as técnicas de produção e alguns dos problemas de degradação com os quais os conservadores restauradores se deparam hoje em dia.

1.1.Vitral

Janelas artisticamente arranjadas, feitas de vidro e estanho, montadas em lajes de mármore ou gesso eram utilizadas desde a Antiguidade, existindo fontes escritas, que sugerem a existência de vitrais desde o século V.[1] Contudo a difusão do vitral, como um tipo de técnica de expressão artística, ocorre durante o século XII, com o elevar da Igreja a uma posição dominante na sociedade, resultando na construção de um grande número de edifícios religiosos.[1,2]

Os vitrais, estando intimamente ligados à construção representavam complexas composições pictóricas com mensagens de salvação e comentários sobre a sociedade medieval. Adquirem assim uma grande importância artística, diretamente relacionada com a ligação entre a luz, necessária para a visualização e interpretação de um vitral, e a espiritualidade; a luz representava a salvação e em último caso o próprio Deus e o escuro tudo o que estaria ligado à perdição e às trevas. [3]

Durante o Renascimento, o gosto por esta expressão artística, continuou, observando-se paredes de vidro que se assemelham a tapeçarias e ainda o surgimento de pequenos painéis e medalhões, constituídos por um único vidro pintado, geralmente, representando cenas familiares e do quotidiano. Com a reforma e contra reforma da Igreja e o desenvolvimento do estilo Barroco (XVII), o gosto pelo vitral começou a decair, deixando, este, de representar um papel importante na construção e decoração. Contudo no século XIX com o desenvolvimento do Romântico e o gosto pelos revivalismos das técnicas do passado esta voltou a ser uma arte muito utilizada na arquitetura e decoração.[3]

1.2.Pintura a grisalha

O fragmento de vidro mais antigo encontrado até hoje com a presença de pintura a grisalha é a representação de um Cristo Pantocrator, datado do século IX, contudo esta só começou a ser difundida no séc. XII.[4] A grisalha apresenta geralmente tonalidades escuras (preto, castanho), aplicada, normalmente, no anverso do vidro e usada para a realização de contornos através de uma rápida e espessa linha opaca (*grisaille à contourner*) e sombras através de uma camada fina e aguada de forma a diminuir a quantidade de luz trespassada por este e com o objetivo de dar sombras e volume às figuras (*grisaille à modeler*).[5]

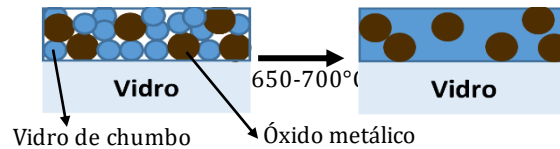


Figura 1 - Representação esquemática de secção transversal de pintura a grisalha, antes e após cozedura, adaptada de Schalm 2000 [5]

Estas, usualmente, eram obtidas através da mistura de óxidos de ferro ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$) ou cobre (CuO) com vidro à base de chumbo moído, sendo que estes óxidos iriam servir como colorantes e o vidro moído como agente de fusão. Esta mistura era aplicada no vidro usando como ligante urina, vinho ou goma-arábica. Após cozerem a temperaturas entre os 650-700°C (Fig.1), forma-se uma camada fina de vidro incolor com os grãos escuros dos óxidos metálicos dispersos, podendo apresentar à superfície um aspeto áspero, bolhas e cristais.[5]

A qualidade de uma pintura com grisalha irá, então, depender da espessura da camada de tinta aplicada, da temperatura de cozedura e do ligante utilizado.[3,4] Este tipo de pintura pode degradar, levando ao seu destacamento e/ou aparecimento de crostas de corrosão. Estas têm como principais causas a compatibilidade entre os materiais utilizados, o efeito de condições externas (humidade, poluição, temperatura) e ainda, problemas diretamente relacionados com as técnicas de produção. Sendo por isso, muito importante estudar e compreender a evolução da produção destes materiais ao longo do tempo.[5]

Como referido em cima, o estudo das técnicas de produção do passado é muito importante para a compreensão dos materiais e objetos históricos que hoje temos que conservar, ajudando-nos a compreender o comportamento dos materiais e os seus problemas de degradação. Na área do vidro, mais precisamente do vitral esta tem sido uma disciplina em crescimento mas com poucos trabalhos publicados.

Especificamente, sobre a produção da pintura a grisalha, o interesse começou por se desenvolver em 1991 quando é publicado um dossiê, *La peinture sur verre – Les Grisailles*, pelo grupo de trabalho “*Vitrail*” da Secção Francesa do Instituto Internacional de Conservação, onde é possível encontrar um conjunto de três artigos que se centram nesta área de estudo, da história e técnicas de produção.

Hervé Debitus, assina um destes artigos, ao qual chama de *Recherche pour une formulation nouvelle de grisailles*, neste ele apresenta uma nova formulação para grisalhas comerciais, baseando-se essencialmente nos documentos de fabrico da empresa Lacroix & C^{ie}. [6]

As outras duas publicações, são de Isabelle Baudoin, sendo que na primeira, *A propos de la fabrication des grisailles: choix de textes des origines au XIX^e siècle*, são apresentadas de forma cronológica receitas referentes a grisalhas, desde os manuscritos dos alquimistas, datados entre os séculos IV e IX até aos tratados do século XIX. São apresentadas, transcrições e traduções de textos que ilustram, não só receitas para a realização das grisalhas, mas também receitas das matérias-primas necessárias para as mesmas, identificando algumas relações entre elas, tanto em termos de elementos comuns como de elementos novos e algumas curiosidades. Por fim, conclui, que apesar das diferenças e alterações ao longo do tempo, as grisalhas apresentam uma grande homogeneidade de composição. [7]

Na segunda publicação, *Premiers essais e grisailles d'après des recettes anciennes*, Isabelle Baudoin, apresenta uma serie de experiências que foram realizadas no Laboratório de Pesquisa dos Monumentos Históricos e no atelier de M. Petit à Thivars, baseando-se nas leituras e pesquisas realizadas e descritas no trabalho anterior, mas sem seguir à risca as instruções descritas nos manuscritos históricos estudados. [8]

Mais recentemente é possível encontrar o trabalho do grupo de estudo, sob a direcção do Comité Français do *Corpus Vitrearum* e do Centro André Chastel, que realizou uma análise teórica e experimentação prática do tratado de Antonio da Pisa, fazendo ainda comparação com a análise dos vitrais assinados por este, presentes na catedral de Florença. Este trabalho encontra-se publicado, na íntegra, num livro, de 2008, chamado *Antoine de Pise: L'art du vitrail vers 1400*, sob a direcção científica de Claudine Lautier e Dany Sandron. [9]

Existem ainda diversos trabalhos, anteriores, que contêm transcrições, interpretações e comentários técnicos de diversos tratados, mas sem existir a componente prática de experimentação do tratado em si. Dando como exemplo o livro publicado em 1991 sob a direcção de Gianantonio Mecozzi, chamado de *Vetrare Arte e restauro: Dal trattato di Antonio da Pisa alle nuove tecnologie di restauro* e o trabalho de 1996 de Chiara Garzya Romano, chamado de *Eraclio: I Colori e le Arti dei Romani e la compilazione pseudo-eraciana*. [10,11]

Apesar da existência destes estudos o trabalho realizado no decorrer deste estágio é o primeiro que associa e apresenta uma tentativa de estudo e sistematização teórica das receitas das grisalhas presentes nos mais significantivos manuscritos, tratados e livros de receitas da arte do vitral entre o século X até ao século XIX, com a componente prática de experimentação de um conjunto seleccionado de receitas, fazendo sempre que possível o mais aproximado da receita original, tanto em termos de matérias primas como de quantidades.

¹ Uma análise completa deste artigo é realizada no ponto 1.5. *A comercialização: Grisalhas da Debitus*, pág. 6.

1.3.Tecnologia de produção: Registos escritos (séc.VII A.C. – séc. XIX D.C.)

Desde sempre a humanidade tentou preservar os seus conhecimentos e técnicas, passando-os para gerações futuras. Relativamente à tecnologia do vidro a primeira informação escrita relacionada com a produção deste encontra-se nas Tabuinhas de Argila Assírias datadas do século VII A.C..[12] Antes da era cristã, é possível encontrar documentos assinados por Estrabão, Plínio o Velho e Cornélio Tácito com descrição e informação sobre a produção de vidro.[12]

Já nos séculos IV e IX D.C. foram escritos vários manuscritos por alquimistas, entre os quais Zósimo, onde são descritas técnicas de fabrico do vidro inclusive receitas de como o colorar e as primeiras referências a pintura sobre este. [7,12] Especificamente do século IX D.C. ainda é possível encontrar o Manuscrito de Lucca, *Compositiones ad tingenda musiva* derivado de diversos textos em Latim e que inclui receitas de coloração de vidro de mosaico.[12,13]

É possível ainda encontrar o trabalho de Eraclius com o título *De coloribus et artibus Romanorum*, um manuscrito dividido em três livros e em que a mais antiga cópia é datada do século X mas o terceiro livro, onde se encontram receitas de pintura sobre o vidro, é de cópia posterior, estando datada entre o período do século X e XIII. [7,12] Por último, destaca-se o *De diversis artibus* de Theophilus, também dividido em três livros em que um deles aborda especificamente a produção e tecnologia do vidro. Datado dos inícios do século XII, sendo este um pouco diferente dos restantes manuscritos não se tratando de uma compilação de receitas mas de um tratado original escrito, de forma próxima à oficina como se de um profissional se tratasse.[7,13,14]

Ainda durante a Idade Média foi escrito por António de Pisa, o trabalho denominado de, *Memoria*, datado do século XIV, um manuscrito dedicado exclusivamente à produção do vitral, onde é possível perceber todos os seus passos de produção, realçando a pintura sobre o vidro particularmente a grisalha e o amarelo de prata.[12,15]

Durante o século XV, surgem diversos manuscritos que referem a produção do vidro, como por exemplo *Dell' Arte del vetro per Musaico- tre trattatelli dei secoli XIV e XV ora per la prima volta pubblicati*, o *Segreti per colori*, também chamado de Manuscrito de Bolonha e o *Il libro dell' Arte* de Cennino Cennini, onde são introduzidas diversas novidades, principalmente relacionadas com o uso de novos componentes na produção do vidro, tais como, o uso de cinzas de ossos como opacificante e a purificação das cinzas de soda para a criação de um novo tipo de vidro chamado de *crystallino*. Contudo, dentre estes, não é possível encontrar referências a pintura a grisalha, apenas formas de colorir vidro de mosaico, algumas referências a esmaltes sobre peças de vidro e pintura vítrea sobre cerâmica.[12,7]

No século XVI, aparecem diversas obras que abordam, juntamente com a produção de vidro, a arte do vitral. Entre as quais é possível referir o Manuscrito de Montpellier, chamado de *Recette per fare vetri colorati et smalti d'ogni sorte havute in Murano 1536*, o *De re metallica* de Giorgio Agrícola, onde este replica as informações descritas nos manuscritos de Plínio.[12] É ainda possível encontrar o Manuscrito de Marciana, *Secreti diversi*, e o de Georgio Vasari, *Le vite de' più eccellenti pittori, scultori e architettori*, onde se encontram referências à pintura a grisalha.[7,16]

Durante os séculos XVII e XVIII foram publicadas diversas obras que ainda hoje são usadas como referências no estudo do vidro.[17] Começando por Antonio Neri, que publica o seu trabalho, *L'Arte Vitraria*, em 1612, onde descreve informação detalhada sobre produção de vidro e de esmaltes, sem referir contudo a pintura a grisalha.[18,19] É um dos mais importantes trabalhos desta época, tendo sido amplamente citado, transcrito e comentado em publicações posteriores até ao século XIX.[18] Foi também o primeiro tratado impresso e traduzido para inglês, com comentários de Christopher Merret em 1662 e para o alemão por Johannes Kunckel em 1689. Este último acrescenta uma segunda parte, baseada nos seus trabalhos, onde para além de diversas receitas de vidro colorido, cristal, de chumbo, branco opaco, esmaltes, imitação de pedras preciosas introduz várias receitas de pintura a grisalha.[12] Esta obra foi traduzida, mais tarde em 1752, do alemão para o francês pelo Baron D'Holbach, importante escritor e filósofo contemporâneo de Rousseau.[20]

Em 1635 encontra-se, o manuscrito de Bruxelas, escrito por Pierre Lebrun, sendo que este não é um trabalho exclusivo sobre a arte do vidro, mas um tratado que pretendia dar ao leitores conhecimento sobre as mecânicas da arte bem como os termos técnicos, onde apenas no quarto capítulo o autor refere a pintura sobre o vidro, dando neste uma receita específica sobre a pintura a grisalha.[16]

Outro nome de grande importância é André Félibien, na sua obra *Des principes de l'architecture, de la sculpture, de la peinture*, publicada em 1676, este descreve detalhadamente os materiais e técnicas envolvidas na montagem e produção de vitrais desde o vidro à pintura sobre este, tanto de grisalha como de esmalte.[18]

No decorrer do século XVIII, no ano de 1758, é publicada, em Londres, a obra chamada *The Handmaid to the Arts*, assinada por Robert Dossie, esta é dividida em três partes, sendo que na primeira no capítulo nove e dez, o autor aborda os materiais de pintura e é descrita apenas a técnica da pintura a esmalte.[21]

Contudo um dos principais exemplos destes autores é Pierre Le Vieil, com a sua obra intitulada de *L'Art de la peinture sur verre et de la vitrerie*, publicada em 1774 em Paris. Nesta o autor traduz, transcreve e comenta inúmeras publicações anteriores (Neri, Merret, Kunckel, D'Holbach, Blancourt, Félibien, Dossie) adicionando e combinando com conhecimento passado para ele pelos seus antepassados, famosos pintores de vidro e proprietários de uma oficina de produção de vitral.[17,18] Dividindo-se em três partes, onde na primeira este descreve a pintura sobre o vidro de um ponto de vista histórico descrevendo algumas das mais importantes obras de vitral e mais importantes pintores de vidro. Na segunda parte, este aborda a pintura sobre vidro, mas de uma perspectiva técnica e prática, sendo principalmente nesta que ele une os conhecimentos da sua tradição familiar com os que adquire das fontes históricas referidas anteriormente. A terceira e última parte, é principalmente dedicada aos esmaltes claros e a produção de lanternas.[18,22]

Este livro foi traduzido para alemão e espanhol sendo largamente distribuído por toda a Europa, servindo de referência importante a diversos trabalhos do século XIX.[18]

No século XIX é possível encontrar inúmeros estudos e manuais técnicos sobre esta arte. Isto advém, do anteriormente descrito, interesse renovado pela arte do vitral em paralelo com actividades de

conservação e restauro e novos projectos de construção. Tal como anteriormente estes na sua maioria continham traduções, reescrituras e comentários de trabalhos já publicados nos séculos anteriores com a adição de novas receitas e em alguns casos litografias de vitrais já existentes ou novos.[18]

Dentre estas publicações destaca-se o livro, de 1868, de Georges Bontemps, considerado um dos mais hábeis gerentes de oficina de vidro do seu tempo, tratando-se de um dos trabalhos mais detalhados e descritivos àcerca da produção de vidro, chamado de *Guide du Verrier*. O livro encontra-se dividido em sete partes, que vão descrevendo as técnicas de cozedura do vidro, da realização de vidro de janela, garrafas, cristal de chumbo, vidro óptico e o vidro de vitral e as suas técnicas de pintura.[23]

1.4.A comercialização: Grisolhas da *Debitus*

Só no século XIX é que as tintas para pintar sobre o vidro ficaram disponíveis, comercialmente, a partir de 1855, quando uma das mais importantes casas de produção de pinturas de vidro do século XIX, *Lacroix & Cie*, se estabeleceu em Paris. [24]

Isto levou a uma separação entre os produtores e os utilizadores, que até aqui, segundo a leitura dos registos escritos, eram os mesmos, levando a que os artistas tivessem um menor conhecimento das composições e reações das tintas, resultando nos problemas de conservação que persistem até hoje. [4]

Em meados do século XX, estes fabricantes abandonaram a produção, pois a procura não era suficiente para a produção ser rentável, contudo sentiu-se a necessidade, pela Secção Francesa do Instituto Internacional de Conservação em paralelo com o Laboratório de Pesquisa de Monumentos Históricos, a criação de uma nova formulação de tintas para vidro, para uso em conservação e restauro, que se aproximasse dos dados encontrados nos tratados medievais (Theophilus, Eraclius). Sendo esta investigação confiada a Hervé Debitus conservador e especialista em pintura sobre o vidro.[25]

Em 1991, este, publicou um artigo chamado *Recherche pour une formulation nouvelle de grisailles* apresentando o estudo de uma nova formulação de grisalhas onde para além dos tratados medievais interessou-se em manuscritos de fabricante da marca *Lacroix & Cie* e em composições de pintura cerâmica. [6,25]

Para isto definiu uma lista de características desejadas que procurava numa grisalha: conservar a cor, intensidade e transparência após cozedura; devem ser duráveis, sendo o fundente resistente á humidade e permitir uma boa aderência aos pigmentos e ao vidro de suporte; ter uma paleta variada de forma a cobrir os problemas encontrados na conservação, principalmente o aparecimento das novas cores no século XIX; a composição deve ser bem definida para permitir a reprodução; devem ter um intervalo de temperatura de cozedura suficiente para suportarem as imprecisões dos fornos e os diferentes vidros de suporte e devem-se conseguir misturar entre elas de forma a permitirem uma maior variação das cores, para isto o vidro usado como fundente tem que ser o mesmo em todas. [6]

Debitus, começou por estudar os componentes das grisalhas separadamente, começando pelo fundente onde chegou a uma formulação de um vidro com 74,8g de PbO para 25,2g de SiO₂ (5SiO₂. 4PbO), correspondendo a uma formulação geral do fundente descrito, na fabricação das grisalhas, nos tratados e nos manuscritos de fábrica de Lacroix. Relativamente ao estudo dos pigmentos, definiu que estes seriam de origem mineral e que iria utilizar óxidos de ferro de diferentes tonalidades, entre o avermelhado e o preto, dependendo da calcinação dos mesmos, óxidos de cobalto negros e calcinados com alumínio para a tonalidade azul, antimoniatos de chumbo para tonalidades amarelas, oxido de estanho para as grisalhas brancas e oxido de crómio para as verdes.[6]

A proporção de pigmento em relação ao fundente foi outra das preocupações, na definição da formulação das grisalhas, sendo que para isto foram feitas diversas experiências, incluindo diferentes testes de resistência mecânica, envelhecimento acelerado e medida a queda na intensidade da cor e escolhida a proporção que melhor se comporta.[6]

Hoje em dia estas grisalhas são vendidas pelo atelier *Debitus*, formado pelo mesmo, e são produzidas em colaboração com o Laboratório de Pesquisa de Monumentos Históricos, do Departamento do Governo Francês, continuam a ser as tintas de vidro mais usadas para trabalhos de conservação e restauro em vitrais históricos.[25]

2. Metodologia

Este trabalho começou por uma leitura geral dos registos históricos sobre a produção de vidro e vitral, identificando-se os que referenciavam a pintura a grisalha. Após isto fez-se a transcrição das receitas e a identificação e interpretação das matérias-primas referidas nas mesmas. Nove receitas, de cinco tratados diferentes, foram posteriormente selecionadas e reproduzidas, por último foram realizadas análises visuais e químicas a estas e a cinco grisalhas comerciais da marca *Debitus*.

2.1. Produção e aplicação das grisalhas

A produção das grisalhas foi dividida em três passos específicos:

- i) a produção dos diversos vidros base, que teriam a função de fundente;
- ii) a produção dos óxidos metálicos, que teriam a função de colorante;
- iii) a mistura e homogeneização de todos os componentes.

Os diversos vidros base, foram produzidos segundo as indicações retiradas de cada tratado específico, utilizaram-se reagentes de pureza p.a. e foram levados a um forno elétrico a 1100°C durante 10 horas. Após as 10 horas de cozedura, foram retirados do forno e vertidos para uma terrina com água, sendo posteriormente secos e moídos num moinho elétrico.

Os colorantes para as receitas do século X ao XVIII foram obtidos por queima dos metais em questão (ferro e cobre). Sendo hoje em dia difícil encontrar ferro forjado semelhante ao que se produziria anteriormente, usou-se o que de mais parecido se encontrou, um aço com um baixo teor de carbono. Para o cobre utilizaram-se as placas de cobre comerciais comuns. Ambos os metais foram cortados em pequenos pedaços, colocados num cadinho e levados, a várias cozeduras, com temperaturas de cerca de 850°C num forno oxidante, permitindo assim a sucessiva oxidação destes. Depois foram moídos em pó fino antes de se misturar com os restantes elementos para a produção das grisalhas. Relativamente as terras usadas nas receitas de Bontemps foram usadas hematite e Terra de Umbra queimada comerciais.

Relativamente às quantidades de cada matéria-prima, para a realização da mistura, em cada uma das receitas, estas foram definidas segundo as especificações de cada uma, contudo, quando as quantidades não estavam definidas, foi feita uma escolha segundo conhecimentos e referências externas, como por exemplo, no caso da alumina na receita do Eraclius, sabia-se que seria em pouca quantidade pois existia a referência ao *grossinum*, uma moeda de pequenas dimensões francesa ou alemã [16], juntando isso com a análise de composições de grisalhas publicadas, nas quais a percentagem de alumina varia entre o 0,5% e os 4%, optou-se por uma percentagem intermédia de 2%, na produção desta receita. [26,27]

Após a mistura e homogeneização estar concluída procedeu-se à pintura usando-se goma-arábica como ligante e aplicando-se com espátula.

Todas as grisalhas foram levadas ao forno a temperaturas de 680°C durante 30 minutos com uma rampa de 3°C por minuto.

2.2. Técnicas analíticas para a caracterização, química, estrutural e morfológica das gralhas

Todas as gralhas, produzidas e comerciais, foram analisadas em termos visuais e químicos por diversas técnicas de exame e análise selecionadas, para a realização da caracterização destas antes e após cozedura e com isto a comparação entre elas e entre as produzidas com as comerciais.

As técnicas selecionadas para esta caracterização foram:

- Microscopia Ótica (MO), de forma a se perceber as alterações visuais entre as diferentes gralhas e entre estas antes e após cozedura;
- μ -Fluorescência de raios X por energias dispersivas (μ -EDXRF), como forma de fazer uma identificação qualitativa da composição elementar das diversas gralhas;
- Emissão de raios X Induzida por Bombardeamento Iônico (μ -PIXE), de forma a complementar a informação adquirida através da fluorescência de raios x completando-a com a quantificação elementar de todos os elementos.
- Difração de raios X (DRX), para identificação dos compostos presentes nas diversas gralhas, tal como os formados após a cozedura, a comparar com os antes da cozedura;

As condições de análise, tal como as especificações dos equipamentos usados encontram-se descritas no Anexo 9.

3. Apresentação e discussão dos resultados

3.1. Produção das grisalhas históricas

3.1.1. Tratados e livros de receitas

Como foi possível verificar, ao longo dos séculos foram escritos e distribuídos inúmeros manuscritos, tratados e livros de receitas abordando a pintura sobre o vidro. Nestes, os autores comentavam e copiavam receitas de trabalhos anteriores e/ou acrescentavam novas, levando a uma grande complexidade na interpretação destas hoje em dia. Na realização deste estudo diversos desses textos, desde do século X até ao século XIX, foram consultados. Em baixo (Tabela 1) é apresentada uma lista dos que se verificou referirem a pintura a grisalha, uma lista completa dos manuscritos consultados encontra-se em anexo (Anexo 1).

Tabela 1 - Lista dos manuscritos que apresentam referência á pintura a grisalha.

Data	Autor	Título
Séc. X-XIII	Eraclius	<i>De coloribus et artibus Romanorum</i> [16]
Séc. XII	Theophilus	<i>Schedula Diversarum Artium</i> [14]
Séc. XIV- XV	Antonio de Pisa	<i>Memoria</i> [9]
Séc. XVI	Anónimo	<i>Secreti diversi</i> , extrato de um manuscrito da biblioteca de Marciana em Veneza[16]
1550	Georgio Vasari	<i>Le vite de' più eccellenti pittori, scultori e architettori</i> [28]
1635	Pierre Lebrun	<i>Recueil des essaies des merveilles de la peinture</i> , conhecido como Manuscrito de Bruxelas[16]
1676	André Félibien	<i>Des principes de l'architecture, de la sculpture, de la peinture</i> [29]
1689	Johannes Kunckel	<i>Ars Vitriaria experimentalis</i> [20]
1752	Baron D'Holbach	<i>L'Art de la Verrerie</i> [30]
1774	Pierre Le Vieil	<i>L'Art de la peinture sur verre et de vitrerie</i> [22]
1868	Georges Bontemps	<i>Guide du verrier</i> [31]

Em alguns destes manuscritos, não foram consultados os textos originais mas sim traduções e/ou transcrições dos mesmos. Um exemplo é o caso do tratado de Johannes Kunckel que se encontra transcrito e traduzido no trabalho de Baron D'Holbach e posteriormente no trabalho de Pierre Le Vieil.

3.1.2. As receitas

Todas as receitas encontradas foram transcritas e traduzidas livremente para português (Anexo 2). Estas foram posteriormente interpretadas, tendo-se identificado as diversas matérias-primas, sendo possível perceber a sua evolução (Anexo 3).

A partir desta análise foi possível perceber, como Baudoin [7] já tinha concluído, que as receitas apresentam uma certa homogeneidade ao longo do tempo, existindo poucas diferenças e alterações nas matérias bases constituintes tal como nas técnicas de fabrico descritas.

Relativamente ao vidro base utilizado percebe-se que desde o século X, tratado de Eraclius, era utilizado um vidro com uma grande percentagem de chumbo, este tipo de vidro continuou a ser usado apesar de ser nomeado de diferentes formas e apresentar diferenças na sua composição, ao longo do tempo. A partir do século XVII no Manuscrito de Bruxelas é nomeado de *Rocaille* e a sua composição fica mais ou menos estabelecida. Apenas no século XIX Bontemps faz pequenas alterações nas percentagens de chumbo para sílica e chama ao seu vidro de Fundente A.

Relativamente aos elementos responsáveis pela coloração, é possível identificar uma constante no uso de óxidos de ferro e cobre, conseguidos através da queima dos respetivos metais, ou pelo aproveitamento de restos das oficinas dos ferreiros. Estes são descritos como sendo usados individualmente ou em conjunto, não existindo uma constante ao longo do tempo. No século XVI, Georgio Vasari, refere a possibilidade do uso, ao que ele chama de *Lapis Amotica*, hematite, em vez dos metais queimados, contudo só no século XIX se verifica a preferência para o uso destes minerais/terras. Identifica-se ainda o uso do manganês como colorante, mas raramente usado individualmente.

Vários elementos eram, ainda adicionados de forma a melhorar a qualidade das pinturas, apesar de não se encontra claro o propósito específico da sua utilização. Entre estes destaca-se a alumina nas receitas de Eraclius e Theophilus, e mais tarde o antimónio nas receitas descritas em Le Vieil.

Os ligantes, apesar de nem sempre referidos, variam entre os comuns usados nestas épocas como o vinho, o vinagre, a urina e a goma-arábica, sendo este último de constante uso a partir do século XVII.

3.1.3.Reprodução

Das receitas estudadas, nove foram escolhidas para reprodução. Esta escolha foi feita pela importância do manuscrito na representação da sua época e de acordo com as matérias-primas que comportam, de forma a limitar as variáveis para comparação, entre o uso de cobre, ferro e/ou dos minerais e terras.

Na interpretação destas foi preciso ter especial atenção ao facto de se estar a interpretar trabalhos dos quais os autores consideravam que para a sua compreensão era necessário existir um conhecimento intrínseco da matéria em discussão. Assim, para as nove receitas seleccionadas foram consultados várias, traduções e interpretações conhecidas dos respetivos tratados, manuscritos e livros de receitas (Anexo 4).

No decorrer desta análise foi possível perceber que se poderia dividir as matérias, usadas nas receitas, em quatro grupos: os fundentes, responsáveis pela fusão e adesão da pintura ao vidro de suporte; os colorantes, responsáveis pela coloração; os aditivos, adicionados com o propósito de melhorar a qualidade e propriedades da pintura; e os ligantes, usados para permitir a pintura e a adesão desta, ao suporte, antes da cozedura.

- Fundentes

Um dos principais elementos das grisalhas é o fundente, ou seja um vidro moído, responsável pela fusão destas no vidro de suporte. Para isto, foram produzidos quatro vidros diferentes de acordo com as necessidades de cada receita e de acordo com receitas encontradas nos manuscritos das mesmas (Anexo 5).

Tabela 2- Lista dos vidros produzidos, com a composição de cada em percentagem.

