



Sara Filipa Moisés Diogo Louro

Licenciada em Conservação e Restauro

O Vitral e as suas tintas: Grisalha e Amarelo de Prata

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



Sara Filipa Moisés Diogo Louro

Licenciada em Conservação e Restauro

O Vitral e as suas tintas: Grisalha e Amarelo de Prata

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

O Vitral e as suas tintas: Grisalha e Amarelo de Prata

Copyright © 2017 Sara Filipa Moisés Diogo Louro, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa.

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

Agradecimentos

Em primeiro lugar, queria agradecer à minha orientadora, Doutora Márcia Vilarigues, pela ajuda, motivação e otimismo demonstrados nos momentos mais preocupantes.

Gostaria de agradecer em especial ao Professor António Pires de Matos pela transmissão de conhecimentos e pela ajuda incansável prestada na interpretação de reações e na execução de processos mais complexos da produção de receitas.

Também à Inês Coutinho quero deixar um especial agradecimento pela constante ajuda disponibilizada, sempre pronta a responder a questões e a auxiliar na utilização de programas e equipamentos, retirando do seu tempo para ajudar no que fosse necessário.

Ao Doutor Luís Alves pelas análises de PIXE realizadas, pela boa disposição e simpatia.

A todos os professores que simpaticamente me disponibilizaram materiais que beneficiaram bastante este trabalho: Professora Sara Fragoso do Departamento de Conservação e Restauro, pela placa de cobre; Professor Rui Silva do Departamento de Materiais, queria agradecer a prontidão para esclarecer qualquer dúvida sobre prata e ainda pelas placas de prata fornecidas e Professores Nuno Leal e Joaquim Simão do Departamento de Ciências da Terra, pela Goetite.

À Andreia Ruivo pela ajuda enorme na compreensão das reações das receitas de amarelo de prata e à Andreia Machado pela ajuda na produção de cadinhos e interpretação de receitas, elementos essenciais para o trabalho realizado.

A todos os ateliers, responsáveis e donos de coleções, agradeço encarecidamente todas as amostras disponibilizadas, pois sem elas este trabalho não seria possível.

Ao Doutor Frederik Berger pela prontidão demonstrada na realização de traduções de receitas alemãs.

Agradeço aos meus amigos pelos risos e boa disposição que sempre têm e me transmitem. Estando alegre ou num dia menos bom, vocês conseguem pôr-me sempre a sorrir, por isso e pelos almoços, cafés ou jantares que sempre são necessários para matar a saudade ou a constante necessidade de comer coisas menos saudáveis, deixo um muito obrigado do fundo do coração.

Um grande obrigado ao André e à Margarida por estarem sempre presentes quando mais preciso, por me ouvirem e serem o ombro que está sempre lá para me receber.

Agradeço ainda à minha turma, em especial à Rita e à Inês, por ouvirem as queixas de todos os problemas com que me deparei, pela animação nas horas de almoço e por me ajudarem sempre que era necessário. A todos os colegas de laboratório agradeço as gargalhadas nos momentos mais inesperados, vocês tornaram os meus dias muito mais animados.

Por último quero agradecer à minha família, em especial à minha mãe, pai e irmão, por todo o apoio, suporte e força demonstrados, pois sem vocês não teria conseguido chegar tão longe.

Resumo

De forma a possibilitar a criação e sistematização de um mapa espaço-temporal da produção de tintas históricas aplicadas em vitral, em particular, grisalhas e amarelos de prata, estudaram-se diversos conjuntos de amostras destas tintas com proveniências e períodos de produção diferentes. Foram analisadas amostras dos Países Baixos, Alemanha, França, Bélgica, Inglaterra, Suíça, Áustria, Espanha e Portugal, datadas entre os séculos XIII e XX. Estas provêm da coleção privada de Joost Caen, do Mosteiro da Batalha, do Convento de Cristo, do atelier de restauro da Faculdade de Erfurt, do atelier Glasmalerei Otto Peters e do atelier de Canterbury.

Tendo em vista a caracterização química e morfológica de grisalhas históricas, as amostras foram examinadas de forma a possibilitar a análise da estrutura das camadas e a obtenção de informação composicional.

Este estudo possibilitou perceber que as grisalhas apresentam camadas bastante heterogéneas, com granularidade elevada, bem como diferenças na espessura. Foi também comprovado que o agente colorante de eleição é o ferro, verificando-se que apenas países a Este da Europa (Suíça, Alemanha e Áustria) apresentam maiores quantidades de cobre. Verificou-se ainda que a proporção de fundente e pigmento mais frequentemente encontrada é de 1:1.

Por existirem ainda muitas lacunas no conhecimento sobre os processos de produção do amarelo de prata, o estudo desta tinta centrou-se na análise de receitas presentes em tratados históricos, tendo-se selecionado e produzido 10 receitas históricas datadas dos séculos XIV-XIX, testando a exequibilidade e analisando os resultados finais. Desta forma, pretendeu-se compreender se os amarelos de prata obtidos através destas receitas se assemelham a amarelos de prata históricos, relativamente à cor, composição e morfologia.

Assim foi possível concluir que as amostras que apresentam resultados mais favoráveis são as que utilizam um sal de prata (sulfureto de prata), pois demonstram percentagens de prata mais elevadas, resultando numa cor e intensidade mais acentuadas.

Palavras-chave: Vitral, Grisalhas, Amarelo de Prata, Caracterização, Produção

Abstract

In order to enable the creation and systematization of a spatio-temporal map of the production of historical paints applied to stained glass, particularly grisailles and yellow stains, several sets of samples of these paints were studied, from different provenances and time periods. Samples from the Netherlands, Germany, France, Belgium, England, Switzerland, Austria, Spain and Portugal, dated between the 13th and 20th centuries, were analysed. These were obtained from the private collection of Joost Caen, Monastery of Batalha, Convent of Christ, the restoration workshop of the Faculty of Erfurt, the workshop Glasmalerei Otto Peters and the workshop of Canterbury.

In order to chemically and morphologically characterize historical grisailles, the samples were examined so as to allow for structural analysis of the layers and obtaining their compositional information.

This study showed that grisailles have very heterogenous layers, with high granularity, and differing thicknesses. It was verified that the preferred colorant agent is iron, noting that only countries from Eastern Europe (Switzerland, Germany and Austria) show higher quantities of copper. It was also verified that the most common proportion between flux and pigment is 1:1.

As there are still many gaps in the knowledge of production processes of the yellow stain, this paint's study was centered on the analysis of recipes found in historical treatises; 10 recipes from between the 14th and 19th centuries were selected and produced, and their viability and ability to produce satisfactory results was tested, with the goal of discovering whether yellow stains obtained through these recipes are similar and comparable to the historical samples, in terms of their colour, composition, and morphology.

Thus, it is possible to conclude that the samples with the most favourable results are those that utilize a silver salt (silver sulfide), as these have higher percentages of silver, resulting in more pronounced colours and intensity.

Keywords: Stain