#	Grisalhas	Referência do vidro	Composição (m/m)
1	Eraclius (séc.X)/ Antonio de Pisa (séc. XIV-XV)	<i>De coloribus et artibus Romanorum</i> , Eraclius [16]	Dois componentes: 66,66% PbO 33,33% SiO ₂
2	Theophilus (séc. XII)	<i>De coloribus et artibus Romanorum</i> , Eraclius [16]	Três componentes: 61,33% PbO 30,67% SiO ₂ 8% CuO
3	J. Kunckel (séc.XVII) transcrito no P. Le Vieil (séc. XVIII)	<i>L'Art de la peinture sur verre et de vitrerie</i> , Pierre Le Viel [22]	Dois componentes: 75% PbO 25%SiO ₂
4	Georges Bontemps (séc. XIX)	<i>Guide du verrier</i> , Georges Bontemps [31]	Dois componentes: 71,43% Pb ₃ O ₄ 28,57% SiO ₂

Na tabela 2 é apresentada a lista dos vidros produzidos para a realização das receitas selecionadas. Nas grisalhas dos tratados de Eraclius, Le Vieil e Bontemps foram usados vidros referidos nos próprios tratados, sendo estes os que os próprios autores referem na produção das mesmas. No caso da receita do tratado de Theophilus, é referido apenas o uso de um vidro verde, sem existir contudo uma receita nesse mesmo tratado para a produção desse vidro, contudo no tratado de Eraclius é referido como tornar o vidro de chumbo, verde (Anexo 5) sendo esta a receita anterior e mais próxima do tratado de Theophilus, produziu-se esse vidro, verde, segundo as direções de Eraclius. Relativamente ao tratado de Antonio de Pisa, este referia o uso de um vidro, ao qual chama de vidro de *paternostri* no trabalho de 1991, chamado de *Vetrare Arte e Restauro: Dal trattato di Antonio da Pisa alle nuove tecnologie di restauro*, Marco Verità, nos comentários às receitas do tratado de Antonio de Pisa, refere que este vidro seria um vidro de chumbo, de composição semelhante com o Rocaille.[32] Como a referência ao Rocaille só aparece mais tarde no século XVII, escolheu-se usar o vidro de chumbo que seria anterior e mais próximo cronologicamente, ou seja o vidro do tratado de Eraclius

- Colorantes

Outro dos principais elementos são os responsáveis pela coloração, como já referido, na pintura a grisalha eram, geralmente, usados óxidos metálicos de ferro e cobre. Estes eram geralmente obtidos nas oficinas de metalurgia, sendo que os autores se referem ao uso das limalhas ou pós que caíam da bigorna do ferreiro quando este batia no ferro ao rubro. Contudo dentre as receitas selecionadas, especificamente as do tratado do século XIX, percebe-se a introdução de novos materiais de coloração como os ocres e as terras.

- Aditivos

Nas receitas selecionadas é possível perceber a existência de outros componentes, como por exemplo a alumina (Al_2O_3), que na receita do Eraclius é chamada de safira, e na receita do Theophilus, apesar de a tradução Inglesa se referir a uma vidro azul Bizantino, quando observado a versão original em latim esta diz *safir* com a tradução direta de safira, depreendeu-se que também Theophilus se referia ao uso de alumina (Al_2O_3). Nas receitas de Le Vieil é adicionado o antimônio, contudo este não refere sobre que forma seria adicionado, acreditando-se que seria sobre a sua forma mineral.

- Ligantes

Nestas receitas, quando referidos, identifica-se o uso de diferentes ligantes, na receita de Theophilus é referido o uso de vinho e urina e nas receitas de Le Vieil o uso de goma-arábica. De forma a reduzir as variáveis para a comparação, neste trabalho usou-se apenas goma-arábica sendo que esta é extraída da árvore *Acacia senegal* s, sendo utilizada pelos antigos Egípcios no processo de mumificação e em produtos de cosmética, e mais tarde como espessante em emulsões ou dispersões e em solução aquosa como ligante. [33]

A transcrição das receitas produzidas, com a identificação das matérias-primas e as percentagens da respetiva quantidade de cada em cada grisalha é possível verificar no anexo 6 e a caracterização das matérias-primas antes da mistura para a formulação da grisalha no anexo 7.

3.1.4. Escolha das grisalhas comerciais

As grisalhas comerciais escolhidas para a realização das análises e comparação com as grisalhas produzidas, foram as já referidas da marca *Debitus*. Destas foram escolhidas, uma preta, duas castanhas, uma a que chamam do século XIII e uma outra do século XVI e duas brancas. Apesar de por uma razão de limitação de tempo e hipóteses não se ter optado por produzir grisalhas brancas, neste ponto do trabalho, optou-se, mesmo assim, por analisar as comerciais existentes, contudo estas análises irão ser apresentadas em anexo (Anexo 8).

3.1.5. Grisalhas históricas produzidas e comerciais da marca *Debitus*, antes e após cozedura

Na figura 2, é possível observar todas as grisalhas produzidas e comerciais, antes e após cozedura, verificando-se que na sua maioria existe uma mudança de cor após a cozedura, principalmente naquelas que usam o cobre como colorante. É também possível, percebe-se que algumas apresentam uma maior adesão ao vidro que outras e ainda que existem grisalhas apresentando um aspeto mais vítreo, como a do tratado de Pisa, e outras um aspeto mais baço e rugoso, como a do Theophilus.

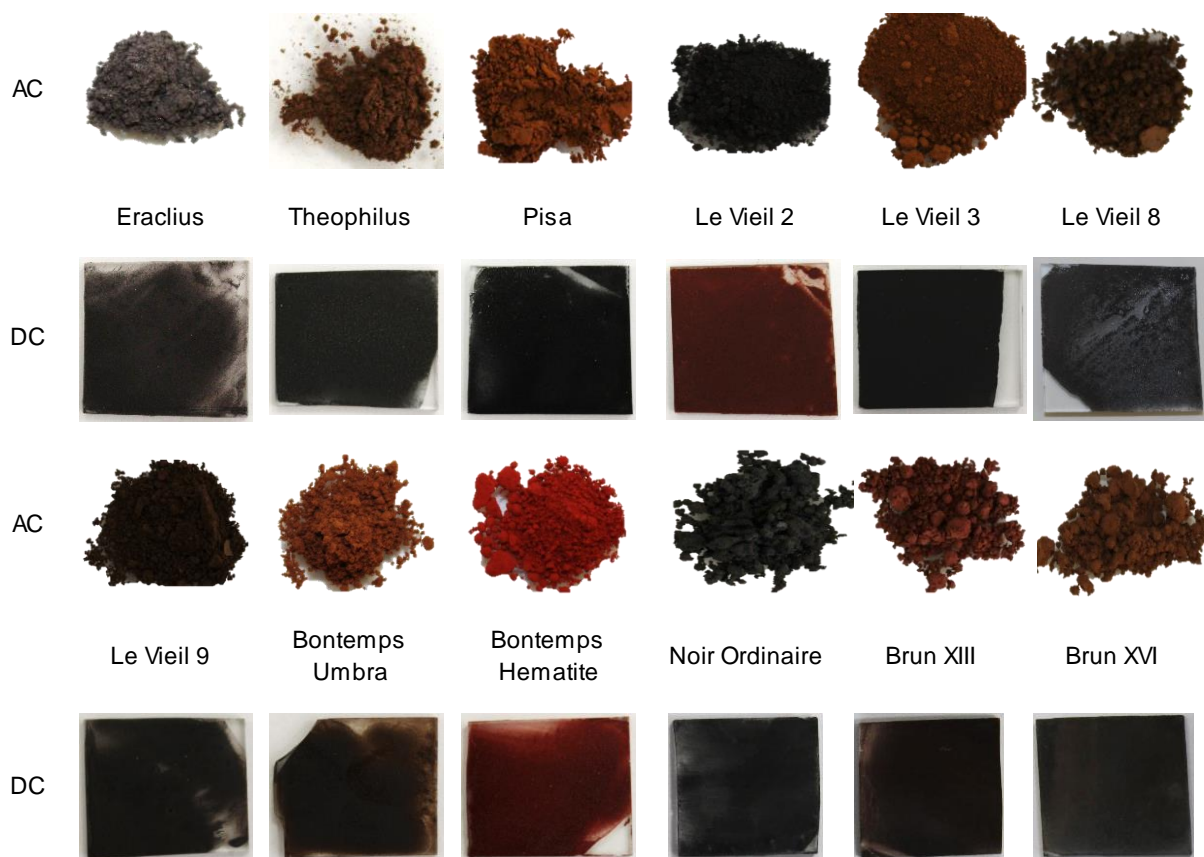


Figura 2 - Grisolhas produzidas e comerciais antes (AC) e depois (DC) da cozedura.

3.2. Resultados analíticos

3.2.1. Caracterização elementar das grisalhas produzidas e das comerciais, antes e após cozedura

Numa análise preliminar, esta caracterização foi realizada através de μ -XRF (Anexo 9), contudo estes resultados completaram-se com análises de μ -PIXE, permitindo neste caso não só uma caracterização qualitativa mas quantitativa.

Nas tabelas 3, e 4 é possível observar a caracterização química e cristalográfica das diversas grisalhas produzidas e comerciais antes e após cozedura. Neste caso a caracterização química através da determinação da composição por análises de μ -PIXE, como anteriormente referido, e a caracterização das diversas fases cristalográficas por análises de DRX.

Na tabela 3 é ainda apresentada a composição teórica, ou seja, as percentagens das quantidades pesadas, quando da mistura dos diferentes componentes de cada uma das grisalhas e na tabela 4 é apresentada a composição teórica conhecida referida pelo fabricante das grisalhas comerciais.

Tabela 3- Caracterização química e cristalográfica das grimalhas produzidas antes (AC) e depois (DC) da cozedura.

Comp. Teórica %(m/m)		Comp. PIXE %(m/m)								Fases cristalográficas		
		PbO	Fe ₂ O ₃	CuO	SiO ₂	Al ₂ O ₅	Sb ₂ O ₅	Imp.				
Eracilus	49% Ferro queimado 49% Vidro de Chumbo 2% Alumina	AC	36,71	32,28	-	25,95	4,44	-	0,62	Hematite Fe ₂ O ₃ ; Magnetite Fe ₃ O ₄		
		DC	30,85	40,19	-	23,82	4,15	-	0,98	Hematite Fe ₂ O ₃ ;		
Theophilus	33,3% Cobre queimado 33,3% Vidro verde 33,3% Alumina	AC	18,13	-	31,38	8,19	42,26	-	0,05	Cuprite Cu ₂ O; Corundum Al ₂ O ₃		
		DC	16,91	-	30,96	9,08	42,67	-	0,38	Tenorite CuO; Corundum Al ₂ O ₃		
Pisa	66,7% Vidro de chumbo 33,3% Cobre queimado	AC	45,07	-	35,03	19,91	-	-	-	Cuprite Cu ₂ O; Tenorite CuO		
		DC	41,60	-	33,32	24,61	-	-	0,47	Tenorite CuO		
Le Vieil	33,3% Rocaille 33,3% Ferro queimado 33,3% Antimónio	AC	33,11	37,68	-	8,35	-	20,18	0,59	Senarmontite Sb ₂ O ₃ ; Hematite Fe ₂ O ₃ ; Magnetite Fe ₃ O ₄		
		DC	31,61	41,42	-	11,20	-	14,90	0,77	Cervantite Sb ₂ O ₄ ; Hematite Fe ₂ O ₃ ; Bindheimite Pb ₂ Sb ₂ O ₇		
	33,3% Rocaille 33,3% Cobre queimado 33,3% Antimónio	AC	27,13	-	42,24	9,86	-	20,56	0,18	Cuprite Cu ₂ O; Senarmontite Sb ₂ O ₃		
		DC	30,66	-	42,29	10,57	-	16,45	-	Óxido de Cobre e Antimónio CuSb ₂ O ₆ ; Rosiaite PbSb ₂ O ₆ ; Tenorite CuO		
	46,5% Rocaille 31% Cobre queimado 15,5% Ferro queimado 7,8% Branco de chumbo	AC	42,71	13,96	34,21	9,01	-	-	0,09	Hematite Fe ₂ O ₃ ; Magnetite Fe ₃ O ₄ ; Litharge PbO; Cuprite Cu ₂ O; Tenorite CuO		
		DC	40,11	14,47	35,66	9,53	-	-	0,22	Silicato de Chumbo e Ferro Pb ₈ Fe(Si ₂ O ₇) ₃ ; Hematite Fe ₂ O ₃ ; Magnetite Fe ₃ O ₄ ; Tenorite CuO		
33,3% Rocaille 33,3% Cobre queimado 16,8% Ferro queimado 16,8% PbO	AC	43,03	14,55	35,55	6,55	-	-	0,05	Magnetite Fe ₃ O ₄ ; Litharge PbO; Cuprite Cu ₂ O; Tenorite CuO			
	DC	40,94	16,39	34,82	7,57	-	-	0,27	Silicato de Chumbo e Ferro Pb ₈ Fe(Si ₂ O ₇) ₃ ; Magnetite Fe ₃ O ₄ ; Hematite Fe ₂ O ₃ ; Tenorite CuO			
Bontemps	66,7% Fundente A 33,3% Hematite	AC	49,02	29,51	-	20,93	-	-	0,54	Hematite Fe ₂ O ₃		
		DC	46,82	30,62	-	21,43	-	-	1,14	Hematite Fe ₂ O ₃		
	77,8% Fundente A 22,2% Umbra	AC	PbO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₅	MgO	CaO	MnO	Imp.		
		DC	49,19	12,96	29	2,25	1,09	-	2,27	1,56	n.d.	
		45,91	15,20	29,18	2,25	1,17	1,88	2,58	1,83	n.d.		

Pela análise da tabela 3, comparando os resultados do antes e depois da cozedura é possível verificar uma geral perda de chumbo nas grisalhas depois da cozedura, podendo este estar relacionado com uma pequena evaporação do mesmo no forno e uma difusão deste para o vidro do suporte.

No caso das grisalhas onde foi adicionado o óxido de antimónio, também foi possível verificar uma perda deste componente. O papel do antimónio, nas grisalhas, não se encontra bem definido contudo sabe-se que este para além de ser utilizado como opacificante era também muitas vezes usado como afinante, principalmente em vidros de temperaturas de fusão baixas, tal como o vidro presente na grisalha. [34]

Relativamente às fases cristalográficas iniciais identificou-se, que nas grisalhas com ferro são recorrentes a Hematite e a Magnetite e nas de cobre a Cuprite e a Tenorite. É possível ainda identificar algumas fases relativas aos aditivos como óxidos de alumínio e antimónio.

Na grisalha do século XIX, onde se utilizou umbra como agente colorante, não foi possível reconhecer nenhuma fase cristalina, não se identificando nenhum composto.

Após cozedura, nas grisalhas com ferro, percebe-se uma diminuição da magnetite passando a existir maioritariamente a hematite, isso é causado pelas consecutivas cozeduras levando a uma contínua oxidação dos metais, e por consequência a uma mudança de cor, em muitos casos visual macroscopicamente, neste caso de cores mais pretas para cores mais acastanhadas. [35]

Com as grisalhas de cobre acontece o mesmo passando a existir maioritariamente a Tenorite em vez da Cuprite, levando a uma mudança de cores mais castanhas para cores mais escuras, próximas do preto. [35]

Verifica-se ainda que nas grisalhas que contêm cobre e ferro estes dois elementos não formam compostos conjuntos depois da cozedura, isto poderá estar relacionado com as diferentes temperaturas de fusão, a do cobre sendo mais baixa que a do ferro, 1084°C e 1538°C, respetivamente [36]. Não permitindo que estes metais se organizem cristalograficamente tal como o facto de a hematite ser um composto anisotrópico enquanto a tenorite isotrópico, ou seja, a hematite cria estruturas cristalográficas ordenadas e a tenorite é um sólido amorfo, não se organizando ordenadamente. [37]

Tabela 4 - Caracterização química e cristalográfica das grisalhas comerciais da Debitus antes (AC) e após (DC) cozedura.

Comp. conhecida [6]	Comp. PIXE %(m/m)									Fases cristalográficas
	PbO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₅	ZnO	MnO	Imp.			
Noir ordinaire 41,18% Fe ₃ O ₄ 58,82% 5SiO ₂ 4PbO	AC	52,36	21,48	18,31	0,92	0,02	6,26	0,68	Hematite Fe ₂ O ₃ ; Jacobsite MnFe ₂ O ₄	
	DC	52,63	18,71	21,97	0,73	0,02	5,18	0,77	Kentrolite Pb ₂ Mn ₂ O ₂ (Si ₂ O ₇); Hematite Fe ₂ O ₃	
Brun XIII Mistura de: 37,04% Noir Ordinaire* 37,04% Rouge nº2** 25,93% Brun Clair****	AC	50,22	26,72	15,41	0,35	4,63	2,35	0,67	Franklinite ZnFe ₂ O ₄ ; Hematite Fe ₂ O ₃	
	DC	52,34	22,21	18,71	0,27	4,26	1,81	0,68	Kentrolite Pb ₂ Mn ₂ O ₂ (Si ₂ O ₇); Franklinite ZnFe ₂ O ₄ ; Hematite Fe ₂ O ₃	
Brun XVI Mistura de 30,30% Noir Ordinaire* 9,09% Rouge nº4*** 60,61% Brun Clair****	AC	49,76	22,74	17,73	0,41	6,54	2,28	0,97	Franklinite ZnFe ₂ O ₄ ; Hematite Fe ₂ O ₃	
	DC	50,04	20,13	20,61	0,38	6,32	1,90	1,02	Kentrolite Pb ₂ Mn ₂ O ₂ (Si ₂ O ₇); Franklinite ZnFe ₂ O ₄ ; Hematite Fe ₂ O ₃	

* **Noir Ordinaire** (41,18% Fe₃O₄ + 58,82% 5SiO₂4PbO) ** **Rouge nº2** (33,33% Fe₂O₃ + 66,66% 5SiO₂4PbO)

*** **Rouge nº4** (33,33% Fe₂O₃ + 66,66% 5SiO₂ 4PbO) **** **Brun Claire** (41,18% (2Fe₂O₃ ZnO) + 58,82%(5SiO₂4PbO))

Relativamente aos resultados apresentados na tabela 4 observa-se uma diferença nas composições conhecidas das grisalhas, referidas por Debitus no artigo de 1991 [6], comparativamente às composições conseguidas por μ -PIXE. Esta diferença está relacionada, com o aparecimento de um composto de manganês, adicionado ao Noir Ordinaire, servindo, em par com o ferro, como colorante.

A nível cristalográfico é possível identificar, principalmente compostos de ferro, sendo que neste caso este não é adicionado apenas como um composto de ferro único, como óxido de ferro, mas em compostos de ferro – manganês e ferro – zinco, na grisalha preta e nas castanhas, respetivamente.

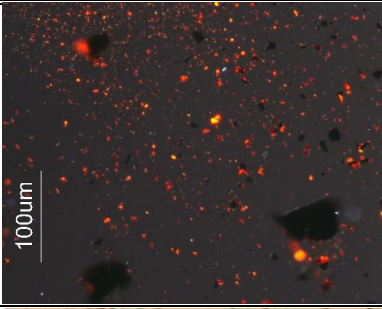
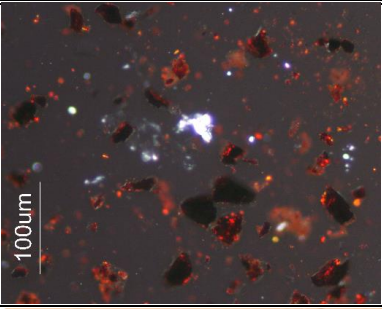
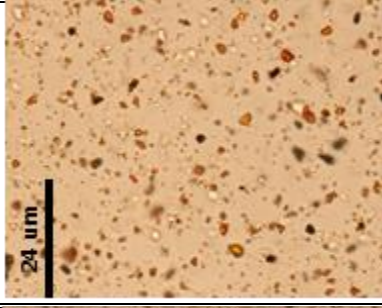

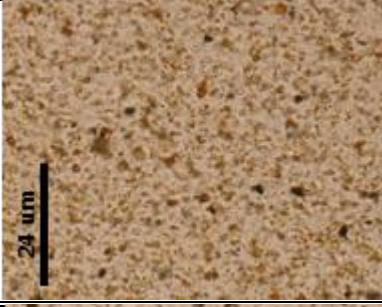
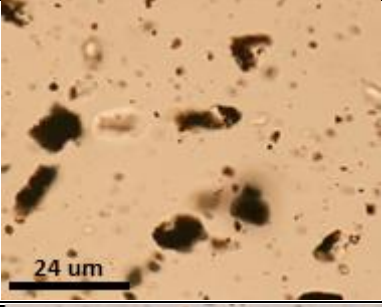
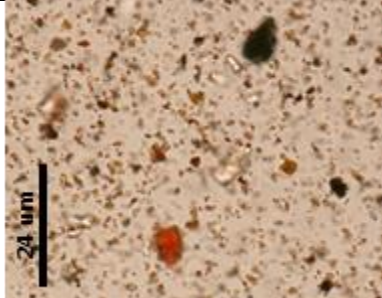
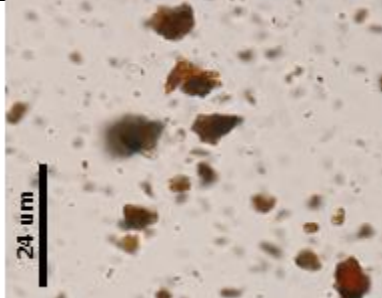
Depois da cozedura, é possível verificar pequenas diferenças na composição química das três grisalhas. Tais como um ligeiro aumento do chumbo e do silício e uma ligeira diminuição do ferro.

Relativamente as fases cristalográficas, percebe-se o aparecimento de uma nova fase, a Kentrolite, que se trata de um composto de sílica, chumbo e manganês, desaparecendo o anterior composto de manganês e ferro, sugerindo que durante a cozedura, o manganês desassocia-se do ferro e associa-se ao chumbo e sílica, ao contrário do zinco que continua a formar o composto com o ferro, a Franklinite. O ferro em si, neste caso já era adicionado em forma de hematite e continua após cozedura como hematite, não existindo a alteração verificada anteriormente de magnetite para hematite.

3.2.2. Caracterização morfológica das grisalhas produzidas e das comerciais selecionadas, antes e após cozedura

Uma caracterização morfológica das grisalhas produzidas e comerciais selecionadas, foi também realizada, antes e após cozedura. Na tabela 5 são apresentadas as imagens de microscopia ótica de exemplos selecionados e representativos dos pós das grisalhas em dispersão, os restantes resultados podem ser consultados no anexo 9.

Tabela 5 - Imagens obtidas por microscopia ótica, dos pós das grisalhas produzidas e comerciais em dispersão antes (AC) e depois (DC) da cozedura.

		Dispersões MO	
		Antes da cozedura	Depois da cozedura
Eracilus			
Theophilus			
Pisa			
Brun XIII			

No decorrer da análise de microscopia ótica aos pós das grisalhas em dispersão foi possível verificar em termos visuais, o anteriormente já concluído com as análises cristalográficas de DRX. Onde se confirma uma mudança nas fases dos óxidos metálicos do ferro e cobre, aqui visível pela mudança de cor entre estas fases.

No caso do ferro, de magnetite que em luz polarizada apresenta partículas que variam entre uma cor castanha escura translúcida até uma cor preta opaca, para hematite que tanto em luz polarizada normal como em luz polarizada cruzada, apresenta tonalidades de vermelho e/ou laranja opaco. [37]

Esta mudança de cor, no caso da magnetite para hematite, às vezes não é tão perceptível, não é tão visível pois através da fusão e agregação dos grãos estes ficam mais compactos, parecendo por consequência mais escuros e opacos.

No caso do cobre, de cuprite que exibe em luz polarizada partículas de coloração vermelha-alaranjada brilhante, que em alguns casos parece opaca, para tenorite que aparece em luz polarizada com uma tonalidade preta-acastanhada quase opaca. [37]

É também confirmado o facto de estes óxidos de metais diferentes (ferro e cobre) quando usados em conjunto, não se misturam após a cozedura, pois esta separação é visualmente perceptível nas imagens a cima apresentadas.

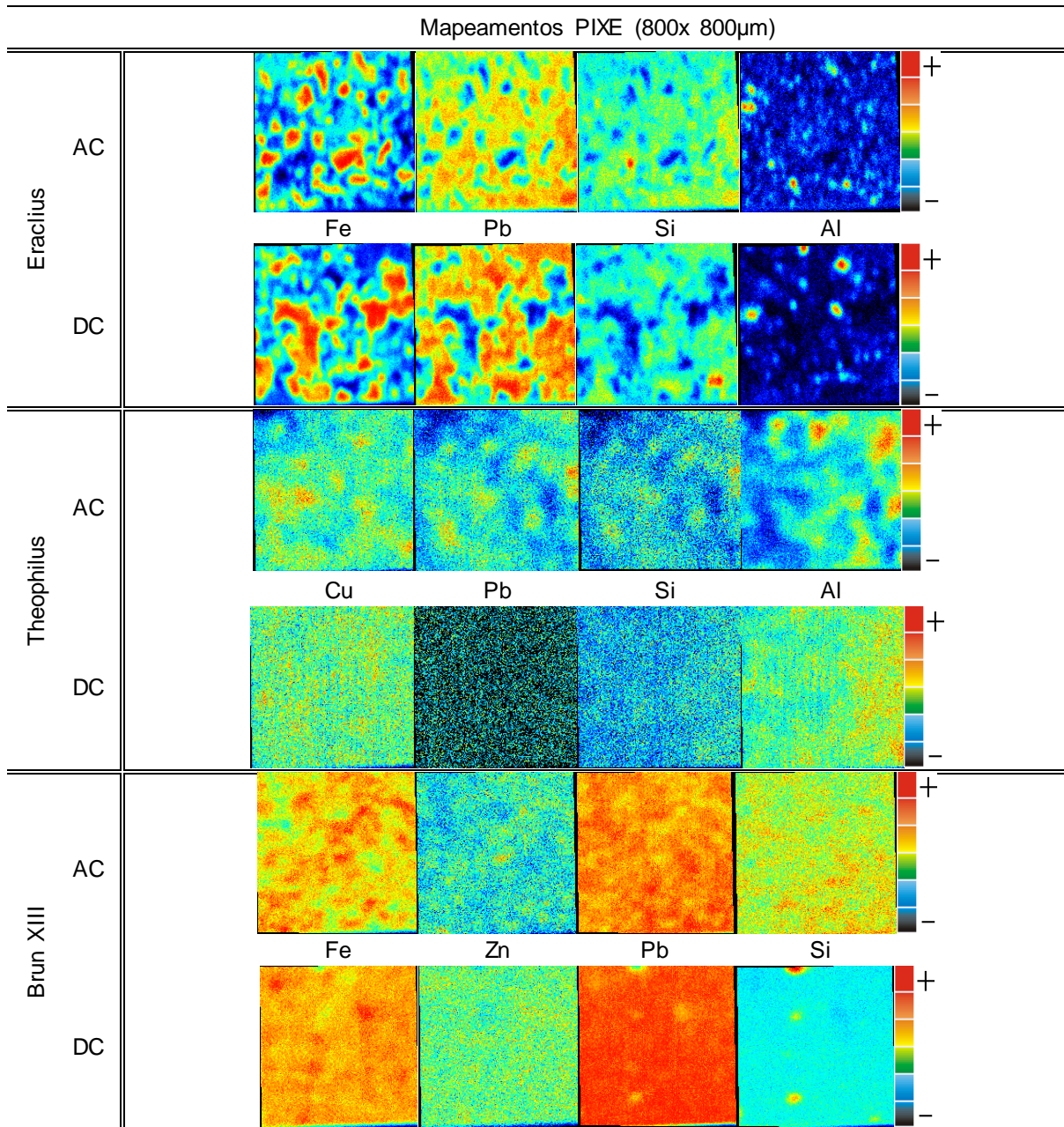
Relativamente ao formato e tamanho das partículas de cada composto, não é possível descrever ou confirmar estes factos, pois estas grisalhas tanto antes como após cozedura passaram por processos de moagem que alterou estas propriedades, Contudo é possível perceber que após cozedura existe um aumento no tamanho das partículas, este causado, pela anteriormente explicada, fusão e agregação dos metais quando da cozedura.

Como complemento da caracterização morfológica apresentada anteriormente, foram também realizados mapeamentos de distribuição elementar, obtidos através da análise de μ -PIXE, apresentados nas tabelas 6, referentes às grisalhas antes e após cozedura, respetivamente.

Com os resultados apresentados na tabela 6, verificou-se uma maior heterogeneidade nas grisalhas produzidas comparando com as grisalhas comerciais. Contudo nas grisalhas onde se usa o óxido de cobre como colorante esta heterogeneidade diminui, podendo isto estar relacionado com o facto de o cobre formar grãos de menor dimensão relativamente ao ferro.

Após cozedura, percebeu-se uma homogeneização das grisalhas, esta provavelmente derivada da fusão e consequente agregação quer dos óxidos metálicos como do vidro. Contudo quando comparando as grisalhas comerciais com as produzidas é possível observar uma granulometria inferior, essencialmente no caso do ferro. Estando esta diferença relacionada, provavelmente, com o estado ou as formas que os óxidos metálicos são adicionados à mistura da grisalha.

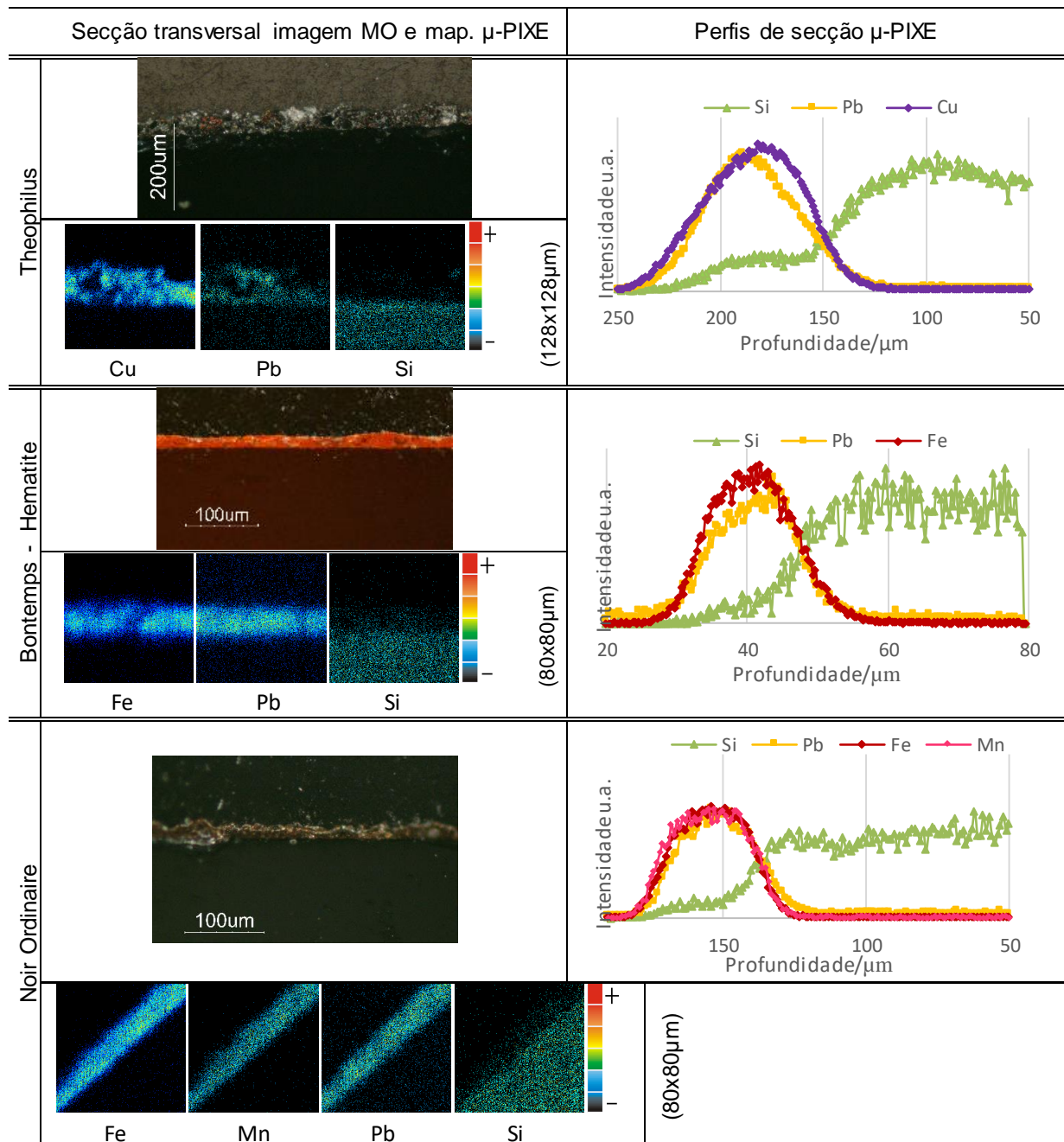
Tabela 6 - Morfologia do pó das grisalhas produzidas e comerciais, obtida pela realização de mapeamentos por técnica de PIXE, antes da cozedura (AC) e depois da cozedura (DC)



3.2.3. Caracterização das grisalhas produzidas e das comerciais selecionadas após aplicação

Por último foram ainda realizadas análises às secções transversais, de todas estas grisalhas pintadas. Na tabela 8 são apresentados resultados representativos das análises de microscopia ótica e μ -PIXE, especificamente, mapeamentos de distribuição elementar e gráficos de perfil.

Tabela 7 - Caracterização morfológica das grisalhas produzidas e comerciais pintadas e analisadas em secção transversal.



Através dos perfis e dos mapeamentos obtidos através das análises de μ -PIXE é possível ver uma pequena penetração da grisalha no vidro de suporte, sendo que esta quando ocorre é maioritariamente promovida pelo chumbo.

Através dos mapeamentos e da microscopia é possível confirmar a heterogeneidade das grisalhas, anteriormente referida, tanto nas comerciais como nas produzidas. Percebendo, contudo que naquelas onde o cromóforo utilizado foram as terras, ou seja as do tratado de Bontemps, esta heterogeneidade não é tão acentuada.

As grisalhas comerciais apesar de, anteriormente parecerem mais homogêneas, isto não se verifica, talvez não devido á diferença de granulometria entre os componentes mas à composição mais variável que apresentam.

4.Comparação com a literatura

Após toda a análise de caracterização apresentada anteriormente realizou-se uma comparação com estudos de grisalhas históricas, encontrados na literatura, referentes a diferentes épocas (Medieval e Moderna) e locais (Portugal [38,39], Espanha [27,40], Itália [41], França [26], Bélgica [5]).

A análise dos dados obtidos através da literatura, permitiu concluir que até à data não foi possível identificar características na composição das grisalhas que permita utilizar esta informação para determinação de local de produção.

Comparando as composições de literatura com as grisalhas produzidas no decorrer deste trabalho é de salientar que apesar de existirem diversas receitas onde o óxido cobre é o único elemento colorante, não existe referência em toda a literatura a uma grisalha produzida apenas com este óxido.

Existem ainda outros elementos que são referidos nas receitas e foram utilizados nestas reproduções como o caso da alumina e o antimónio, não foram ainda encontrados nos teores referidos nas receitas.

Relativamente à morfologia parece-se que as grisalhas históricas mais antigas, referentes à Época Medieval são mais heterogêneas sendo que quando se aproximam da produção do século XIX vão se uniformizando e se tornando mais homogêneas, como é possível verificar comparando as grisalhas analisadas da catedral de León, datadas do século lo XIII (Figura 3) [40] e as da catedral de St.Michael & St.Gudule de Bruxelas, datadas do séc. XIX (Figura 4) [24].

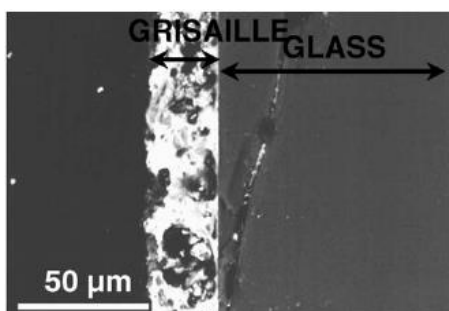


Figura 3 - Imagem de SEM da seção transversal de uma amostra de grisalha da Catedral de León, séc. XIII. [40]

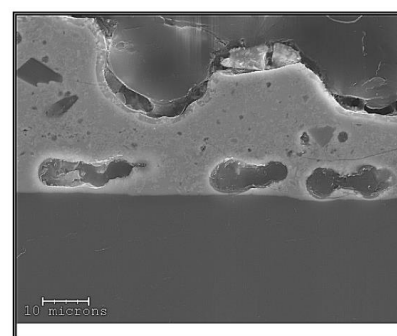


Figura 4 - Imagem de SEM da seção transversal de uma amostra de grisalha da catedral de St.Michael & St.Gudule , séc. XIX. [24]

5. Conclusão

A pintura a grisalha é um dos tipos de pintura sobre vidro que mais foi utilizado, na arte do vitral, ao longo dos tempos sendo possível encontrar registos escritos da produção desta pintura durante todos os séculos da Idade Média e Moderna. Apesar deste facto, concluiu-se que o fabrico desta não se alterou significativamente, as pequenas alterações encontradas foi a adição de novos materiais e a troca, se bem que não completa, do uso de óxidos metálicos colorantes para o uso de ocres e terras.

Relativamente à análise realizada aos registos escritos sobre esta técnica foi possível verificar o grande interesse ao longo do tempo de esta se manter e perdurar para gerações futuras contudo em alguns casos estas receitas encontravam-se incompletas e de difícil interpretação.

Com as diversas receitas, antes da cozedura, obtiveram-se diferentes tonalidades, entre o castanho e o preto, contudo após a cozedura verificou-se geralmente um escurecimento das grisalhas devido a uma mudança de fases metálicas, no caso do óxido de ferro, de magnetite para hematite, e do óxido de cobre, de cuprite para tenorite. Também com estas análises em complemento com a microscopia ótica se percebeu que no caso das grisalhas produzidas não existe uma mistura e fusão entre estes dois metais, quando usados em conjunto.

Isto não se verifica nas grisalhas comerciais, os colorantes identificados são compostos mistos de ferro e manganês, verificando-se, após a cozedura, a desassociação destes dois elementos, formando-se compostos distintos. Também depois da cozedura tanto nas grisalhas comerciais como nas produzidas não se verificaram alterações significativas de composição.

A nível morfológico concluiu-se que as grisalhas onde se usa óxidos de ferro como agente colorante têm uma heterogeneidade maior que as que se usa óxidos de cobre, devido à diferença de tamanho das partículas entre estes dois óxidos metálicos, causada pela diferença de dureza e por consequente facilidade de moagem. Verificou-se, ainda, que a morfologia obtida para as grisalhas produzidas de acordo com o receituário mais recente (George Bomtemps) apresenta uma muito maior homogeneidade, estando isto relacionado com a substituição dos metais queimados por ocres e terras.

Quando comparado as grisalhas antes e depois da cozedura percebe-se um aumento do tamanho dos grãos de ferro, causado pela fusão e agregação deste elemento, contudo existe uma homogeneização geral na superfície o que quando visto em secção não se verifica, sendo possível identificar as diversas fases e elementos presentes na pintura.

Por último ainda em secção transversal é possível verificar uma pequena penetração da grisalha no vidro. Contudo, para uma análise morfológica mais aprofundada e completa a nível granulométrico seria de mais-valia no futuro a realização de Microscopia Eletrónica de Varrimento.

Como conclusão geral, foi possível confirmar que com este tipo de estudos, de história e técnicas de produção artística se consegue ter uma abordagem e conhecimento aprofundado sobre uma determinada técnica, servindo isto como base para estudos posteriores de mecanismos de corrosão/degradação e de técnicas e novos materiais de restauro.

6. Bibliografia

- [1] M. Hérold and V. David, *Vitrail Ve - XXIe Siècle*. Paris: Éditions du patrimoine, Centre des monuments nationaux, 2014.
- [2] U. Bergmann, R. Hasler, Y. Jolidon, A. Kaiser, B. Kurmann-Schwarz, and S. Trümpler, *Stained glass - An introduction based on examples from the Vitromusée Romont*. Vitromusée Romont, Swiss Museum of Stained Glass and Glass Art, 2006.
- [3] V. C. Raguin, *The history of stained glass - the art of light medieval to contemporary*. London: Thames & Hudson Ltd, 2003.
- [4] J. Caen, "The Production of stained glass in the country of Flanders and Duchy of Brabant from the XVth to the XVIIIth centuries: Materials and Techniques," Antwerpen, 2009.
- [5] O. Schalm, "Characterization of paint layers in stained-glass Windows: main causes of the degradation of nineteenth century grisaille paint layers.," Faculteit wetenschappen, Universiteit Antwerpen, 2000.
- [6] H. Debitus, "Recherche pour une formulation nouvelle de grisailles," *Sci. Technol. la Conserv. la Restaur. des oeuvres d'art du Patrim.*, vol. Numéro 2, pp. 24–28, 1991.
- [7] I. Baudoin, "A propos de la fabrication des grisailles: Choix de textes des origines au XIXe siècle," *Sci. Technol. la Conserv. la Restaur. des oeuvres d'art du Patrim.*, vol. Numéro 2, pp. 6–22, 1991.
- [8] I. Baudoin, "Premiers essais de grisailles d'après des recettes anciennes," *Sci. Technol. la Conserv. la Restaur. des oeuvres d'art du Patrim.*, vol. Numéro 2, pp. 36–42, 1991.
- [9] C. Lautier and D. Sandron, *Antoine de Pise: L'art du vitrail vers 1400*. Comité des travaux historiques et scientifiques, 2008.
- [10] G. Mecozzi, *Vetrare Arte e Restauro: Dal trattato di Antonio da Pisa allenuove tecnologie di restauro*. Milano: Solvay Société Anonyme, 1991.
- [11] C. G. Romano, *Eraclio: I Colori e Le Arti Dei Romani e la compilazione pseudo-eracliana*. Naples: Istituto Italiano per gli Studi Storici, 1996.
- [12] C. Moretti and S. Hreglich, "Raw Materials, Recipes and Procedures Used for Glass Making," in *Modern Methods for Analysing Archaeological and Historical Glass*, K. Janssens, Ed. United Kingdom: John Wiley & Sons, Ltd, Publication, 2013, pp. 23 – 25.
- [13] C. S. Smith and J. G. Hawthorne, "Mappae Clavicula: A Little Key to the World of Medieval Techniques," *Trans. Am. Philos. Soc.*, vol. New Series, no. Part 4, pp. 1 – 128, 1974.
- [14] J. G. Hawthorne and C. S. Smith, *Theophilus: On Divers Arts the Foremost Medieval Treatise on Painting, Glassmaking and Metalwork*, 1979.
- [15] A. da Pisa, "Memoria Del Magisterio De Fare Fenestre de Vetro," in *Vetrare Arte e Restauro: Dal trattato di Antonio da Pisa allenuove tecnologie di restauro*, G. Mecozzi, Ed. Milano: Solvay Société Anonyme, 1991, pp. 25 – 50.
- [16] M. Merrifield, *Original Treatises dating from the XIIth to XVIIIth centuries, on the Arts of Painting*. London, 1849.
- [17] O. Schalm, V. Van der Linden, P. Frederickx, S. Luyten, G. Van der Snickt, J. Caen, D. Schryvers, K. Janssens, E. Cornelis, D. Van Dyck, and M. Schreiner, "Enamels in stained glass windows: Preparation, chemical composition, microstructure and causes of deterioration," *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.*, vol. 64, no. 8, pp. 812–820, 2009.
- [18] J. Caen, "Historical Perspectives," in *The Production of stained glass in the country of Flanders and Duchy of Brabant from the XVth to the XVIIIth centuries: Materials and Techniques*, Antwerpen: Universiteit Antwerpen, 2009, pp. 75 – 94.
- [19] A. Neri, *L'Arte Vetraria*. Venezia, 1612.

- [20] B. D'Holbach, *Art de la Verrerie de Neri, Merret et Kunckel*. Paris, 1751.
- [21] R. Dossie, *The Handmaid to the Arts*. London: J. Nourse, 1758.
- [22] P. Le Vieil, *L'Art de la peinture sur verre et de la vitrerie*. Paris, 1774.
- [23] M. Cable, *Bontemps on Glass Making: the Guide du Verrier of Georges Bontemps*. Sheffield: Society of Glass Technology, 2008.
- [24] O. Schalm, K. Janssens, and J. Caen, "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.*, vol. 58, no. 4, pp. 589–607, 2003.
- [25] Infovitrail, "Décoraton sur Verre - Historique de la grisaille." [Online]. Available: <http://www.infovitrail.com/index.php/fr/decoration-sur-verre/351-historique-de-la-grisaille?showall=1&limitstart=>. [Accessed: 31-May-2016].
- [26] J. Foster, *Lives of the most eminent Painters, Sculptors, and Architects: translated from the italian of Giorgio Vasari*. London: Henry G. Bohn, York Street, Covent Garden, 1855.
- [27] A. Felibien, *Des Principes de l'Architecture, de la Sculpture de la Peinture, et des autres arts qui en dependent*, Seconde Ed. Paris: La Veuve de Jean Baptiste Coignard, 1690.
- [28] B. D'Holbach, *Art de la Verrerie de Neri, Merret et Kunckel*. Paris: Durand, Pissot, 1752.
- [29] G. Bontemps, *Guide du Verrier: Traité Historique et Pratique de La Fabrication des Verres, Cristaux, Vitraux*. Paris: Librairie du Dictionnaire des Arts et Manufactures, 1868.
- [30] P. Monacchia and Notas Técnicas: Marco Verità, "Biblioteca Del Sacro Convento, Ms.692," in *Vetrare Arte e Restauro: Dal trattato di Antonio da Pisa alle nuove tecnologie di restauro*, G. Mecozzi, Ed. Milano: Solvay Société Anonyme, 1991, pp. 55–69.
- [31] Liliane Masschelein-Kleiner, *Ancient Binding Media, Varnishes and Adhesives*. Itália: ICCROM, 1995.
- [32] G. Verità, Marco; Nicola, C.; Sommariva, "The satined glass windows of the Sainte Chapelle in Paris: Investigations on the origin of the loss of the painted work," *AIHV Ann. du 16 Congrès*, pp. 347–351, 2003.
- [33] R. et al Pradell, Trinitat; Murcia-Mascarós, Sonia; Ibáñez, "Materials, techniques and conservation of historic stained glass 'grisailles,'" *Int. J. Appl. Glas. Sci.*, 2015.
- [34] J. M. F. Navarro, *El Vidrio*, 3ª Edición. Madrid: ARTEGRAF, S.A., 2003.
- [35] N. Eastaugh, V. Walsh, T. Chaplin, and R. Siddall, *Pigment Compendium: A Dictionary of Historical Pigments*. Oxford: Elsevier Butterworth-Heinemann, 2004.
- [36] D. R. Lide, Ed., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 87th Editi. Taylor & Francis Group.
- [37] N. Eastaugh, V. Walsh, T. Chaplin, and R. Siddall, *Pigment Compendium: Optical Microscopy of Historical Pigments*. Oxford: Elsevier Butterworth-Heinemann, 2004.
- [38] P. Fernandes, M. Vilarigues, L. C. Alves, and R. C. da Silva, "Stained glasses from Monastery of Batalha: Non-destructive characterisation of glasses and glass paintings," *J. Cult. Herit.*, vol. 9, no. SUPPL., pp. 5–9, 2008.
- [39] M. Vilarigues, J. Delgado, and P. Redol, "Vitrais Quinhentistas da Charola do Convento de Cristo," in *A Charola de Tomar: Novos dados, novas interpretações 2016*, L. U. Afonso and I. Frazão, Eds. Lisboa: Direção Geral de Património Cultural, 2016, pp. 129 – 138.
- [40] N. Carmona, M. A. Villegas, and J. M. F. Navarro, "Study of glasses with grisailles from historic stained glass windows of the cathedral of León (Spain)," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 252, no. 16, pp. 5936–5945, 2006.
- [41] S. Alberta, M. Gianmario, and P. Valentina, "The stained glass window of the southern transept of St. Anthony's Basilica (Padova, Italy): Study of glasses and grisaille paint layers," *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.*, vol. 66, no. 1, pp. 81–87, 2011.

7. Anexos

7.1. Anexo 1: Lista dos manuscritos consultados

Data	Tratado
Séc. X	<i>Mappae Clavicula</i>
Séc. X	<i>De coloribus et artibus Romanorum</i> , Eraclius
Séc. XII	<i>Schedula Diversarum Artium</i> , Theophilus
Séc. XIV - XV	<i>Memoria</i> , Antoine de Pise
Séc. XV	<i>Il libro dell' Arte, o Tratato della pittura</i> , Cennino Cennini
Séc. XV	<i>Segreti per colori</i> , manuscrito de Bolonha
Séc. XVI	<i>Secreti diversi</i> , extrato de um manuscrito da biblioteca de Marciana em Veneza
Séc. XVI	<i>Le vite de' più eccellenti pittori, scultori e architettori</i> , Giorgio Vasari
Séc. XVI -XVII	<i>Redette per far ogni sorte di colori</i> , Manuscrito de Pádua
Séc. XVII	<i>Recueil des essaies des merveilles de la peinture</i> , Pierre Lebrun, Manuscrito de Bruxelas
Séc. XVII	<i>L' Art Vetraria</i> , Antonio Neri
Séc. XVII	<i>Des principes de l'architecture, de la sculpture, de la peinture</i> , André Félibien
Séc. XVII	<i>The Art of Glass</i> , Christopher Merret
Séc. XVII	<i>Ars Vitraria experimentalis</i> , Johannes Kunckel
Séc. XVIII	<i>L'Art de la Verrerie</i> , Baron D'Holbach
Séc. XVIII	<i>Handmaid to the Arts</i> , Robert Dossie
Séc. XVIII	<i>L'Art de la peinture sur verre et de vitrerie</i> , Pierre Le Vieil
Séc. XIX	<i>Guide du verrier</i> , Georges Bontemps

7.2. Anexo 2: Transcrição e tradução das receitas

<p style="text-align: center;">Jehan le Begue</p> <p style="text-align: center;">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 (pág. 242)</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>Tradução livre: 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 mói-os bem numa laje de ferro e deve ser capaz de pintar.</p>
<p style="text-align: center;">Theophilus</p> <p style="text-align: center;">On Divers Arts The foremost Medieval Treatise on Painting, Glassmaking and Metalwork</p> <p>Traduzido e com anotações de John G. Hawthorne and Cyril Standley Smith</p> <p style="text-align: center;">(Pág. 63)</p>	<p>Chapter 19. The pigment with which glass as painted <i>Take copper that has been beaten thin and burn it in a small iron pan, until it has all fallen to a powder. Then take pieces of green glass and Byzantine blue glass and grind them separately between two porphyry stones. Mix these three together in such a way that there is one third of [copper] powder, one third of green, and one third of blue. Then grind them on the same stone very carefully with wine or urine, put them in an iron or lead pot and with the greatest care paint the glass following the lines on the board. If you want to make letters on the glass, completely cover the appropriate parts with this pigment and write the letters with the point of the handle of the brush.</i></p> <hr/> <p>Tradução livre: Capítulo 19. O pigmento com o qual o vidro é pintado Pegue em cobre que foi batido muito fino e queime-o numa pequena panela de ferro, até ficar em pó. Depois pegue em pedaços de vidro verde e vidro azul Bizantino e moa-os separados entre duas pedras de pórfido. Misture estes três de forma a existir um terço de pó de cobre, um terço de vidro verde e um terço de vidro azul. Depois moa-os todos na mesma pedra com vinho ou urina, coloque-os num pote de ferro ou chumbo e com o maior cuidado pinte o vidro, seguindo as linhas do quadro. Se quiser fazer letras no vidro, cubra, completamente, as partes apropriadas com este pigmento e escreva as letras com a ponta de o cabo de um pincel.</p>
<p style="text-align: center;">Antoine de Pise</p> <p style="text-align: center;">L' art du vitrail vers 1400</p> <p style="text-align: center;">(Pág. 107)</p>	<p>[10] Les couleurs pour peindre le verre <i>Si tu veux faire les couleurs que tu utiliseras pour peindre sur le verre et non dicendum omnibus etc., prends ces très petites patenôtres de verre jaune, c'est-à-dire ces verres vénitiens très fins qui ressemblent à des ambres jaunes et broie-les bien : une fois que tu les as réduites en poudre et moulues soigneusement, prends une petite écuelle de battitures de cuivre bien nettes et pures et deux petites écuelles de cette poudre dont on a parlé ci-dessus ; mélange-les et broie-les ensemble finement sur un porphyre. Celle-ci est la couleur noire. Souviens-toi toujours d'y mettre deux</i></p>

	<p><i>bonnes parts de poudre de pantenôtres et une part de battitures de cuivre. Si tu ne peux te procurer lesdites pantenôtres, prends du smalto jaune fais comme tu sais et mets un peu de [...] ect.</i></p> <p>Tradução livre: [10] As cores para pintar o vidro Se quiser fazer as cores para usar na pintura do vidro e não <i>dicendum omnibus</i>, pegue em algumas dessas pequenas contas de vidro amarelo, assim dizendo aqueles vidros venezianos muito finos que se parecem com âmbar amarelo e moí-os bem: depois de estarem reduzidos a pó, com cuidado pegar num recipiente com refugos (restos) de cobre bem limpos e puros e duas pequenas taças com o pó mencionado acima, mistura-los e moê-los juntos num pórfido. Esta é a cor preta. Lembre-se sempre colocar duas boas porções do vidro veneziano moído e uma porção de restos de cobre. Se não poder obter o referido vidro veneziano âmbar pode usar o <i>smalto</i> amarelo faz como tu sabes, e colocar um pouco de [...] ect.</p>
<p>Manuscrito de Marciana Divers Secrets</p> <p>Na tradução de Mrs. Mary P. Merrifield “Medieval and Renaissance Treatises on the arts of Painting” (1848) Vol. 2 (pág. 614) (no PDF, pág. 303)</p>	<p>325. Divers colours for colouring window-glasses and other works. – <i>If you wish to make a beautiful black which will penetrate into glass, take fine iron filings, especially those of needles, if you can procure them good, or otherwise those scales which fall from the iron when it is beaten while red hot on anvil; then take an equal quantity of burnt lead or tin, or perhaps rather more of the lead than of the iron which you will learn by experience, and grind them well together, with water on porphyry like any other colour. Then distemper the mixture with gum water made with soft water, and draw your subject on the glass with this, letting it dry in the shade; place it in the furnace of potter (who will generally know how to regulate the heat), and heat it according to the best of your knowledge in an iron vase, otherwise cover it with ashes only, and it will be beautiful.</i></p> <p>Tradução livre: 325. Diversas cores para colorir janelas de vidro e outros trabalhos. – Se deseja fazer um preto bonito que irá penetrar no vidro, pegue em limalha de ferro fina, especialmente aqueles de agulhas, se conseguir adquiri-los facilmente, senão aquelas limalhas que caem do ferro quando este é batido quente e vermelho na bigorna; de seguida pegar numa igual quantidade de chumbo ou estanho queimado, ou talvez um pouco mais de chumbo que ferro o que irás aprender pela experiencia, e moa-os bem, juntos com água no pórfiro como qualquer outra cor. Depois cria a mistura com a água de goma, feita com água macia, e desenhe no vidro com isso, deixando secar na sombra; coloque no forno de oleiro (que geralmente sabem como regular o calor) e aqueça de acordo com o seu conhecimento, num vaso de ferro, cobrindo-o com cinzas, e irá ficar bonito.</p>
<p>Giorgio Vasari</p> <p>Lives of the most eminent Painters, Sculptors and Architects (1550) The French Painter and Master in</p>	<p><i>[...] For the shadows of those glasses which he proposed to subject to the action of fire, Guglielmo used two colours only, scales of iron and scales of copper namely: with the darker, or that of iron, he shaded the dresses, hair, buildings, &c., but the lighter, (or scales of copper, which is of a tawny colour,) was that which he used for the flesh tints. He likewise made considerable use of a hard stone which comes from France and Flanders, this is called Lapis Amotica,* and is very serviceable in the burnishing of gold; for this purpose it is first brayed in a brass mortar and then rubbed on a plate of iron or copper with an iron muller; it is tempered with gum, and the effect produced on glass is admirable. [...]</i></p>

<p>Glass-Painting, Guglielmo da Marcilla.</p> <p>Tradução de Mrs. Jonathan Foster. Vol. III (pág. 69)</p>	<p>Tradução livre: [...] Para a realização de sombras nos vidros que se irão submeter á acção do fogo, Guglielmo usa apenas duas cores, limalha de ferro e limalha de cobre, ou seja: para os tons mais escuros, usando o ferro, ele sombreia as roupas, os cabelos, os edifícios, &c., mas para os tons mais claros, (usando as limalhas de cobre), ele usa para realizar os tons de pele. Ele também fazia uso considerável de uma pedra dura, que vem da França ou Flandres chamado de <i>Lápis Amotica</i> (Hematite ??), muito útil no polimento de ouro, para este efeito, primeiro era esmagada numa argamassa de bronze que em seguida era esfregada numa placa de ferro ou cobre com uma “muller” de ferro, e é temperado com goma, e o efeito no vidro é admirável. [...]</p>
<p>Pierre Lebrun</p> <p>Manuscrito de Bruxelas Recueil des essaies des merveilles de la Peinture (1635)</p> <p>Na tradução de Mrs. Mary P. Merrifield “Medieval and Renaissance Treatises on the arts of Painting” (1848) Vol. 2 (pág.792)</p>	<p>Chapitre IV. Pour travailler d’aprest</p> <p><i>1. Pour faire son noir pour rétirer les oualles, il faut prendre des escailles de fer des plus nettes et de la rocaille, autant de l’un que de l’autre ; et les broyer l’espace de cinq heures sur une platine de cuivre avec un peu d’urine.</i></p> <p><i>7. Le secret de ceste peinture est quando le noir est bien fait, un peu d’urine comme dit est fait tout quand il n’y en a trop n’y trop peu.</i></p> <p><i>12. On fait des lictz et couches de chaux entre les oualles dessus et dessous de peur que’elle ne se cassent.</i></p> <hr/> <p>Tradução livre: Capitulo IV. Pintar no vidro</p> <p>1. Para fazer um bom preto, para desenhar os contornos num pedaço de vidro, deve pegar em partes iguais de limalha de ferro limpa e rocaille, moa-as bem uma placa de cobre durante cinco horas com um pouco de urina.</p> <p>7. O segredo deste tipo de pintura, consiste em fazer o preto de forma apropriada. É dito que a adição de um pouco de urina faz tudo quando não é nem muita nem pouca quantidade.</p> <p>12. Camas ou camadas de cal são colocadas entre os pedaços de vidro, por baixo e por cima, de forma a estes não partirem.</p>
<p>André Fébilien</p> <p>Des Principes de L’architecture, de La Sculpture, de La Peinture, et des autres arts qui en dépendent (1676 ?)</p> <p>Livro 1 – De L’Architecture (pág.254)</p>	<p>Chapitre XXI- De la Vitrierie</p> <p><i>Les matières nécessaires pour mette les Vitres en couleur, font les pailles ou ecailles de fer qui tombent fous les enclumes des Maréchaux lorsqu’ils forgent; le Sablon blanc, ou les petits cailloux de rivière les plus transparents, la Mine de plomb, le Salpêtre, la Rocaille qui n’est autre chose que ces petits grains ronds, verts & jaunes que vendent les Merciers, & dont je dirais ci-après la manière de les faire ; l’Argent, le Harderie ou ferrette d’Espagne, le Perigneux ou manganèse, le Saphre, l’Ocre rouge, le Gip ou Plâtre transparent comme le Talc, la Litharge d’argent.</i></p> <p><i>L’on broie toutes ces couleurs chacune à part, sur une platine de cuivre un peu creuse, ou dans le fond d’un bassin avec de l’eau où l’on aura mis à dissoudre de la gomme arabique.</i></p> <p><i>Pour faire le Noir il faut prendre des Ecailles de fer ; & les bien broyer environ deux ou trois heures ou plus sur la platine de cuivre, avec un tiers de Rocaille ; après quoi le met dans quelque vaisseau pour le garder ; Et d’autant qu’il se rougit au feu, il est bon d’y mettre un peu de noir de fumée en le broyant, ou plutôt du cuivre brûlé avec la paille de fer, car le noir de fumée n’a pas corps.</i></p>

	<p>Tradução livre:</p> <p>Os materiais necessários para colorir janelas, são as limalhas de ferro que caem da bigorna quando da forja, esferas de vidro brancas, ou pequenos seixos do rio mais transparentes, ou grafite, ou salitre, ou rocaille, que não é nada mais que esses grãos um pouco redondos verdes e amarelos que vendes os Merciers, e quem diriam a maneira de fazer; prata, harderie ou ferrette Espanha (?), perigneux ou manganês, saphre, ocre vermelho, o gip ou gesso transparente como o talco e a litharge de prata.</p> <p>Moer-se todas as cores, á parte, sobre uma placa de cobre um pouco cava, ou no fundo de uma bacia com água que irá servir para dissolver a goma-arábica.</p> <p>Para fazer o preto, deve-se usar as limalhas de ferro, moendo-as bem, durante duas, três ou mais horas, sobre uma placa de cobre com uma terceira parte de Rocaillle, colocando depois num vaso para manter.</p> <p>E tudo o que corou no fogo, é bom adicionar um pouco de preto de fumo na trituração, ou melhor, cobre queimado com lã de aço, porque o negro de carbono não tem corpo.</p>
<p>Jean Kunckel Art de la Verrerie (1689)</p> <p>em</p> <p>P. le Viel L'art de la peinture sur verre et vitrierie (1774)</p> <p>(pág. 107)</p>	<p>Chapitre III - Couleur noire</p> <p><i>Prenez une partie d'écailles de fer, une partie d'écailles de cuivre, & deux parties de l'émail ci-dessus indiqué: Ou des grains de rocaille, des écailles de fer & de l'antimoine, par parties égales; Ou des écailles de cuivre, de l'antimoine & des grains de rocaille, par parties égales; Ou des écailles de fer & des grains de rocaille, par parties égales; Ou une livre d'émail, tris quarterons d'écailles de cuivre, & un quarteron d'écailles de fer; Ou une livre d'émail, tris quarterons d'écailles de cuivre, & deux onces d'antimoine; Ou deux onces de verre blanc d'Allemagne, deux onces d'écailles de fer, & une once d'écailles de cuivre; Ou tris parties de verre de plomb, deux parties d'écailles de cuivre, une partie d'écailles de fer, & mêlez-y un peu de blanc de céruse; Ou des grains de rocaille & d'écailles de cuivre en quantité égale; une demi-partie d'écailles de fer: ajoutez-y des cendres de plomb; lavez les écailles de cuivre & les cendres de plomb jusqu'à ce que vous en ayez emporté toute la saleté.</i></p> <p><i>Quelque recette que vous ayez adoptée entre les dix ci-dessus prescrites, broyez les matieres y déignées pendant trois jours fur une plaque de fer, en les humectant 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 à proportion que vous désirerez qu'elle foit plus ou moins noire.</i></p> <p>Tradução livre:</p> <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.</p>

	<p>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>Jean Kunckel Art de la Verrerie (1689) em P. le Viel L'art de la peinture sur verre et vitrerie (1774) (pág. 107)</p>	<p>Chapitre III - Couleur Noir plus beau <i>Autre. Prenez deux parties de cendres de cuivre & une partie d'émail ; broyez bien ces deux matieres avec de l'esprit-de-vin. Cette couleur est très-pénétrante.</i></p> <hr/> <p>Tradução : Capitulo III – Cor preta muito bela Outro. Tome duas partes de cinzas cobre e uma parte de esmalte; moa bem estes dois materiais com o espirito de vinho. Esta cor é muito penetrante.</p>
<p>Jean Kunckel Art de la Verrerie (1689) em P. le Viel L'art de la peinture sur verre et vitrerie (1774) (pág. 107)</p>	<p>Chapitre III - Couleur Noir encore plus beau <i>Autre. Prenez une once de verre blanc, fix gros d'écailles de fer, une demi-once d'antimoine, un gros de magnésie ou manganese, broyez toutes ces matières avec de fort vinaigre au lieu d'eau. Le reste comme, à la première composition.</i></p> <hr/> <p>Tradução : Capitulo III – Cor preta ainda mais bonita Outro. Pegue uma onça de vidro branco, uma porção grande de limalhas de ferro, meia onça de antimónio, uma porção de magnésia ou manganês, moa todos estes materiais com vinagre forte em vez de água. O resto, como na primeira composição.</p>
<p>Jean Kunckel Art de la Verrerie (1689/ ?1752 ?) em P. le Viel L'art de la peinture sur verre et vitrerie (1774) (pág. 107) (no PDF, pag. 122)</p>	<p>Chapitre III - Couleur Brune <i>Prenez une once de verre blanc ou d'émail ; joignez-y une demi-once de bonne magnésie : Broyez le tout pendant trois jours, comme à la couleur noire, en les humectant d'abord avec du vinaigre, ensuite avec de l'esprit-de-vin ou même avec l'eau claire : faites sécher, &c. comme au noir.</i></p> <hr/> <p>Tradução : Capitulo III – Cor castanha Pegue numa numa onça de vidro branco ou esmalte: adicione meia onça de boa magnésia: triture durante três dias, como na cor preta, em primeiro lugar, humedecendo com vinagre, em seguida com espirito de vinho ou ate mesmo água clara: deixe secar como no preto.</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><i>Grisaille. – Nous composons la grisaille ordinaire avec:</i> <i>2 parties de terre d'ombre calcinée.</i> <i>7 – de fondant A.</i></p> <hr/> <p>Tradução: Grisalha. – A grisalha comum: 2 partes de terra de umber calcinada 7 de fundente A</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><i>Pour composer une grisaille brunâtre colour terre de Sienne, nous prenons:</i> <i>1 partie de sanguine (fer oligiste).</i> <i>3- de fondant A.</i></p> <hr/> <p>Tradução: Para fazer uma grisalha castanha da cor da terra de Siena, precisamos: 1 parte de sanguínea (hematite) 3de fundente A.</p>

7.3. Anexo 3: Tabela com interpretação/identificação das matérias-primas presentes nas receitas de grisalha identificadas nos tratados consultados, a amarelo estão marcadas as receitas escolhidas para a reprodução

	Vidro						Agente(s) colorante(s)					Aditivos						Ligantes				
	Vidro de chumbo/ Jewish Glass	Rocaille	Esmalte com estanho	Vidro de patenôtres	Vidro verde	Vidro branco da Alemanha	Limalha de Ferro	Limalha de Cobre	Manganês	Lápis Amótica (Hematite)	Umber	Chumbo e/ou estanho queimado	Cinzas	Cal	Safira (alumina)	Antimónio	Branco de chumbo	Goma-arábica	Urina	Vinho	Vinagre	
Eraclius (séc.X)	X						X								X							
Theophilus (séc. XII)					X			X							X				X	X		
Antonio de Pisa (séc. XIV - XV)				X				X														
Manuscrito de Marciana (séc.XVI)							X					X	X					X				
Giorgio Vasari (séc.XVI)							X	X		X								X				
Pierre Lebrun (séc. XVII)		X					X							X					X			
André Fébilien (séc. XVII)		X					X											X				
J. Kunckel (séc.XVII) transcrito no P.Le Vieil (séc. XVIII)	1		X				X	X										X				
	2		X				X									X		X				
	3		X					X								X		X				
	4		X				X											X				
	5			X			X	X										X				
	6			X				X								X		X				
	7					X	X	X										X				
	8		X				X	X										X				
	9		X				X	X				X							X			
	10			X				X												X		
	11					X	X		X							X						X
	12			X					X												X	X
Georges Bontemps (séc. XIX)	1	X								X												
	2	X									X											

7.4. Anexo 4: Transcrição das receitas selecionadas para produção, nas diversas traduções encontradas

ERACLIUS	
<p>Original: <i>Eraclii, Sapientissimi Viri, De coloribus et de artibus Romanorum</i> <i>Liber III, Tercius Liber et prosaicus Eraclii antedicti, de coloribus et artibus praedictis, et primo</i></p> <p>Transcrição dos Manuscritos de Jehan le Begue, por Merrefield e do livro do Instituto Italiano Per Gli Studi Storici de Chiara Garzya Romano</p>	<p>XLIX. Quomodo pingitur in vitro. <i>Dicendum quomodo pingere debes in vitro. Accipe grossinum de saphiro, et palleam, quae excutitur de calido ferro super incudem fabri, cum grossino tertiam partem pones, et plumbeum vitrum, Judeum scilicet, misces, et super marmorem fortiter teres, scque pingere potes.</i></p>
<p>Tradução: Manuscritos de Jehan le Begue Eraclius - De Coloribus et artibus Romanorum Livro 3</p> <p>Na tradução de Mrs. Mary P. Merrifield <i>Medieval and Renaissance Treatises on the arts of Painting</i>, 1848, Vol. 1</p>	<p>VIII. How glass is made of lead, and it is coloured. <i>Take good and shining lead, and put it into a new jar, and burn it in the fire until it is reduced to powder. Then take it away from the fire to cool. Afterwards take sand and mix with that powder, but so that two parts may be of lead and the third of sand, and put it into an earthen vase. Then do as before directed for making glass, and put that earthen vase into the furnace, and keep stirring it until it is converted into glass. But if you wish to make it appear green, take brass filings, and put as much as you think proper into the lead glass; and then, if you wish to make any vase, do so with the iron tube. Afterwards take out this vase with the glass, and let it cool. You may, if you like, mix some of this leaden glass with a on gross inum of sapphire for painting on glass, adding to it one-third part of scoria of iron. And this pigment is to be ground an iron slab.</i></p>
<p>Tradução: Para Italiano a partir do livro <i>Eraclio – I Colori e le Arti dei Romani</i>, Instituto Italiano Per Gli Studi Storici, Testi Storici, Filosofici e Letterari, Società Editrice Il Mulino, 1996.</p>	<p>Como si dipinge sul vetro. <i>Bisogna ora dire come si debba dipingere sul vetro. Prendi un grossinho di zaffiro e della limatura di ferro, di quella che vien scossa dal ferro rovente sull'incudine del fabbro: toglie un terzo e mescola col grossinho e com vetro al piombo, quello giudaica e tritura per bene sul 'marmo di ferro'. Potrai così dipingere.</i></p>

THEOPHILUS

<p>Original: Separata do Boletim Cultural da Assembleia Distrital de Lisboa III Série nº90 – 1984/1988 Composto e impresso nas Oficinas Gráficas de RAMOS, AFONSO & MOITA LDA.</p>	<p>XVIII. De colore CVM⁸⁹⁷ qvo vitrum pingitvr <i>Tolle cuprum ténue percussum, comburens in paruula patella ferrea, donec puluis omnini⁸⁰⁸ sit, et accipe particulas uiridis uitri et saphiri graeci, terens⁸⁰⁹, singulariter inter duos lapides porfiríticos ; et commiscens haec tria simul, ita ut sit tertia pars puluis⁹⁰⁰ et tertia uiride tertia⁹⁰¹ saphirum, teres pariter super ipsum lapidem cum uino uel urina diligentissime, et mittens in uas ferreum siue plumbeum, pinge uitrum cum omni cautela secundum tractus qui sunt in tabula. Quod si⁹⁰² litterasin litro facere uolueris, partes illas⁹⁰³ cooperies omnino ipso colore, scribens eas cauda pincelli.⁹⁰⁴</i></p>
<p>Tradução: <i>Theophilus: On Divers Arts</i> <i>The foremost Medieval Treatise on Painting, Glassmaking and Metalwork</i> Traduzido e com anotações de John G. Hawthorne and Cyril Standley Smith</p>	<p>Chapter 19. The pigment with which glass as painted <i>Take copper that has been beaten thin and burn it in a small iron pan, until it has all fallen to a powder. Then take pieces of green glass and Byzantine blue glass and grind them separately between two porphyry stones. Mix these three together in such a way that there is one third of [copper] powder, one third of green, and one third of blue. Then grind them on the same stone very carefully with wine or urine, put them in an iron or lead pot and with the greatest care paint the glass following the lines on the board. If you want to make letters on the glass, completely cover the appropriate parts with this pigment and write the letters with the point of the handle of the brush.</i></p>
<p>Tradução: <i>Teófilo: As diversas artes</i> Edição preparada por V. Ferreira Jorge e traduzida por M. F. Meneses Cordeiro, Lisboa, 1984</p>	<p>XIX. A cor com que se pinta o vidro <i>Toma um bocado de cobre, bate-o bem fino, queima-o num pequeno prato de ferro, até ficar totalmente pulverizado. Pega em alguns pedacitos de vidro verde e de vidro azul grego e esfrega-os, separadamente, entre duas pedras porfíricas. Mistura esses três produtos de modo a que haja um terço de cada um. Desfá-los com cuidado nessa mesma pedra com vinho ou com urina, coloca-os num vaso de ferro ou chumbo e pinta o vidro com todo cuidado, consoante os traçados que estão na tábua. Se quiseres desenhar letras no vidro, cobre todas as partes com a mesma cor e escreve-as com a ponta do pincel.</i></p>
<p>Tradução: <i>Traité de Théophile: De diversis artibus</i> Transcrição e tradução de Charles de l'Escalopier, Théophile padre e monge. Ensaio sobre as diversas artes, Paris, 1843, p. 96-113</p>	<p>Chapitre XIX – De la couleur avec laquelle on peint le verre <i>Prenez du cuivre mince battu, brûlez-le dans un petit vase de fer, jusqu'à ce qu'il soit réduit en poudre, puis des parcelles de verre vert et de saphir grec, broyés l'un après l'autre entre deux pierres de porphyre ; mêlez ces trois choses ensemble de façon que le cuivre y soit à la dose d'un tiers, le vert d'un tiers et le saphir d'un tiers. Vous broierez le tout soigneusement sur la même pierre, avec du vin ou de l'urine, et, mettant dans un vase de fer ou de plomb, peignez le verre en suivant scrupuleusement les traits qui sont sur la table. Si vous voulez faire des lettres sur le verre, vous couvrirez les morceaux entièrement de couleur et vous écrirez avec la queue du pinceau.</i></p>

ANTONIO DE PISA

Original:

Assise, Biblioteca do Sacro Convento, Ms. 692
Transcrição do manuscrito por Daniela Gallo e Dany Sandron
Livro: *Antoine de Pise: L'art du vitrail vers 1400* sobre a direção científica de Claudine Lautier e Dany Sandron, 2008

[10] Colori per dipingere el vetro

Ad voler fare colori che tu adoperarai ad volere dipingere sopra el vetro et non dicendum amnibus etc., piglia de quelli paternostri piccolini de vetro giallo, cioè de quelli venentitani finissimi che sonno a mode ambre çale e pistali bene: in polvere reducti e sutilmente macinati, piglia uno scudellino de scalcaglia de ramo che sia necta e pura e duoi scudellini de questa polvere decta di sopra e mescola insieme e macina insieme sotilmente sopra de um pórfido: e questo è el colore negro e abbi sempre a mente a mectargli duo tanta polvere de patamostri, piglia de lo smalto giallo e fa'come tu sai e mectegli um pocho de [...] etc.

Tradução:

Assise, Biblioteca do Sacro Convento, Ms. 692
Traduzido do Italiano por Katia Bienvenu e Claudine Lautier
Livro: *Antoine de Pise: L'art du vitrail vers 1400* sobre a direção científica de Claudine Lautier e Dany Sandron, 2008

[10] Les couleurs pour peindre le verre

Si tu veux faire les couleurs que tu utiliseras pour peindre sur le verre et non dicendum omnibus etc., prends ces très petites patenôtres de verre jaune, c'est-à-dire ces verres vénitiens très fins qui ressemblent à des ambres jaunes et broie-les bien : une fois que tu les as réduites en poudre et moulues soigneusement, prends une petite écuelle de battitures de cuivre bien nettes et pures et deux petites écuelles de cette poudre dont on a parlé ci-dessus ; mélange-les et broie-les ensemble finement sur un porphyre. Celle-ci est la couleur noire. Souviens-toi toujours d'y mettre deux bonnes parts de poudre de patenôtres et une part de battitures de cuivre. Si tu ne peux te procurer lesdites patenôtres, prends du smalto jaune fais comme tu sais et mets un peu de [...] ect.

Tradução:

Cores para pintar o vidro

Para querer fazer cores que tu adotarás para querer pintar sobre o vidro e não dizendo a todos...?... pega daqueles paternostri pequeninos de vidro amarelo, isto é daqueles venezianos finos que são a modo âmbar amarelo e pisa-os bem; e em pó reduzidos e subtilmente moídos, pega uma escudelada de lasca de cobre que seja limpa e pura, e duas escudeladas deste pó, dito acima, e mistura junto e mói junto subtilmente sobre um pórfido, e isto é a cor negra. E tem sempre em mente, meter-lhe dois tantos do pó de paternostri, e uma parte de lasca de cobre, e quando não pudesses ter dos ditos paternostri pega de esmalte amarelo, e faz como tu sabes e mete-lhe um pouco de azul.

KUNCKEL / LE VIEIL

Original:

Tradução:

Baron D'Holbach, *L'Art de la Verrerie* (1752)

XXXVI. (...) OU Prenez des grins de rocaille, des écailles de fer & de l'antimoine. OU Prenez des écailles de cuivre, de l'antimoine & des grains de rocaille ; broyez ces matieres sur une plaque de fer pendent trois jours, & les réduisez en une poudre très-fine, en y mêlant de l'eau claire ; la poudre sera assez menue, lorsqu'elle commencera à prendre un œil jaunâtre, & à devenir assez épaisse pour s'attcher au plan sur lequel vous la broyerez.

Tradução:

Jean Kunckel, *Art de la Verrerie* (1689)
Em P. le Viel, *L'art de la peinture sur verre et vitrerie* (1774)

Chapitre III – Couleur noire

Ou des grains de rocaille, des écailles de fer & de l'antimoine, par parties égales ; Ou des écailles de cuivre, de l'antimoine & des grains de rocaille, par parties égales ;; Ou tris parties de verre de plomb, deux parties d'écailles de cuivre, une partie d'écailles de fer, & mêlez-y un peu de blanc de céruse ; Ou des grains de rocaille & d'écailles de cuivre en quantité égale ; une demi-partie d'écailles de fer : ajoutez-y des cendres de plomb ; lavez les écailles 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 désignées pendant trois jours sur une plaque de fer, en les humectant avec de l'eau claire. Vous jugerez de la perfection de votre couler lorsqu'elle prendra 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 sur le verre, suivant l'art que j'indiquerai, en la couchant plus ou moins épaisse à proportion que vous désirerez qu'elle soit plus ou moins noire.

GEORGES BONTEMPS

Original :

Georges Bontemps, *Guide du verrier. Traité historique et pratique de la fabrication des verres, cristaux vitraux* (1868)

Grisaille. – Nous composons la grisaille ordinaire avec:

*2 parties de terre d'ombre calcinée.
7 – de fondant A.*

Pour composer une grisaille brunâtre couleur terre de Sienne, nous prenons:

*1 partie de sanguine (fer oligiste).
3- de fondant A.*

7.5. Anexo 5: Transcrição das receitas dos fundentes

Receitas de vidro e matérias para a realização das grisalhas segundo as receitas a cima descritas

<p style="text-align: center;">Jehan le Begue</p> <p style="text-align: center;">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 (pág. 216) (no PDF pág.535)</p>	<p>VIII. [271] How glass is made of lead, and it is coloured. <i>Take good and shining lead, and put it into a new jar, and burn it in the fire until it is reduced to powder. Then take it away from the fire to cool. Afterwards take sand and mix with that powder, but so that two parts may be of lead and the third of sand, and put it into an earthen vase. Then do as before directed for making glass, and put that earthen vase into the furnace, and keep stirring it until it is converted into glass. But if you wish to make it appear green, take brass filings, and put as much as you think proper into the lead glass; and then, if you wish to make any vase, do so with the iron tube. Afterwards take out this vase with the glass, and let it cool. (...=</i></p> <p>Tradução livre: VIII. [271] Como é feito o vidro com chumbo, e é colorido. Pegue num brilhante e bom pedaço de chumbo, coloque-o num vaso novo, e queime-o no fogo ate ser reduzido a pó. Depois tire-o do fogo para arrefecer. De seguida pegue em areia e misture com esse pó, de modo a que duas partes sejam de chumbo e uma terceira de areia, e coloque-os num vaso de barro. Coloque esse vaso no forno e continue a mexer ate que seja convertido em vidro. Mas se desejar fazer aparecer verde, pegue em limalha de bronze e ponha quantas achar adequadas para o vidro de chumbo, e depois, se desejar fazer qualquer vaso fazer com um tubo de ferro. Depois tire o vaso com o vidro e deixe arrefecer. (...)</p>
<p style="text-align: center;">Tratado de Bolonha</p> <p>Na tradução de Mrs. Mary P. Merrifield "Medieval and Renaissance Treatises on the arts of Painting" (1848) Vol. 2 (pág. 528) (no PDF, pág.217)</p>	<p>272. To make yellow glass for paternosters or beads. – <i>Take of lead 1 lb., of tin 2 lbs., melt and calcine them, and make glass for paternosters.</i></p> <p>273. To make giallolino for painting. – <i>Take 2 lbs. of this calcined lead and tin, that is 2 lbs. of this glass for paternosters, 2 ½ lbs. of minium, and ½ lb. of sand from the Va d' Arno pouded very fine; put it into a furnace and let it fine itself, and the colour will be perfect.</i></p> <p>Tradução livre: 272. Para fazer vidro amarelo para "paternosters" ou grânulos – Pegue em 1 lb de chumbo, 2 lbs de estanho, derreta-os e calcine-os, pra fazer o vidro para "paternosters". 273. Para fazer "giallolino" para pintar. – Pegue em 2 lbs. do chumbo e estanho calcinado, ou seja 2 lbs. desse vidro de "paternosters", 2 ½ lbs de minium (óxido de chumbo) e ½ lb de areia de Va d' Arno muito bem moída; coloque isto num forno e deixe-o purificar ele mesmo, e a cor será perfeita.</p>
<p style="text-align: center;">André Fébilien</p> <p style="text-align: center;">Des Principes de L'architecture, de La Sculpture, de La Peinture, et des autres arts qui en dépendent (1676 ?)</p> <p>Livro 1 – De L'Architecture (pág.257) (no PDF, pág. 284)</p>	<p>Chapitre XXI- De la Vitrierie <i>Pour faire la Rocaille jaune, il faut prendre trois onces de Mine de plomb, & une once de Sable, que l'on calcine comme il a este dit : Et pour faire la Rocaille verte, il ne faut qu'une once de Mine de plomb, & trois onces de Sable.</i></p> <p>Tradução livre: Para fazer Rocaille amarelo, é preciso três onças de mina de chumbo e uma onça de areia, que são calcinados como é dito. E para fazer o Rocaille verde, uma onça de mina de chumbo e três onças de areia.</p>

<p>P. le Vieil L'art de la peinture sur verre et vitrerie (1774)</p> <p>(pág.106) (no PDF, pág. 121)</p>	<p>Prenez une livre de sable très-blanc & très-fin, avec trois livres de mine de plomb ; pilez le tout ensemble au mortier ; mettez le tout dans un bon & fort creuset bien luté ; &, le lut étant fec, mettez-le dans un fourneau de Verrier, ou dans un fourneau à vent, dont le feu soit violent, pour réduire cette matière en verre, & votre rocaille fera faite.</p> <hr/> <p>Tradução livre: Pegue numa libra de areia muito branca e fina, três libras minas de chumbo; amasse tudo junto num almofariz; colocar tudo em um bom e forte cadinho bem preso; & de seguida colocá-lo num forno de vidreiro, ou num forno a vento, cujo fogo é violento, para reduzir o material a vidro, e a sua descendência será feita.</p>
<p>Georges Bontemps Guide du verrier. Traité historique et pratique de la fabrication des verres, cristaux vitraux (1868)</p> <p>(pág.723) (no PDF, pág. 740)</p>	<p><i>Fondant A. Minium25</i> <i>Silice (sable blanc).....10</i> <i>Mélangez, fondez dans un creuset de 1 à 2 kilogrammes dans le petit four que nous avons décrit page 717. Tirez à l'eau et broyez pour vou sen servir suivant les usages que nous indiquerous. Le lirage à l'eau a pour but de faciliter le broyage.</i></p> <hr/> <p>Tradução livre: Fundente A. Minium.....25 Silicio (areia branca)....10 Misturar, e fundir num cadinho de 1 a 2 quilos no pequeno forno descrito na página 717. Leva á água e moa, para depois utilizar. A água facilita a moagem.</p>

7.6. Anexo 6: Tabela com receitas das grisalhas a reproduzir com a identificação das matérias-primas e as quantidades de cada em percentagem.

Tratado	Receita	Identificação/interpretação das matérias	Quantidades (peso %)	
Eraclius (séc.X)	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> [16]	- Safira: óxido de alumínio (Al ₂ O ₃) - Limalhas de ferro queimadas - Vidro de chumbo, receita no próprio tratado tem a receita (anexo 5)	Três componentes: 49% Limalhas de ferro 49% Vidro de chumbo 2% Alumina (Sigma – Aldrich Cas: 1344-28-1)	
Theophilus (séc. XII)	Chapter 19. The pigment with which glass as painted <i>Take copper that has been beaten thin and burn it in a small iron pan, until it has all fallen to a powder. Then take pieces of green glass and Byzantine blue glass and grind them separately between two porphyry stones. Mix these three together in such a way that there is one third of [copper] powder, one third of green, and one third of blue. Then grind them on the same stone very carefully with wine or urine, put them in an iron or lead pot and with the greatest care paint the glass following the lines on the board. If you want to make letters on the glass, completely cover the appropriate parts with this pigment and write the letters with the point of the handle of the brush.</i> [14]	- Cobre queimado - Vidro verde (Recita de vidro de chumbo do Eraclius com cobre (8% de CuO) (anexo 5) - Vidro azul Bizantino: no original em Latim diz <i>safir</i> que numa tradução mais direta é Oxido de Alumínio (Al ₂ O ₃)	Três componentes: 33,33% Cobre queimado 33,33% Vidro verde 33,33% Alumina (Sigma – Aldrich Cas: 1344-28-1)	
Antonio de Pisa (séc. XIV-XV)	[10] Les couleurs pour peindre le verre <i>Si tu veux faire les couleurs que tu utiliseras pour peindre sur le verre et non dicendum omnibus etc., prends ces très petites patenôtres de verre jaune, c'est-à-dire ces verres vénitiens très fins qui ressemblent à des ambres jaunes et broie-les bien : une fois que tu les as réduites en poudre et moulues soigneusement, prends une petite écuelle de battitures de cuivre bien nettes et pures et deux petites écuelles de cette poudre dont on a parlé ci-dessus ; mélange-les et broie-les ensemble finement sur un porphyre. Celle-ci est la couleur noire. Souviens-toi toujours d'y mettre deux bonnes parts de poudre de pantenôtres et une part de battitures de cuivre. Si tu ne peux te procurer lesdites pantenôtres, prends du smalto jaune fais comme tu sais e t mets un peu de [...] ect.</i> [9]	- Vidro amarelo de parenôtres: um vidro com uma composição semelhante ao vidro de chumbo e ao rocaille [32] (anexo 5) - Refugos de cobre: cobre queimado	Dois componentes: 66,66% Vidro de chumbo 33,33% Cobre queimado	
J. Kunckel (séc.XVII) transcrito no P. Le Vieil (séc. XVIII)	2	<i>Ou des grains de rocaille, des écailles de fer & de l'antimoine, par parties égales.</i> [22]	- Rocaïlle: vidro de chumbo, receita no próprio tratado (anexo 5) - Limalhas de ferro queimadas - Antimónio (usariam o metálico, contudo foi usado oxido de antimónio)	Três componentes: 33,33% Rocaïlle 33,33% Limalhas de ferro 33,33% Antimónio (Alfa Aesar Cas: 1309-64-4)
	3	<i>Ou des écailles de cuivre, de l'antimoine & des grains de rocaille, par parties égales.</i> [22]	- Rocaïlle: vidro de chumbo, receita no próprio tratado (anexo 5) - Limalhas de cobre queimadas - Antimónio (usariam o metálico, contudo foi usado oxido de antimónio)	Três componentes: 33,33% Rocaïlle 33,33% Limalhas de cobre 33,33% Antimónio (Alfa Aesar Cas: 1309-64-4)
	8	<i>Ou tris parties de verre de plomb, deux parties d'écailles de cuivre, une partie d'écailles de fer, & mêlez-y un peu de blanc de céruse.</i> [22]	- Rocaïlle: vidro de chumbo, receita no próprio tratado (anexo 5) - Limalhas de cobre queimadas - Limalhas de ferro queimadas - Branco de chumbo	Quatro componentes: 46,5% Rocaïlle 31% Cobre queimado 15,5% Ferro queimado 7,75% Branco de chumbo (Diogo Sanchas 2012)
	9	<i>Ou des grains de rocaille & d'écailles de cuivre en quantité égale ; une demi-partie d'écailles de fer : ajoutez-y des cendres de plomb.</i> [22]	- Rocaïlle: vidro de chumbo, receita no próprio tratado (anexo 5) - Limalhas de cobre queimadas - Limalhas de ferro queimadas - Cinzas de chumbo (PbO)	Quatro componentes: 33,25% Rocaïlle 33,25% Cobre 16,75% Ferro 16,75% PbO (Alfa Aesar Cas: 1317-36-8)
Georges Bontemps (séc. XIX)	1	Grisaille. – Nous composons la grisaille ordinaire avec: 2 parties de terre d'ombre calcinée. 7- de fondant A [31]	- Umbra calcinada - Fundente A, vidro de chumbo, receita no próprio tratado (anexo 5)	Dois componentes: 77,78% Fundente A 22,22% Umbra (Winsor & Newton)
	2	Pour composer une grisaille brunâtre colour terre de Sienne, nous prenons: 1 partie de sanguine (fer oligiste). 3- de fondant A [31]	- Hematite - Fundente A, receita no próprio tratado (anexo 5)	Dois componentes: 66,66% Fundente A 33,33% Hematite (Riedel-de-Haën Cas: 1309-37-1)

7.7. Anexo 7: Caracterização das matérias-primas

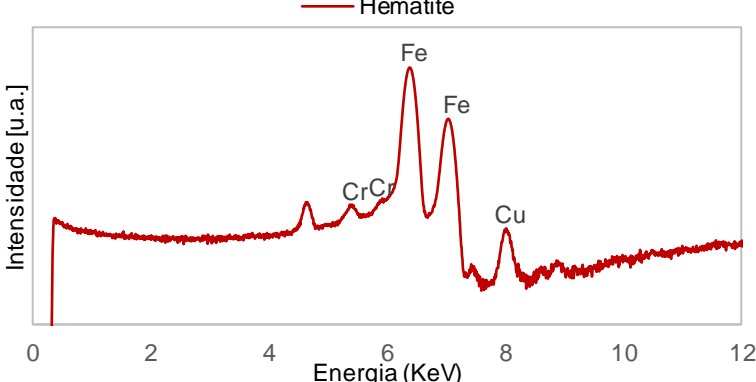
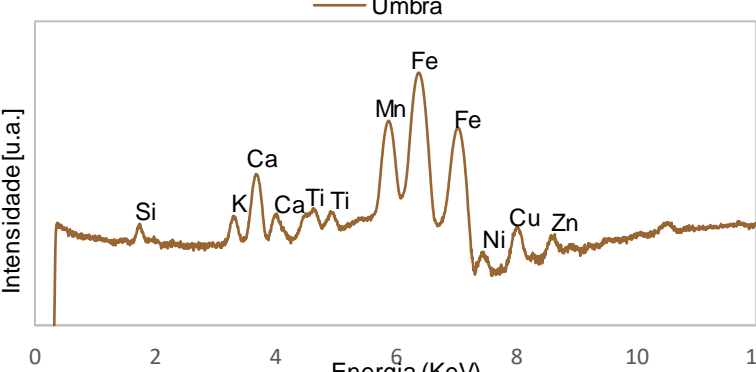
As matérias-primas usadas para a produção das grisalhas foram, também, caracterizadas individualmente. Aos diversos vidros foram feitas análises qualitativas e quantitativas de μ -PIXE e aos metais e terras usadas realizaram-se análises de identificação elementar por μ -EDXRF e de identificação cristalográfica por DRX.

Composições dos vidros por μ -PIXE, usados como fundentes usados na produção das grisalhas.

	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃	CuO	Sb ₂ O ₅	PbO
Vidro de Chumbo Eraclius	-	30,38	-	0,02	-	0,14	69,46
Rocaille Le Viel	-	49,86	-	0,04	-	-	74,19
Fundente A Bontemps	0,28	28,93	-	0,02	-	0,03	70,74
Vidro Verde	0,30	26,55	0,02	0,02	8,48	-	64,63

Percebe-se com esta análise que apesar de quando da pesagem se terem pesado quantidades diferentes de chumbo, entre os vidros, a quantidade deste elemento não apresenta diferenças significativas entre eles, confirmando-se também, a grande percentagem de chumbo que estes vidros tem na sua composição.

Caracterização elementar por μ -EDXRF	Fases cristalográficas (DRX)
<p>— Limalha de aço — Limalha de aço queimada</p>	<p>Hematite Fe₂O₃ Magnetite Fe₃O₄</p>
<p>— Folha de cobre — Folha de cobre queimada</p>	<p>Cuprite Cu₂O Tenorite CuO</p>

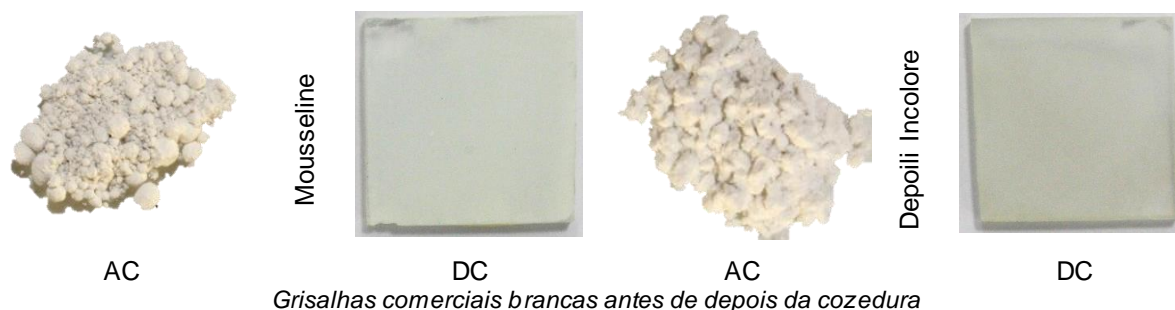
	<p>Hematite Fe₂O₃</p>
	<p>n.d.</p>

Com a caracterização apresentada anteriormente, das matérias-primas usadas como colorantes, foi possível concluir que, no caso do aço que teve de passar por um processo de queima, a sua composição foi ligeiramente alterada pois existiu uma contaminação, por parte do cadinho usado para colocar os metais no forno, esta é visível pela presença de elementos como: Si; K; Ti. No caso das terras como a hematite identificou-se o crómio e o cobre como presente apesar de se ter usado um composto PA, a razão para isto pode-se justificar com uma contaminação pela colher de recolha mal limpa.

Apesar destas contaminações através da difração foram identificados, apenas, os compostos que correspondem aos identificados nas gralhas antes da cozedura.

7.8. Anexo 8: Caracterização das grisalhas brancas *Debitus*

Como referido no corpo do texto foram também escolhidas, para caraterização, duas grisalhas brancas da marca comercial *Debitus*. Esta caraterização foi realizada da mesma forma que a caraterização das restantes grisalhas, com os mesmos parâmetros e condições de análise.



Caracterização química e cristalográfica das grisalhas brancas da marca *Debitus* antes (AC) e depois (DC) da cozedura

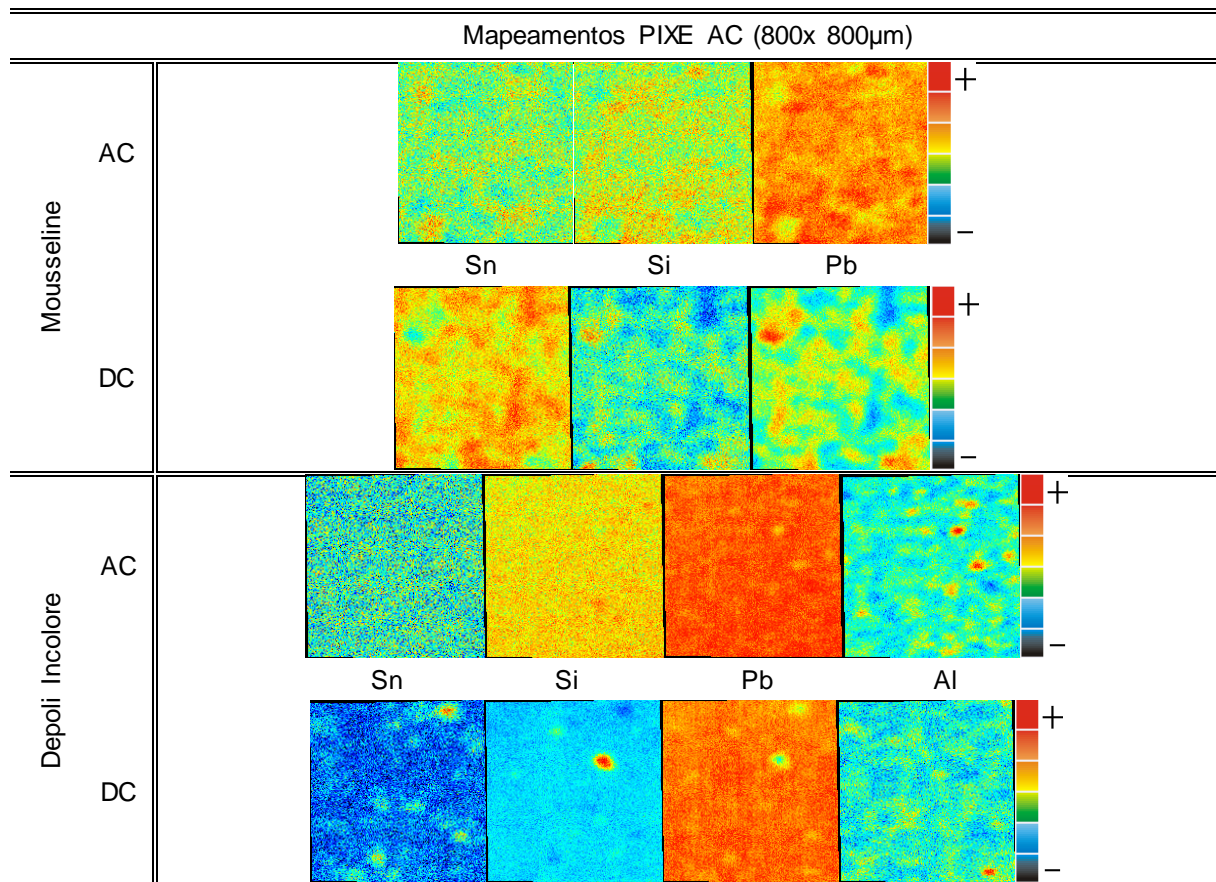
	Composição conhecida [6]		Composição PIXE % (m/m)					Fases cristalográficas
			SiO ₂	PbO	SnO ₂	Al ₂ O ₃	Imp.	
Mousseline	33,33% de SnO ₂ 66,66% de 5SiO ₂ 4PbO	AC	11,76	43,53	44,61	-	0,1	Cassiterite SnO ₂
		DC	5,84	22,45	71,54	-	0,16	Cassiterite SnO ₂
Depoiti Incolore	100% de 5SiO ₂ 4PbO	AC	19,53	58,19	6,14	16,07	0,08	Cassiterite SnO ₂
		DC	22,29	59,90	7,79	9,33	0,67	Cassiterite SnO ₂

Com as composições a cima apresentadas percebe-se que existe uma diferença significativa na composição teórica das grisalhas, referida por Hervé *Debitus*, onde principalmente na grisalha denominada *Depoiti Incolore*, se percebe uma alteração composicional onde através das análises de PIXE se identificou a presença de estanho e alumínio, para além do silício e chumbo esperado.

Relativamente às diferenças do antes e após cozedura percebe-se no caso da *Mousseline* uma perda significativa de chumbo e por consequência um aumento de estanho, isto estará derivado da fusão/penetração do chumbo no vidro de suporte, deixando o estanho mais a superfície. No caso da *Depoiti Incolore* percebe-se que a maior perda acontece no alumínio, sendo que neste caso talvez seja este que se encontra em maior penetração no vidro do suporte, substituindo o chumbo.


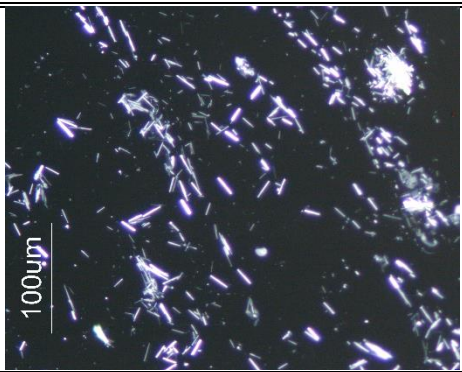

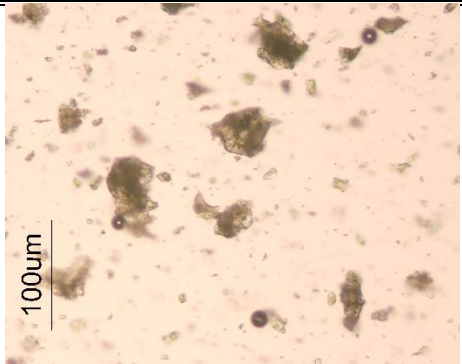
No caso das fases cristalográficas são identificadas tanto no antes como no após cozedura a cassiterite, ligada ao estanho.

Morfologia do pó das grisalhas brancas da marca Debitus, obtida pela realização de mapeamentos por técnica de PIXE, antes (AC) e depois (DC) da cozedura.



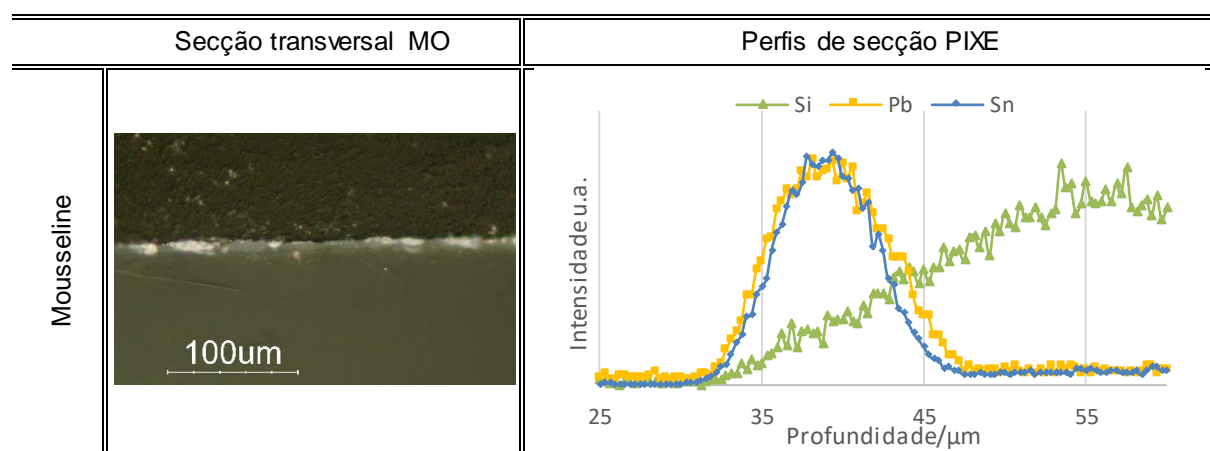
Através dos mapeamentos de PIXE percebe-se principalmente no caso da grisalha *Mousseline* o aumento do estanho e diminuição do chumbo, falada anteriormente, isto percebe-se pela mudança de cor e intensidades dos mapeamentos de antes para após cozedura. No caso da grisalha *Depoli Incolore* as mudanças não são tao visíveis.

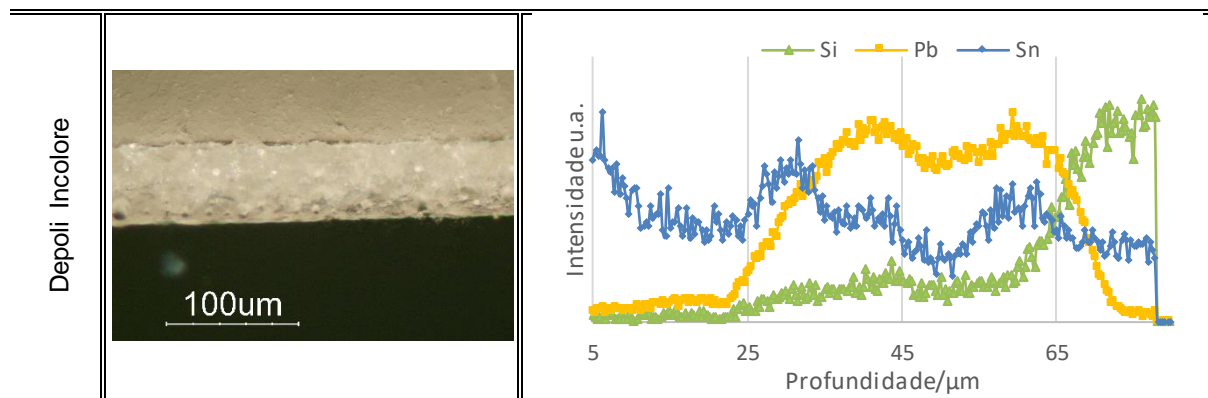
Imagens obtidas por microscopia ótica, dos pós das gralhas brancas da marca Debitus em dispersão antes e depois da cozedura.

Dispersões		
	Antes da cozedura	Depois da cozedura
Mousseline		
Depoli Incolore		

No caso das dispersões observa-se essencialmente o aumento de tamanho geral das partículas sendo que no caso da *Depoli Incolore* estas parecem sofrer uma ligeira mudança de cor, após cozedura, mas esta pode ser causada pela agregação das partículas, diminuindo a refração da luz.

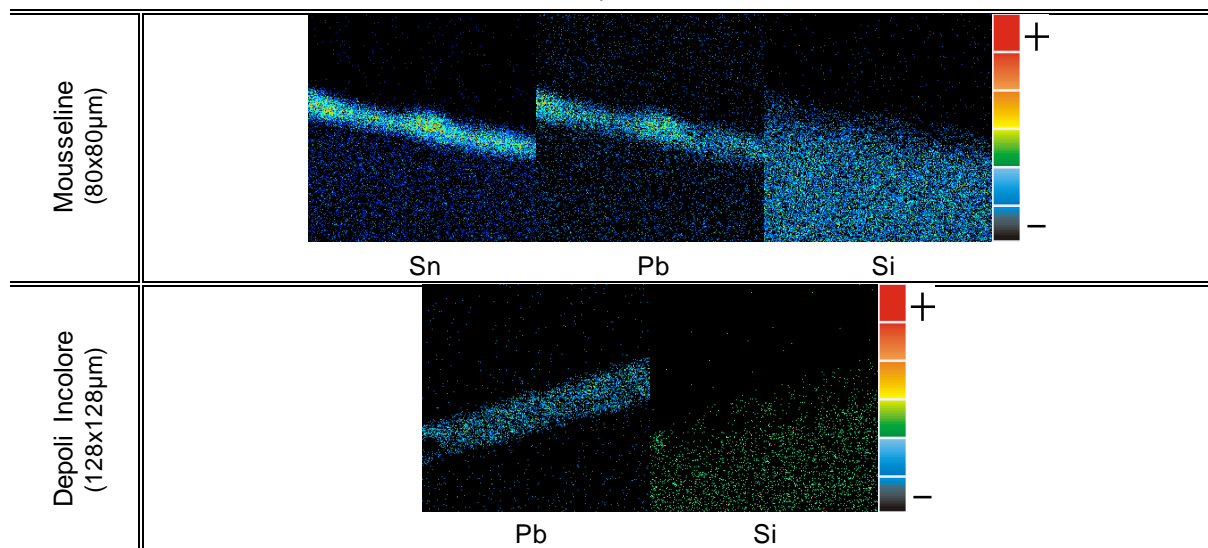
Caracterização morfológica das gralhas brancas da marca Debitus pintadas e analisadas em secção transversal.





Caracterização morfológica por PIXE das gralhas brancas da marca Debitus pintadas e analisadas em secção transversal.

Mapeamentos PIXE



Nas análises das gralhas pintadas e em secção transversal consegue-se perceber a separação da gralha do vidro base, contudo esta é mais visível em microscopia na Depoli Incolore, na Mousseline é possível perceber uma maior acumulação de estanho à superfície. Relativamente à penetração no vidro base, consegue-se perceber que estas penetram no vidro, contudo sem perceber até que ponto.

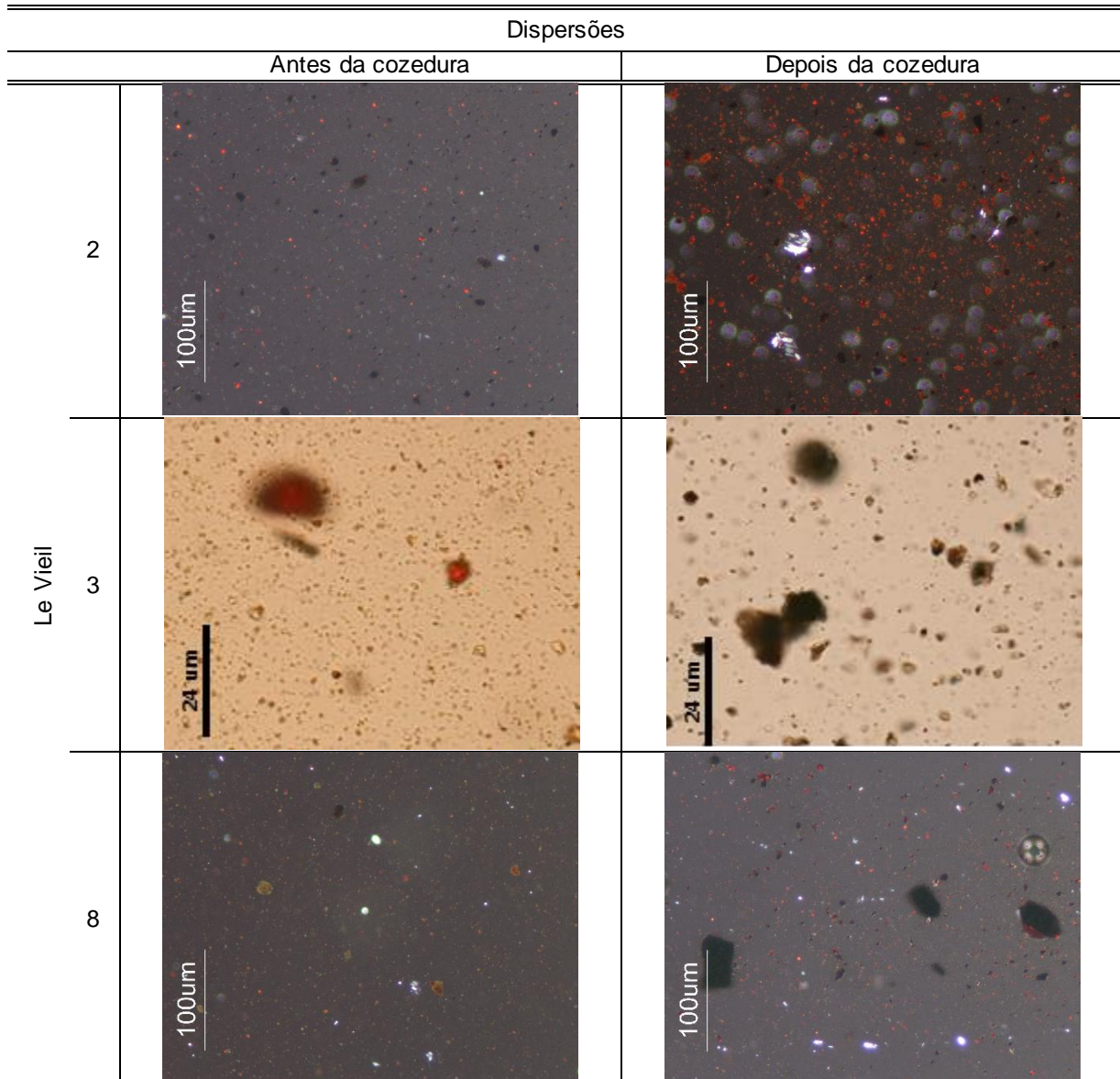
7.9. Anexo 9: Condições de análise


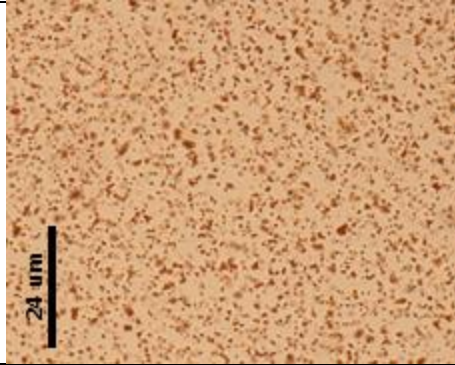
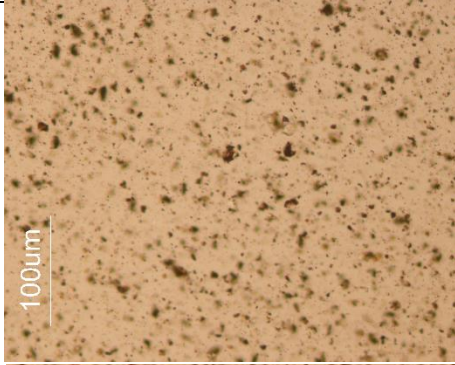
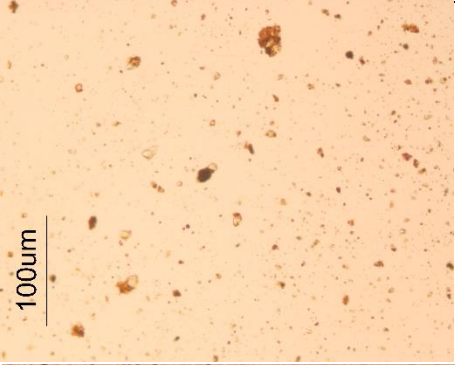

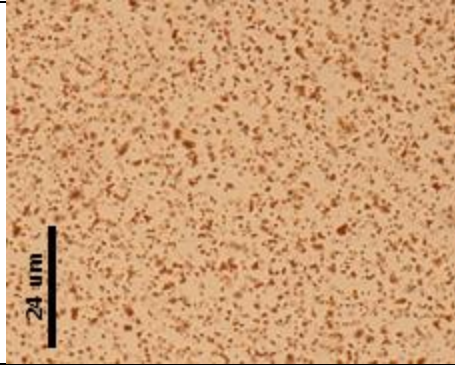
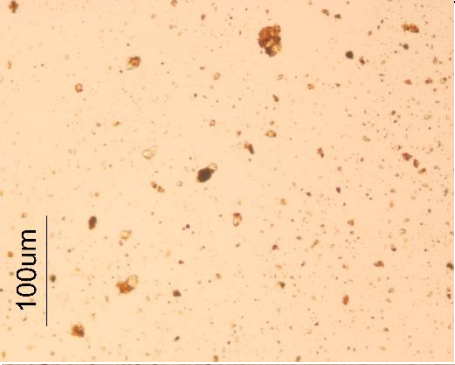
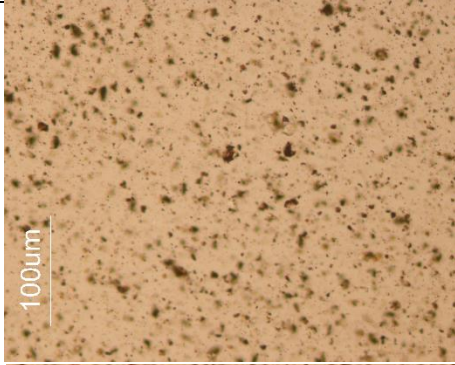
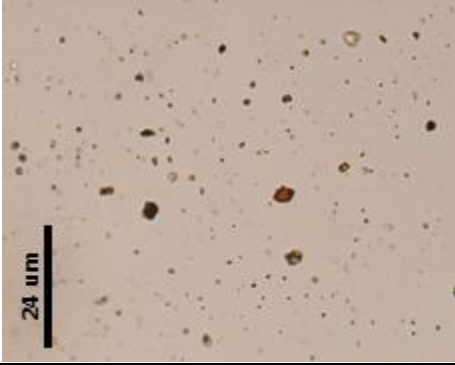
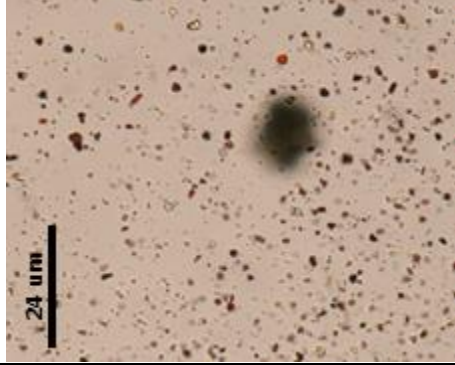
MO

Microscópio ótico da marca Zeiss, modelo Axioplan 2, equipado com uma camera digital Nikon DXM1200F, com o software de aquisição de imagem Nikon ACT-1.

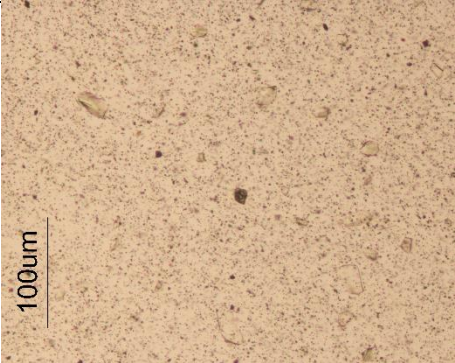
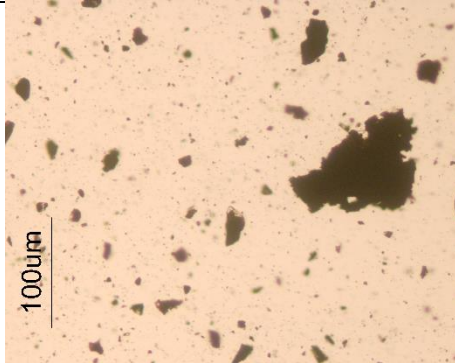
As amostras dos pós em dispersão foram preparadas numa resina Cargille Meltmount™ com índice de refração de 1,662 e número de Abbe de 26, entre duas lâminas de vidro.

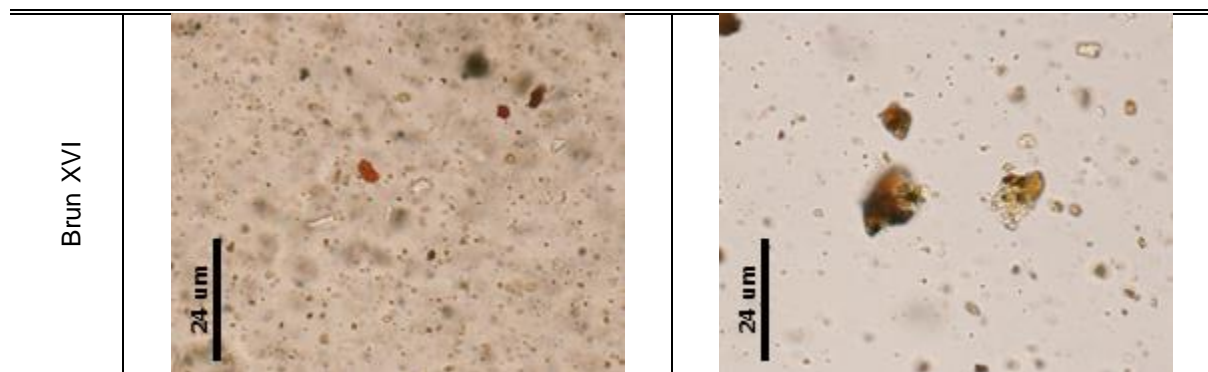
As amostras em secção transversal foram preparadas em bolachas de resina epoxídica, Araldite 2020 da marca Huntsman™.



Bontemps	Hematite		
			
	Umbrá		
			
	☉		

Dispersões

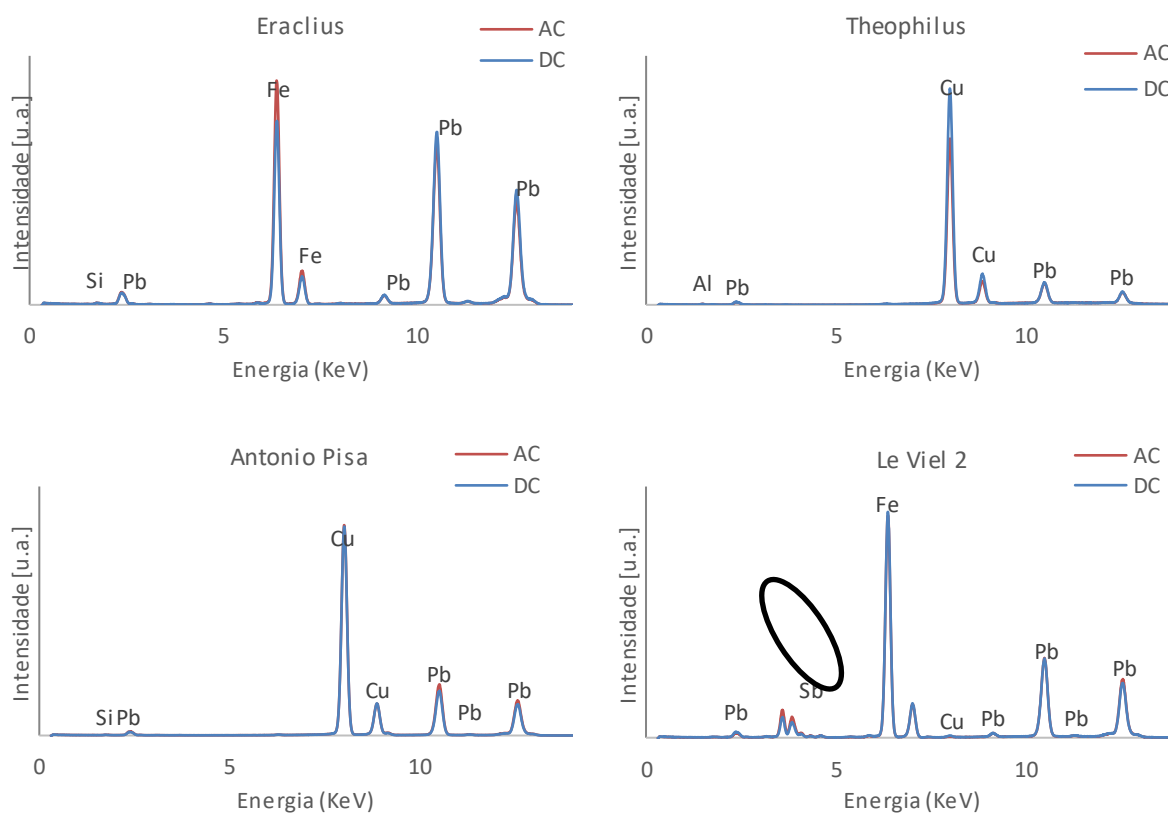
	Antes da cozedura	Depois da cozedura
Noir Ordinaire		

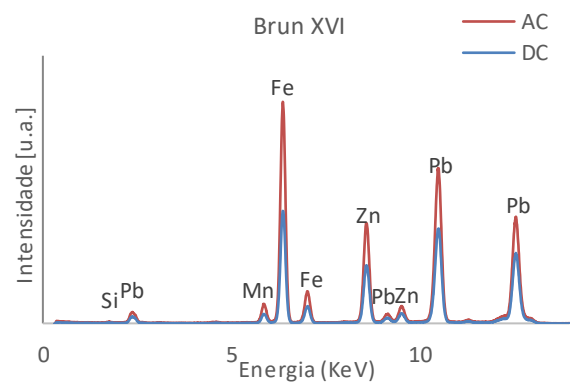
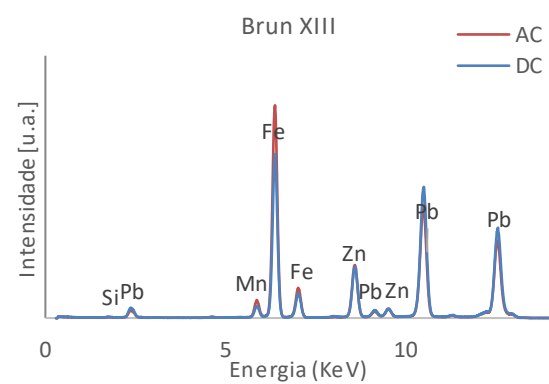
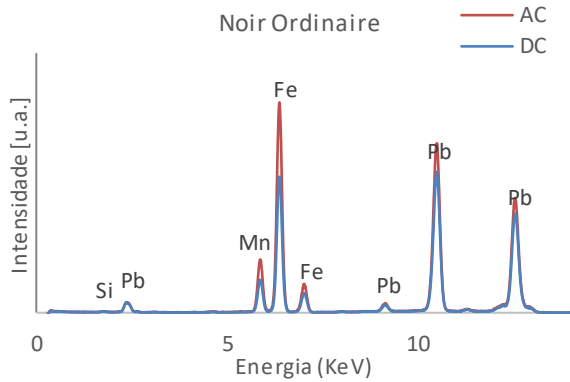
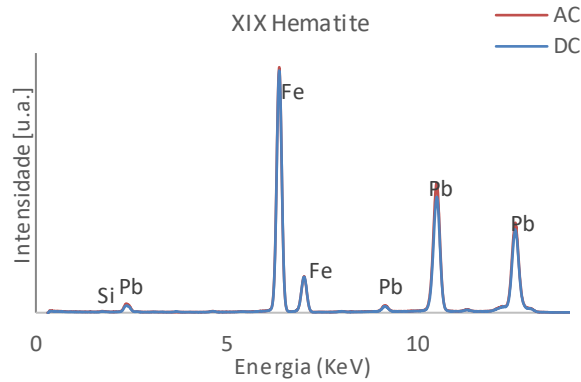
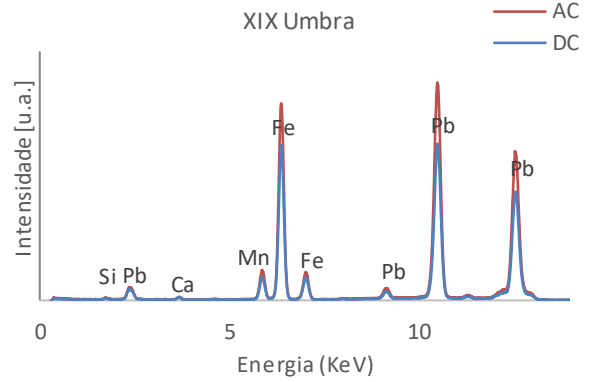
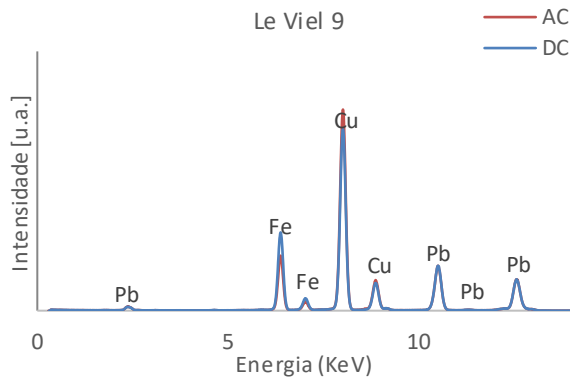
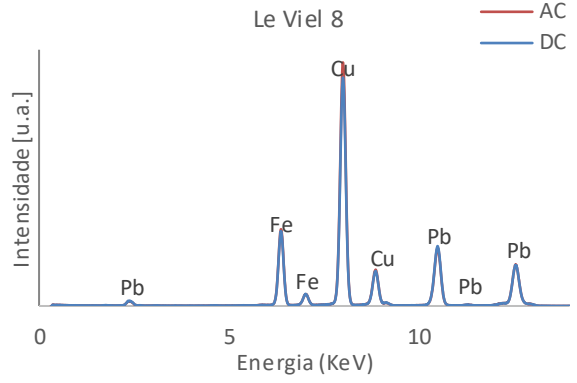
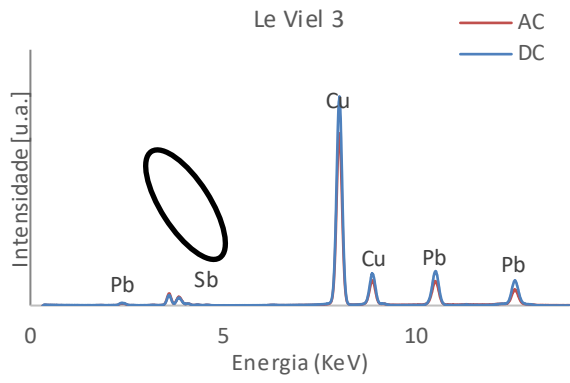


µ-EDXR

Dados obtidos pelo espectrómetro ArtTAX, Bruker, com fonte de raio x de molibdénio, diâmetro de 70 µm e um detetor semiconductor de Si(Li), com uma cabeça de medição fixa a uma base motorizada permitindo o posicionamento em XYZ. Refrigerado por efeito Peltier.

Os espectros foram adquiridos com uma tensão de excitação de 40 kV, 600 µA de intensidade de feixe de excitação, tempo de aquisição de 120s e para as amostras de vidro e grislha em atmosfera de hélio e no caso das amostras dos metais, ferro e cobre, em atmosfera de ar.





μ-PIXE

Por esta técnica foram analisadas amostras dos pós das grisalhas, que foram preparados em pastilha e colocados em fita de carbono e analisados em feixe externo. Foram ainda analisadas amostras pintadas e preparadas em secção transversal em resina epoxídica (Araldite 2020), em feixe interno.

Os mapas de distribuição foram obtidos com uma microsonda nuclear, com um feixe de prótons de 2 MeV produzido por um acelerador de Van de Graaff de 2.5 MV, as medidas de PIXE foram realizadas em condições de feixe externo utilizando a microsonda nuclear de varrimento instalada no IST/CTN. Com varrimento da superfície de 800x800 μm², detetor de raios x Bruker SDD com 30 mm² de área ativa e janela de Be com 8 μm de espessura.

Para a realização da análise quantitativa recorreu-se ao programa WinGupix, usando como referência o padrão CMOG (Corning Museum of Glass) C, com composições conhecidas [42].

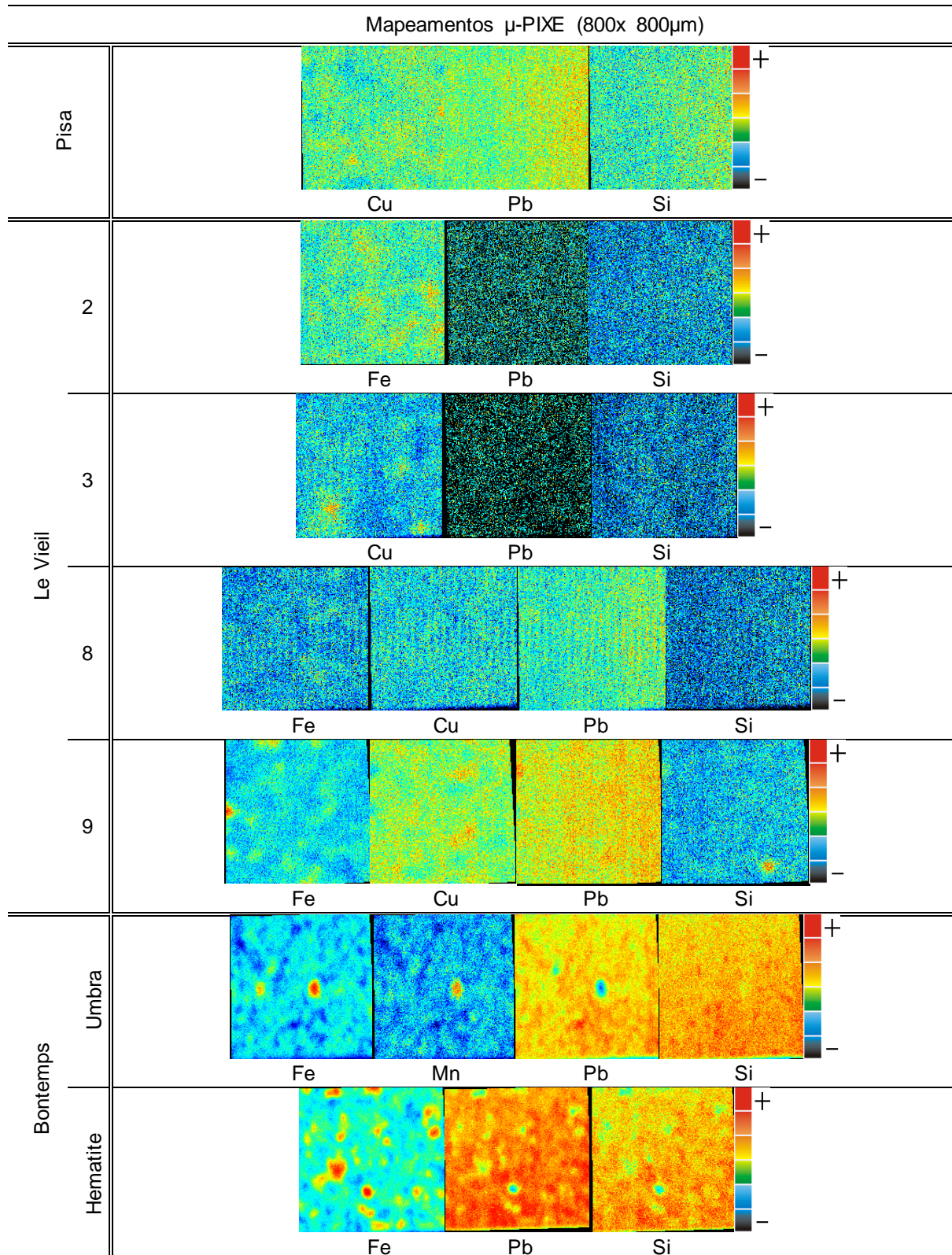
Composições em percentagem das grisalhas comerciais da marca Debitus.

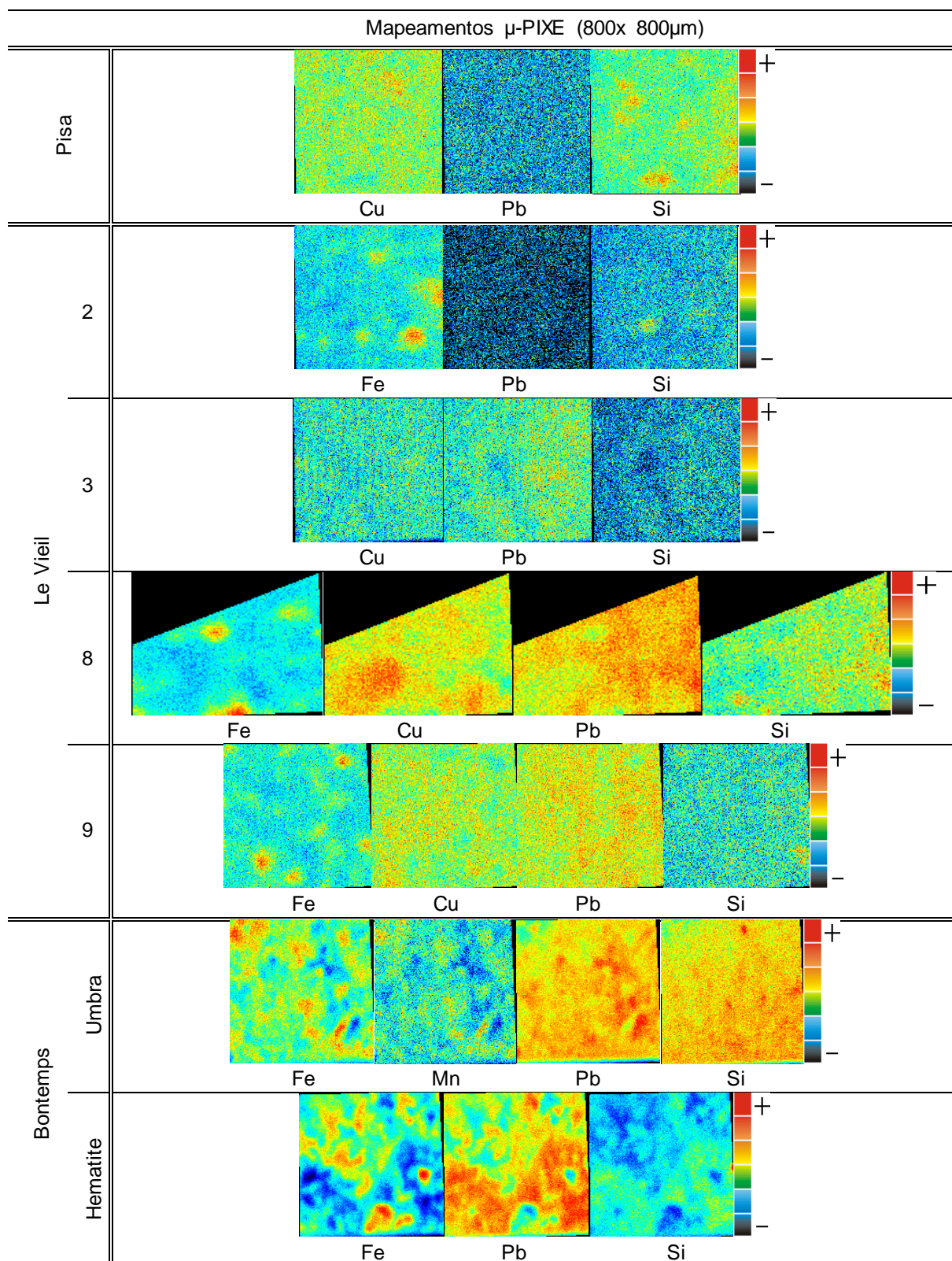
		Al ₂ O ₃	SiO ₂	Cl	K ₂ O	CaO	TiO ₂	V ₂ O ₅	MnO	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CuO	ZnO	SnO ₂	Sb ₂ O ₅	BaO	PbO
Noir	AC	0,92	18,31	0,20	0,20	0,06	0,10	-	6,26	0,05	21,48	0,05	0,02	-	-	-	52,36
	DC	0,73	21,97	0,30	0,19	0,10	0,07	-	5,18	0,05	18,71	0,04	0,02	-	-	-	52,63
Brun XIII	AC	0,35	15,41	-	0,11	0,03	0,09	0,05	2,35	-	26,72	0,04	4,63	-	-	-	50,22
	DC	0,27	18,71	-	0,10	0,13	0,09	0,05	1,81	-	22,21	0,04	4,26	-	-	-	52,34
Brun XVI	AC	0,41	17,73	0,19	0,10	0,04	0,16	-	2,28	0,04	22,74	0,03	6,54	-	-	-	49,76
	DC	0,38	20,61	0,28	0,10	0,07	0,12	-	1,90	0,04	20,13	0,03	6,32	-	-	-	50,04
Mousseline	AC	0,08	11,76	-	-	-	-	-	-	-	0,02	-	-	44,61	-	-	43,53
	DC	0,10	5,84	-	-	-	-	-	-	-	0,06	-	-	71,54	-	-	22,45
Depoil Inclinare	AC	16,07	19,53	-	-	-	-	-	-	0,02	0,06	-	-	6,14	-	-	58,19
	DC	9,33	22,29	-	0,15	0,27	-	-	-	0,04	0,21	-	-	7,79	-	-	59,90

Composições em percentagem das grisalhas produzidas

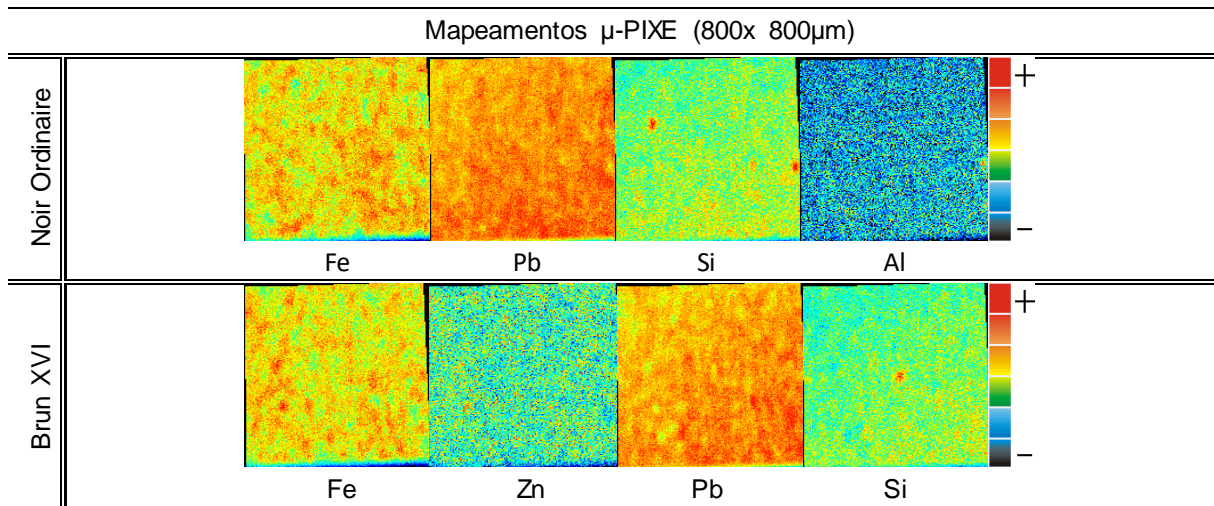
		MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₃	Cl	K ₂ O	CaO	TiO ₂	V ₂ O ₅	MnO	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CoO	NiO	CuO	ZnO	SnO ₂	Sb ₂ O ₅	BaO	PbO		
Eracius	AC	-	4,44	25,95	-	-	-	-	0,01	-	0,21	0,16	32,28	-	0,08	0,16	-	-	-	-	-	36,71	
	DC	-	4,15	23,82	-	-	0,13	0,12	0,01	-	0,26	0,10	40,19	0,13	0,04	0,09	-	0,10	-	-	-	30,85	
Theophilus	AC	-	42,26	8,19	-	-	0,02	0,02	-	-	-	-	0,01	-	-	31,38	-	-	-	-	-	18,13	
	DC	-	42,67	9,08	-	-	0,15	0,18	-	-	-	-	0,05	-	-	30,96	-	-	-	-	-	16,91	
Pisa	AC	-	-	19,91	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	35,03	-	-	-	-	-	45,07	
	DC	-	-	24,61	-	-	0,06	0,39	-	-	-	-	0,02	-	-	33,32	-	-	-	-	-	41,60	
Le Vieil	2	AC	-	-	8,35	-	-	-	-	0,23	-	0,23	0,08	37,68	-	0,04	0,10	-	-	20,18	-	33,11	
		DC	-	-	11,20	-	-	-	-	0,15	-	0,27	0,10	41,52	-	0,04	0,21	-	-	14,90	-	31,61	
	3	AC	-	-	9,86	-	-	-	-	0,18	-	-	<0,01	-	-	<0,02	42,24	-	-	20,56	-	27,13	
		DC	-	-	10,57	-	-	-	-	-	-	-	<0,01	<0,01	-	-	42,29	-	-	16,45	-	30,66	
	8	AC	-	-	9,01	-	-	-	-	-	-	0,09	<0,01	13,96	-	-	34,21	-	-	-	-	-	42,71
		DC	-	-	9,53	-	-	-	0,10	-	-	0,09	0,03	14,47	-	-	35,66	-	-	-	-	-	40,11
9	AC	-	-	6,55	-	0,18	-	0,02	-	-	0,09	0,03	14,55	-	-	35,55	-	-	-	-	-	43,03	
	DC	-	-	7,57	-	-	-	0,12	-	-	0,11	0,04	16,39	-	<0,01	34,82	-	-	-	-	-	40,94	
XIX Hematite	AC	-	0,17	20,93	-	0,16	0,01	0,02	0,03	-	0,02	0,05	29,51	-	-	0,07	0,01	-	-	-	-	49,02	
	DC	-	0,03	21,43	-	0,21	0,25	0,48	0,02	-	0,03	0,06	30,62	-	-	0,06	-	-	-	-	-	46,82	
XIX Umbra	AC	1,09	2,25	29,00	0,80	0,19	0,37	1,69	0,08	0,06	2,27	-	12,96	-	-	0,02	-	-	-	0,04	-	49,19	
	DC	1,17	2,25	29,18	0,78	0,22	0,62	1,88	0,08	0,06	2,58	-	15,20	-	-	0,04	-	-	-	0,03	-	45,91	

Mapeamentos de μ -PIXE das grisalhas produzidas antes da cozedura

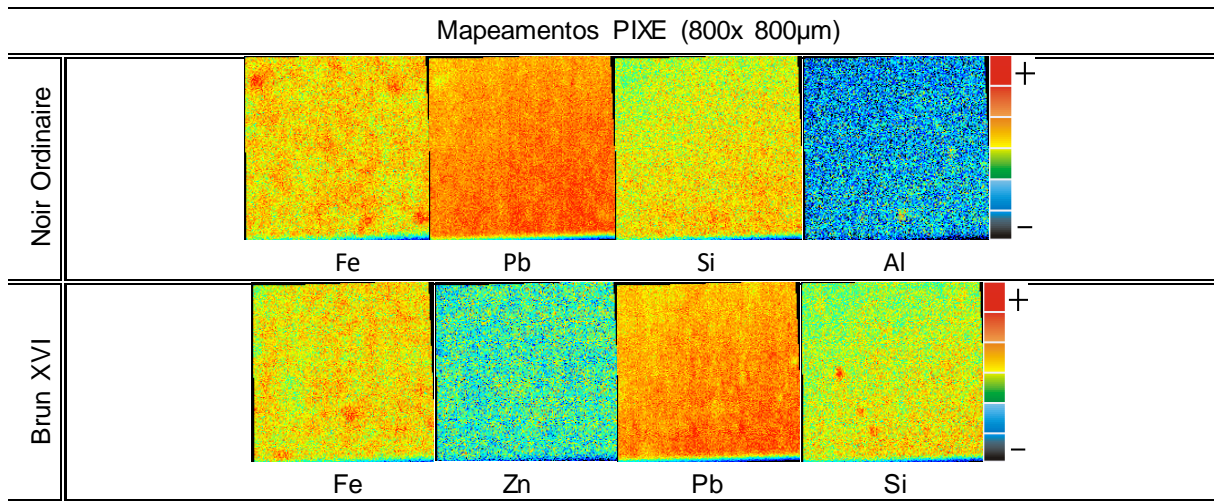




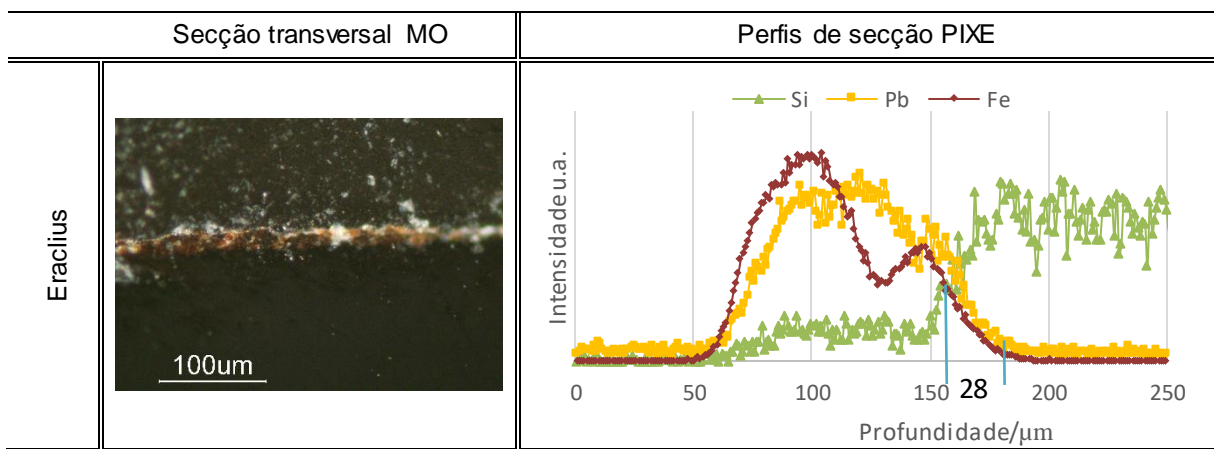
Mapeamentos de μ -PIXE das gralhas comerciais antes da cozedura

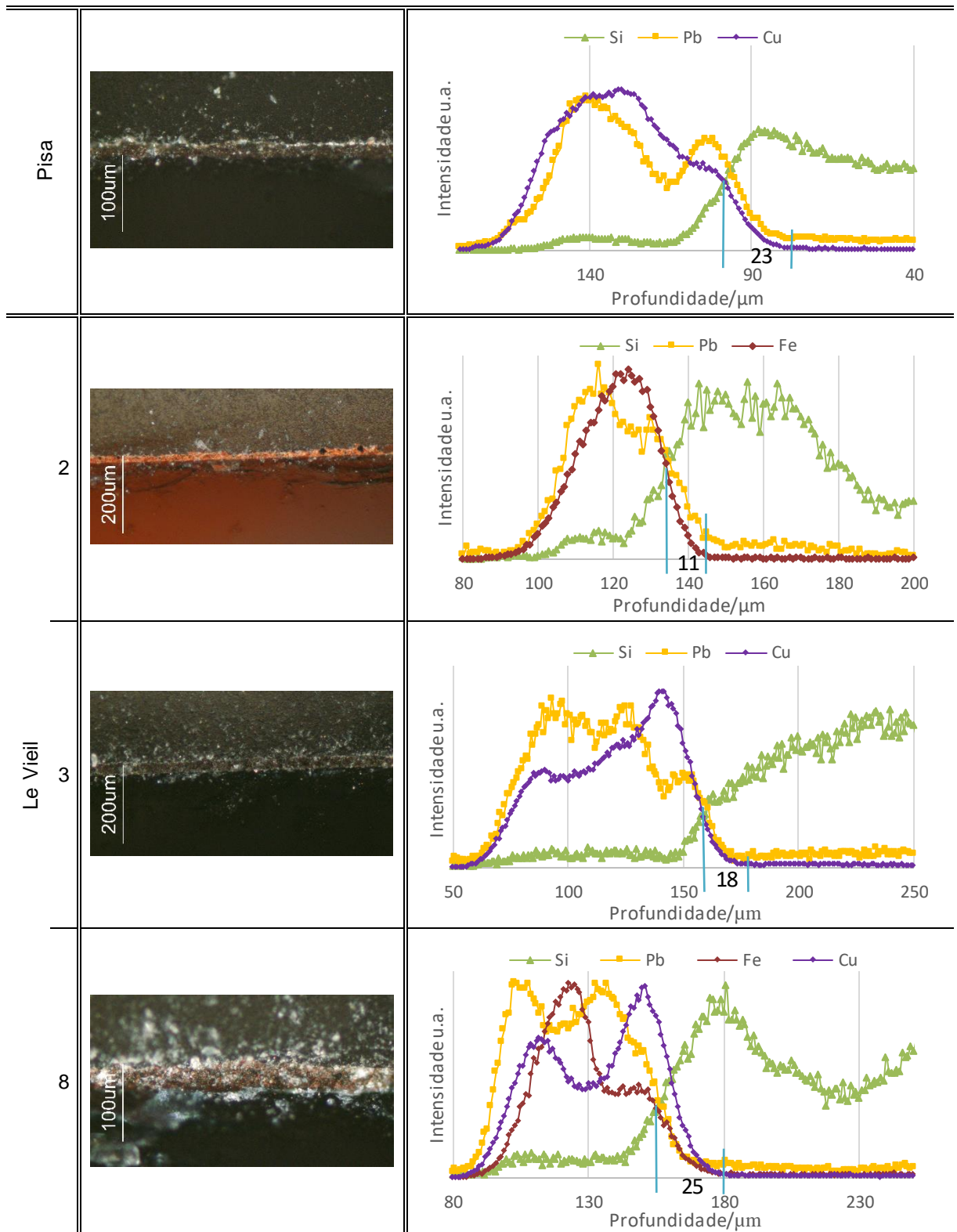


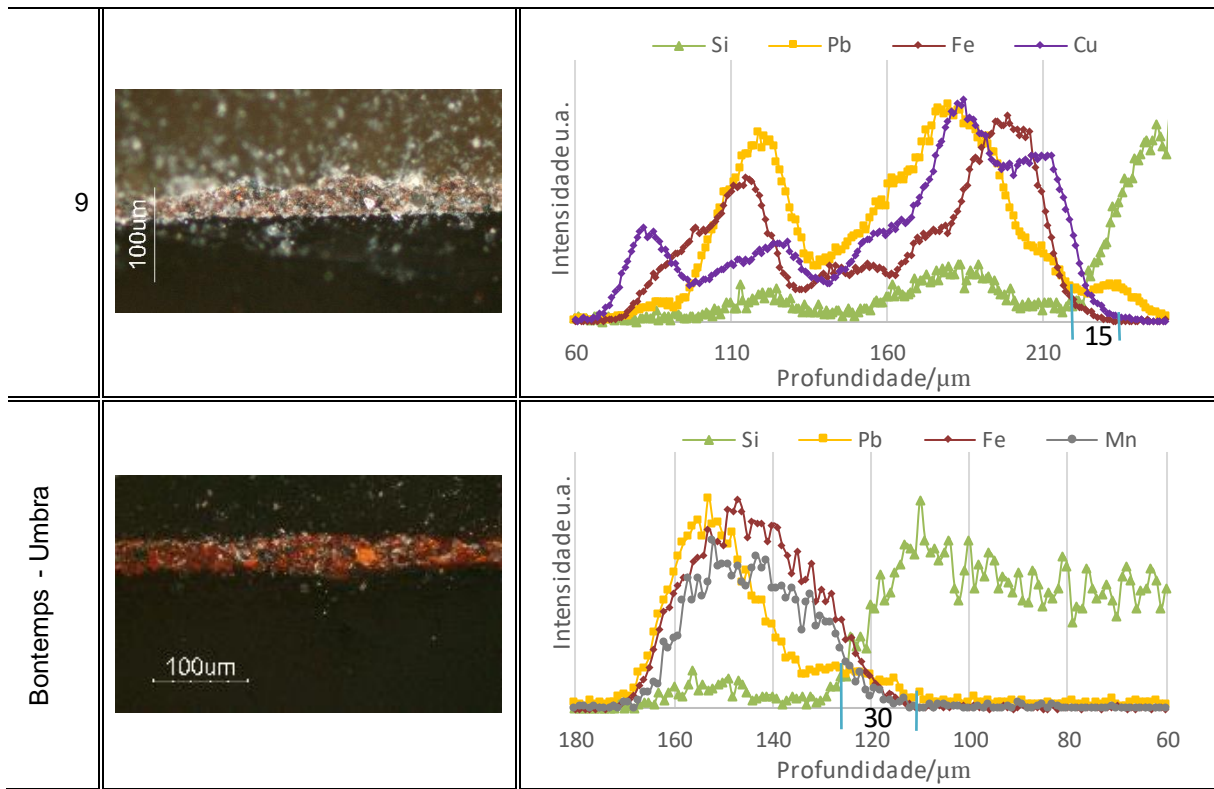
Mapeamentos de μ -PIXE das gralhas produzidas depois da cozedura



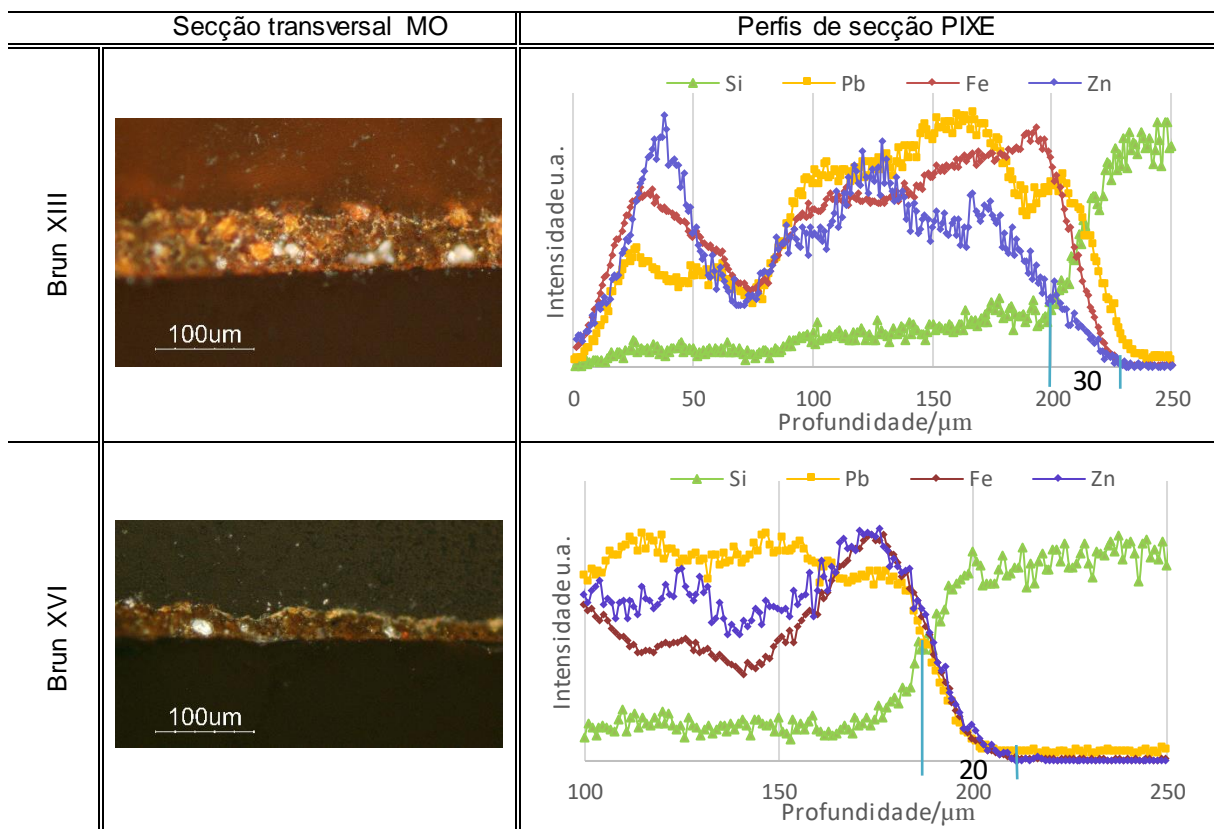
Imagens de MO, das gralhas produzidas, em secção transversal e perfis de secção obtidos por μ -PIXE



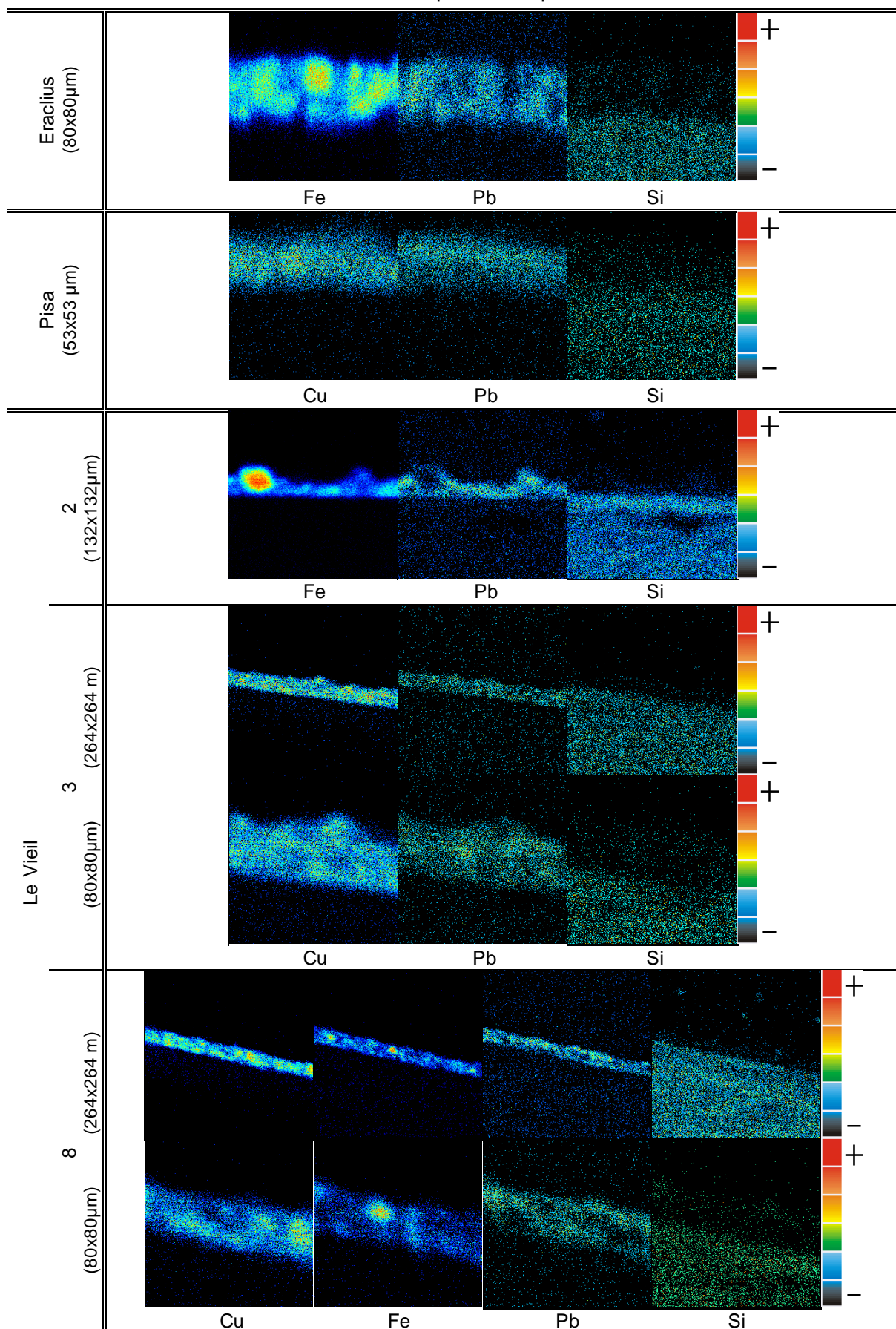


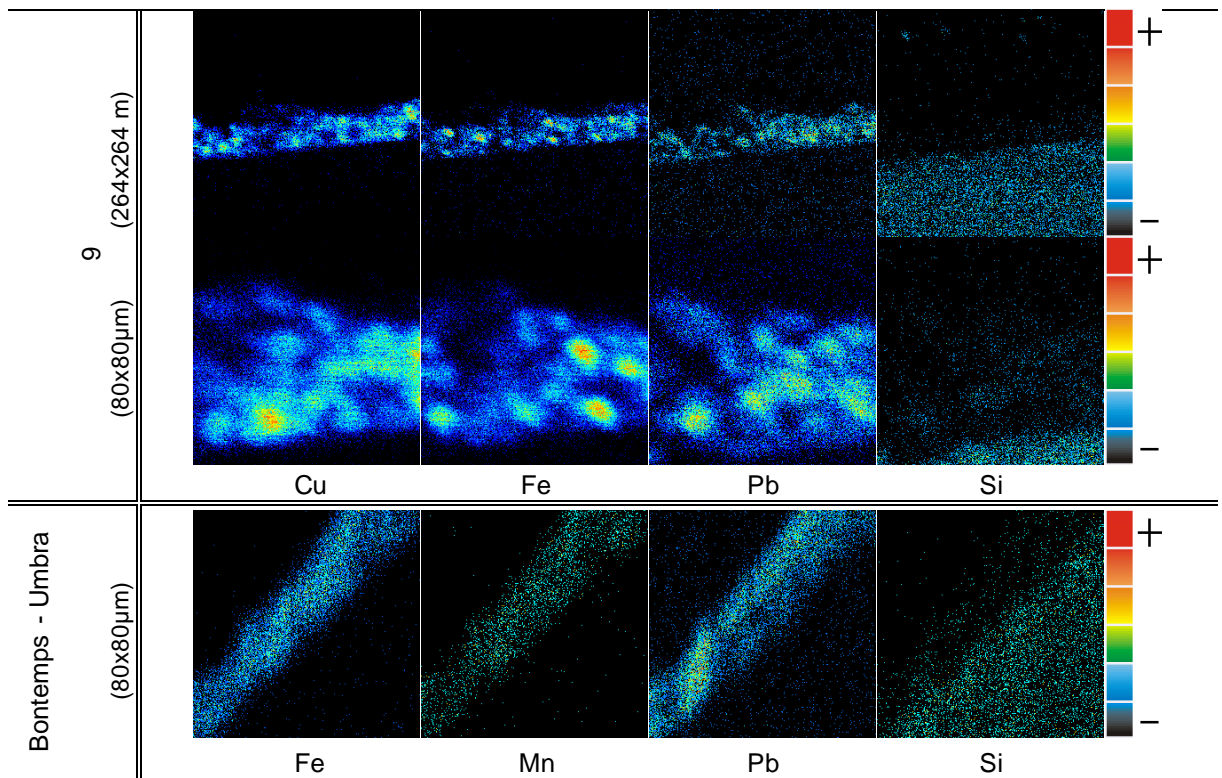


Imagens de MO, das gralhas comerciais, em secção transversal e perfis de secção obtidos por μ -PIXE

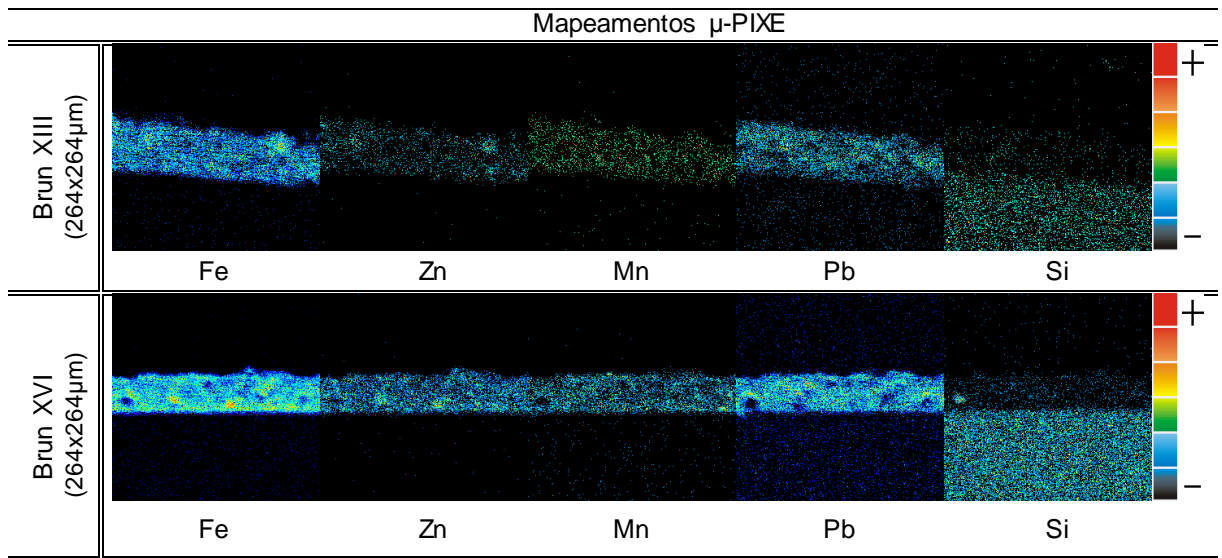


Mapeamentos μ -PIXE



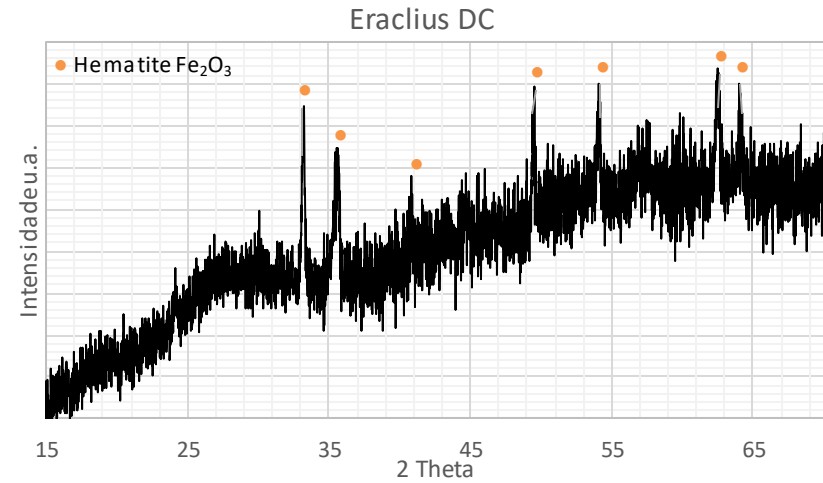
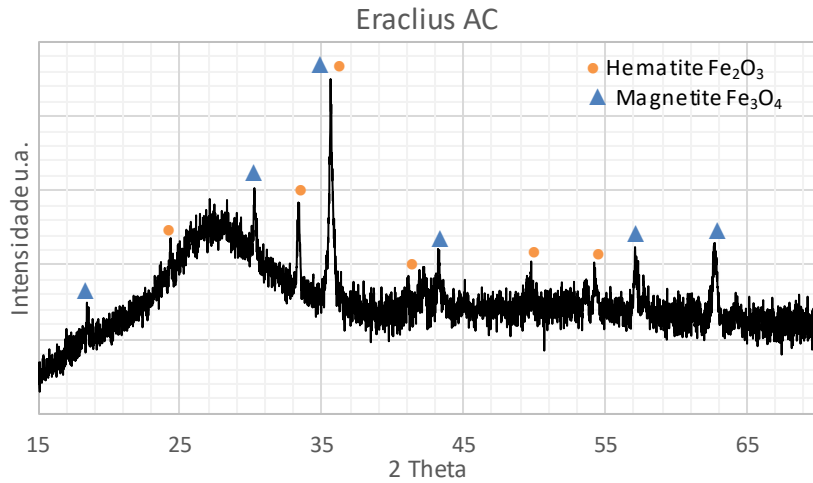


Mapeamentos de distribuição elemental, das grisalhas comerciais, obtidos por μ -PIXE

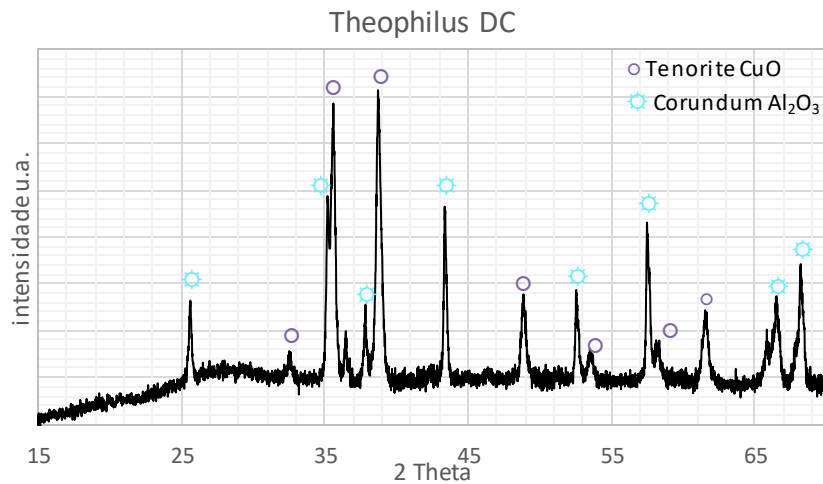
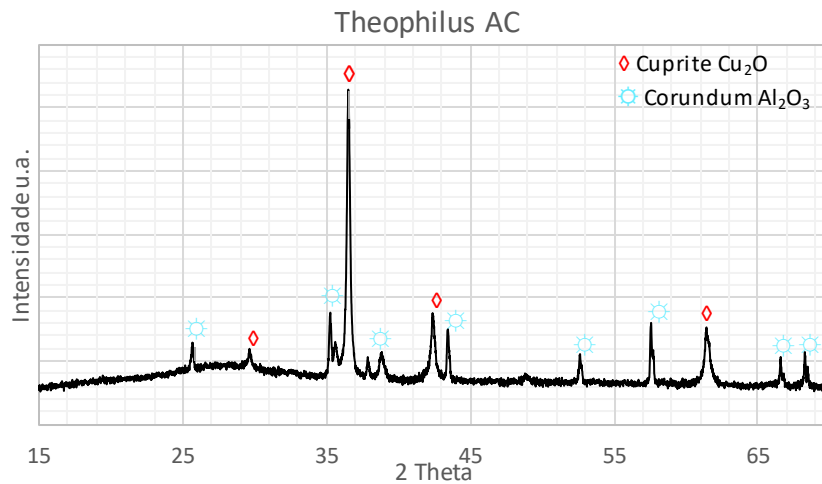


DRX

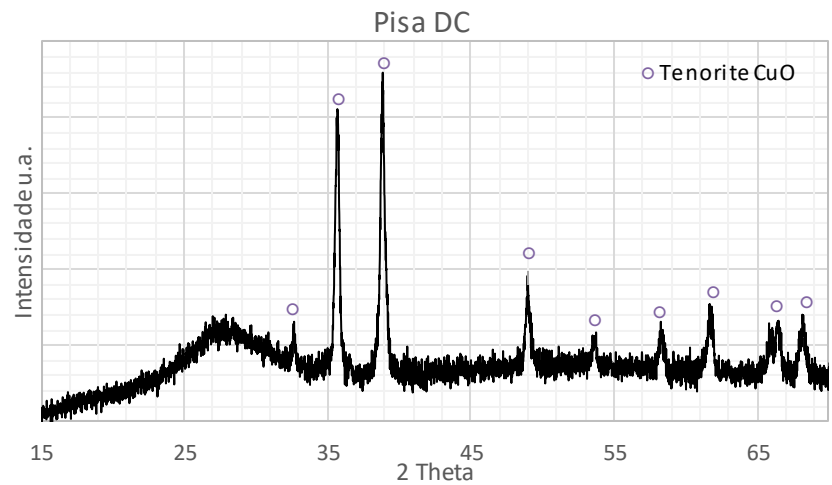
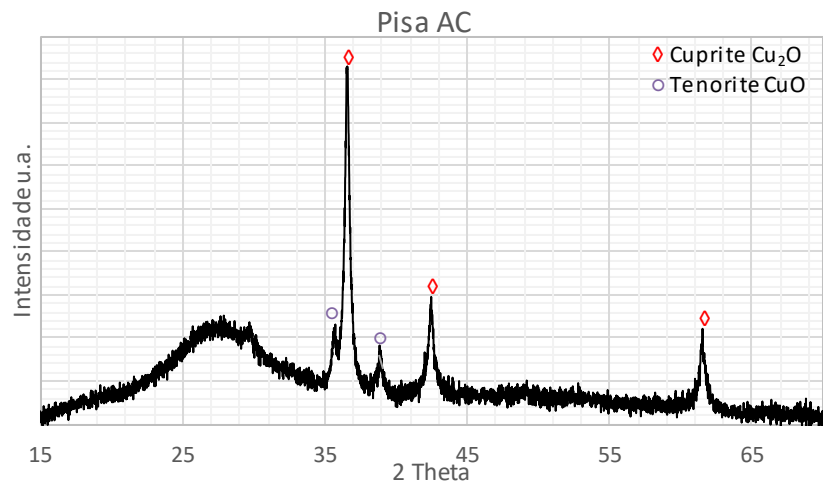
Aquisição de dados com o Difratômetro Benchtop X-Ray RIGAKU, modelo MiniFlex II, com o tubo de raios x de cobre (30 kV/15 μ A) a uma velocidade de varrimento de 2.000 deg./min. e entre os 10.000 e 90.000 deg.



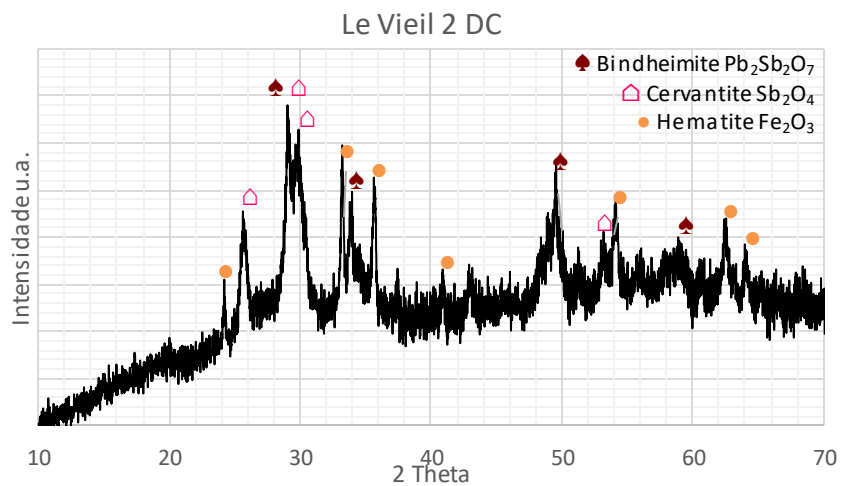
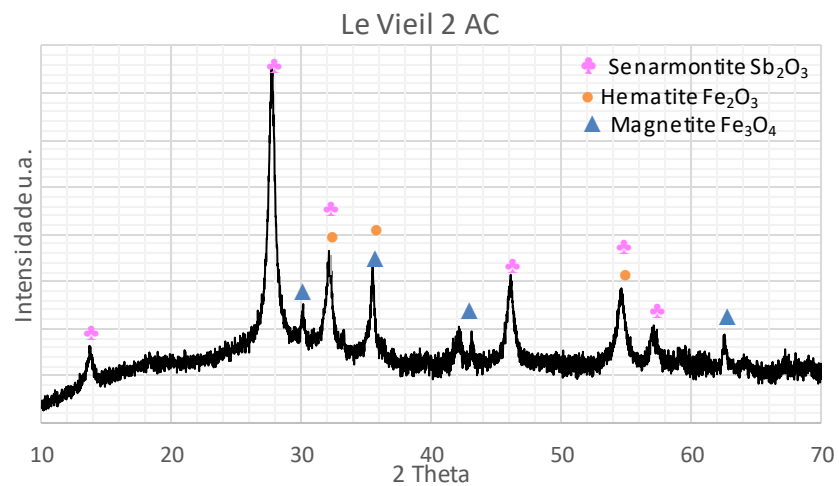
Difratogramas da grislha produzida segundo o tratado de Eraclius, antes e depois da cozedura, respetivamente.



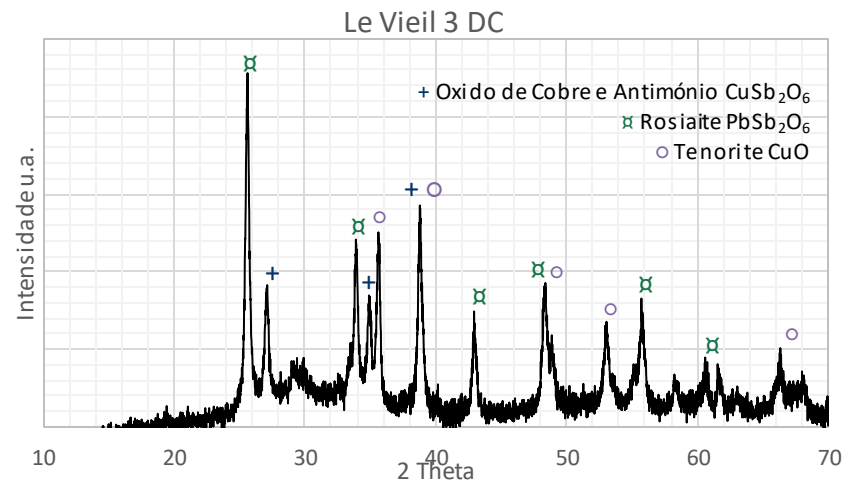
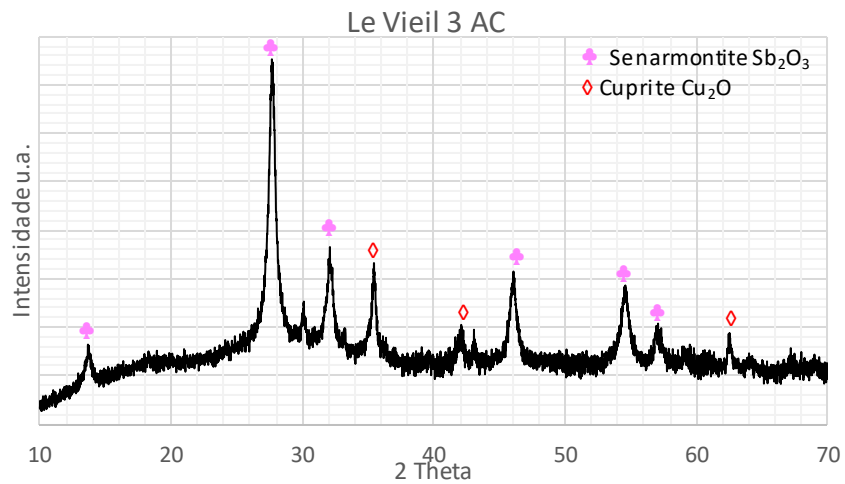
Difratogramas da grislha produzida segundo o tratado de Theophilus, antes e depois da cozedura, respetivamente.



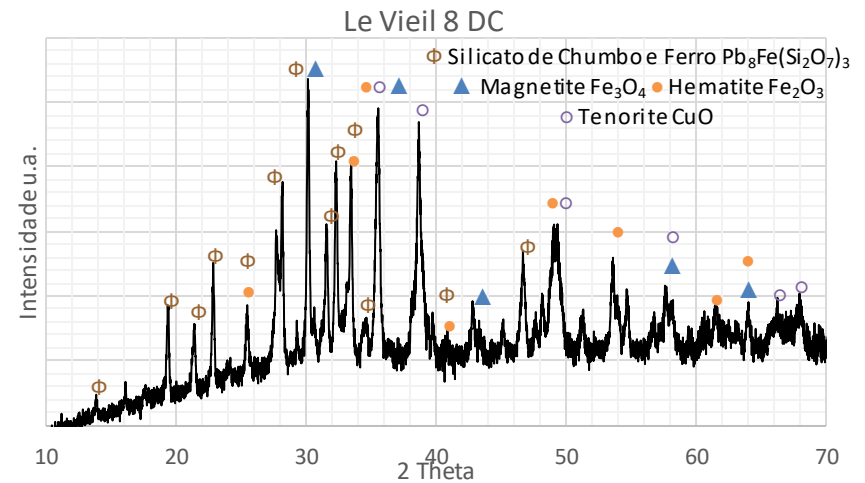
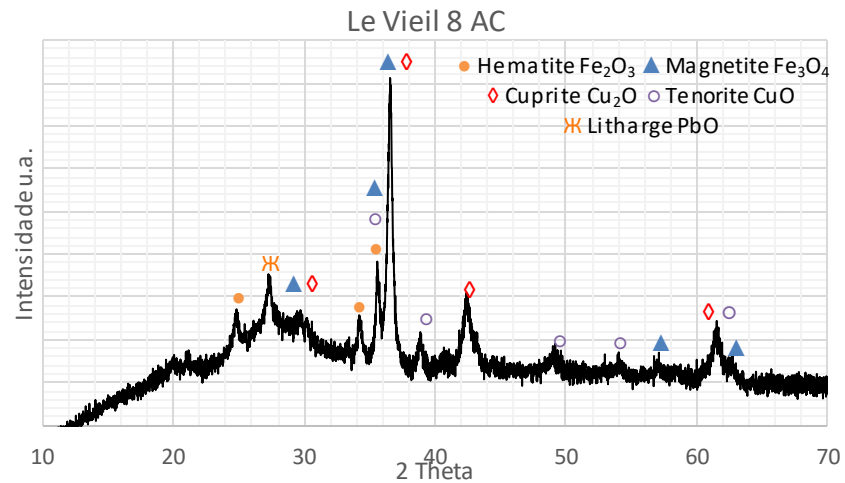
Difratogramas da grisalha produzida segundo o tratado de Antonio de Pisa, antes e depois da cozedura, respetivamente.



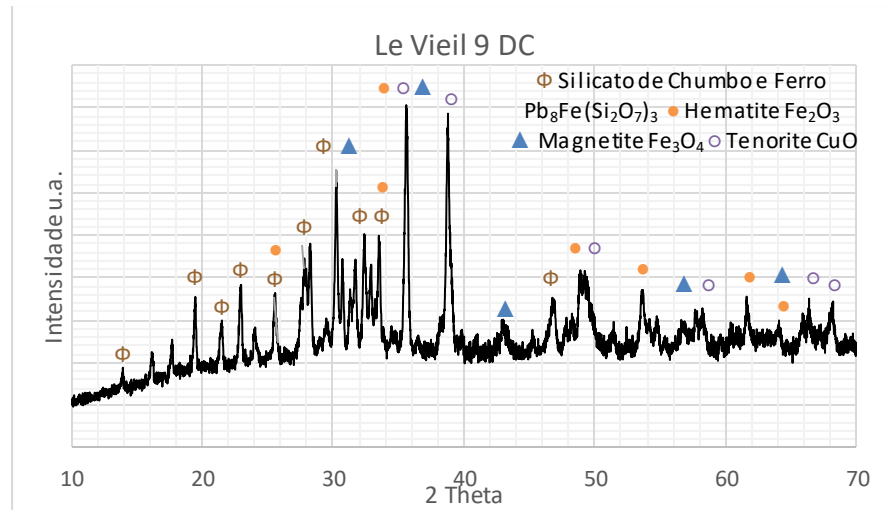
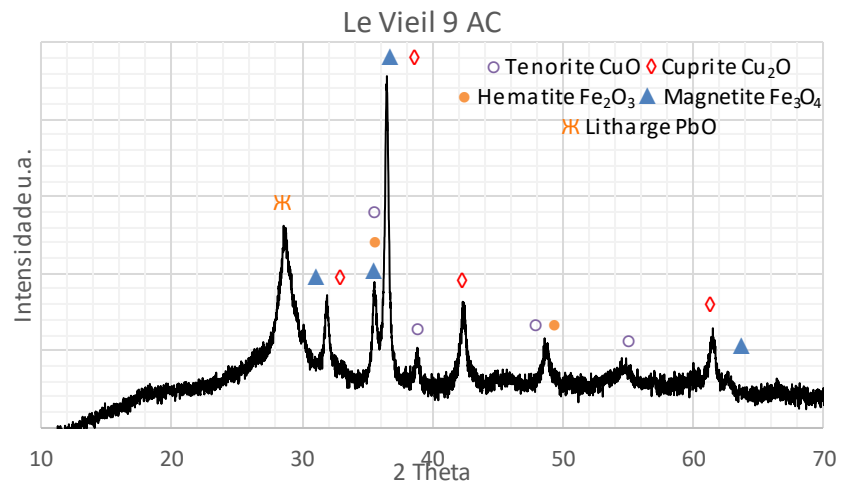
Difratogramas de uma das grisalhas produzidas segundo o tratado de Pierre Le Vieil, antes e depois da cozedura, respetivamente.



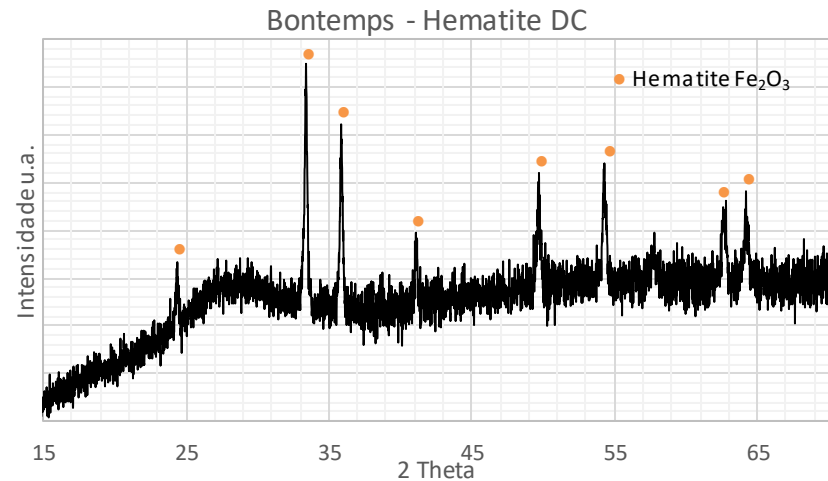
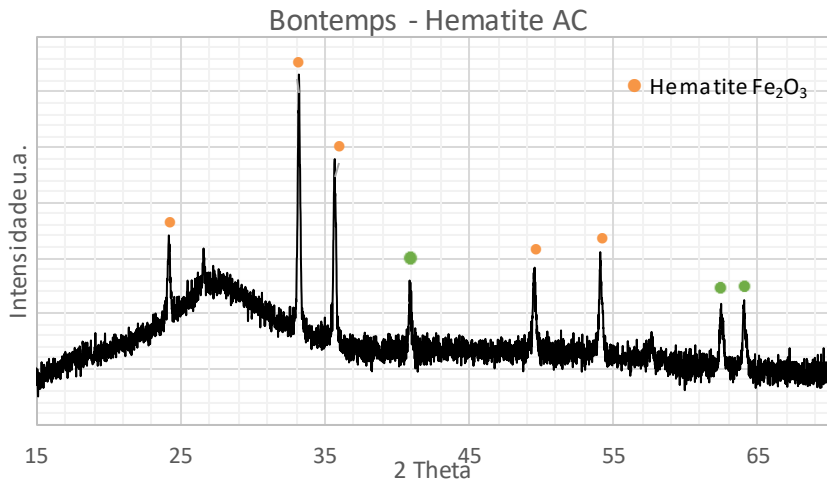
Difratogramas de uma das gralhas produzidas segundo o tratado de Pierre Le Vieil, antes e depois da cozedura, respetivamente.



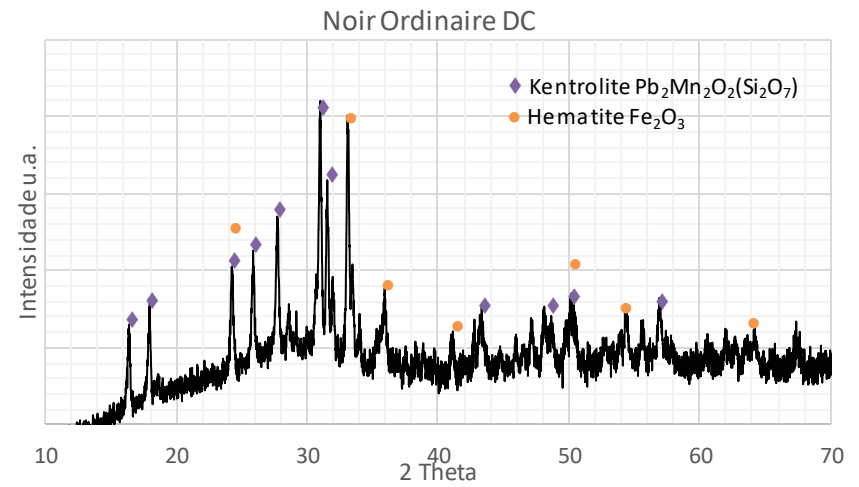
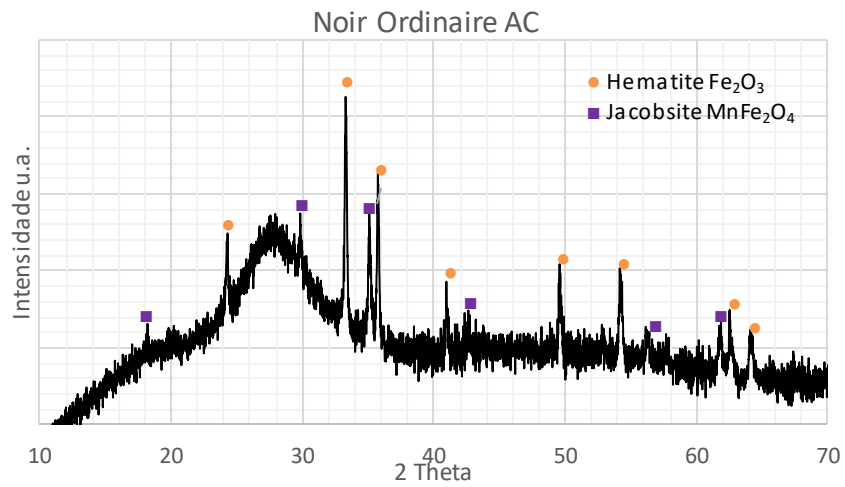
Difratogramas de uma das gralhas produzidas segundo o tratado de Pierre Le Vieil, antes e depois da cozedura, respetivamente.



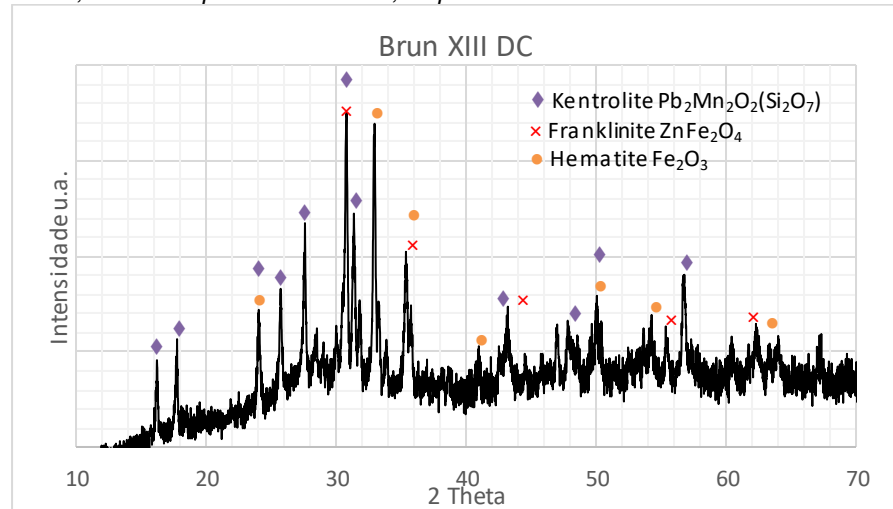
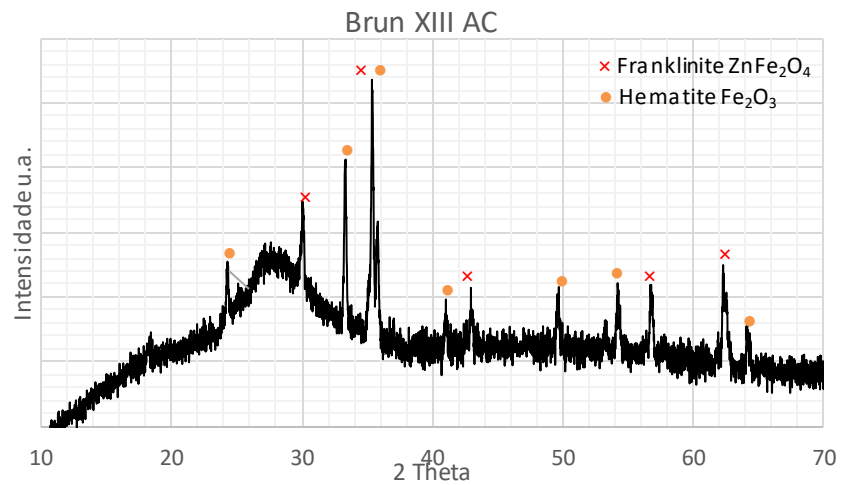
Difratogramas de uma das grisalhas produzidas segundo o tratado de Pierre Le Vieil, antes e depois da cozedura, respetivamente.



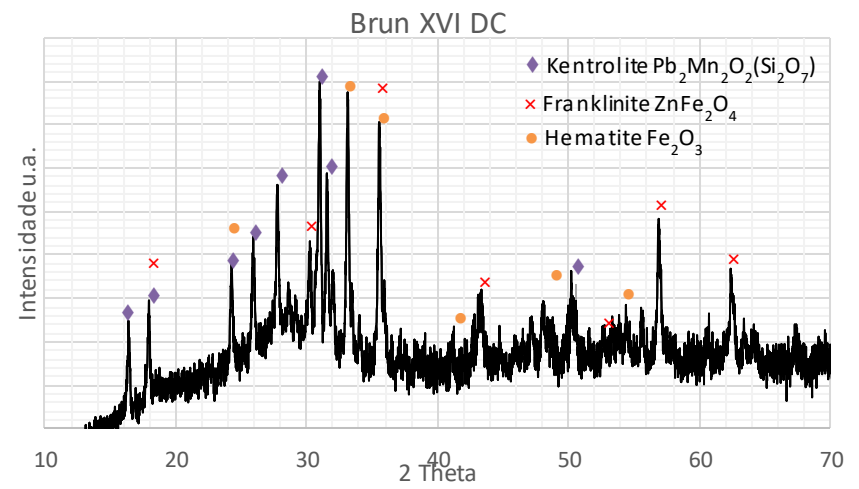
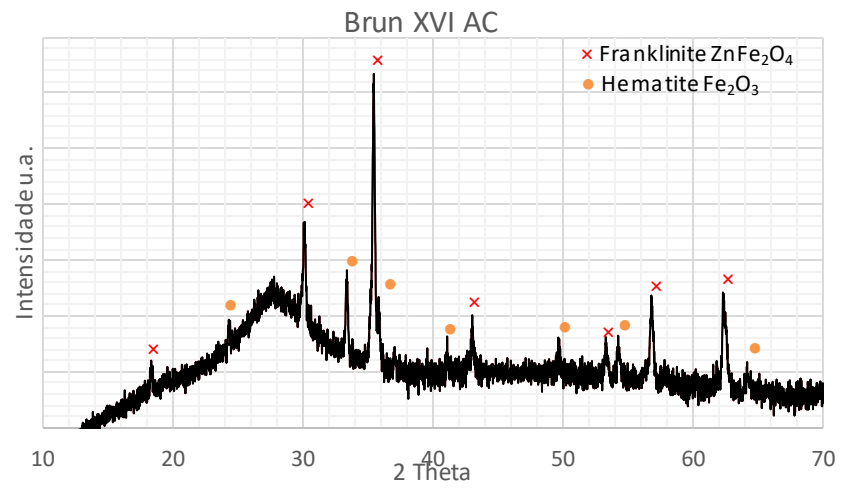
Difratogramas de uma das grisalhas produzidas segundo o tratado de Bontemps, antes e depois da cozedura, respetivamente.



Difratogramas da grisalha comercial da Debitus, Noir Ordinaire, antes e depois da cozedura, respetivamente.



Difratogramas da grisalha comercial da Debitus, Brun XIII, antes e depois da cozedura, respetivamente.



Difratogramas da grisaalha comercial da Debitus, Brun XVI, antes e depois da cozedura, respetivamente.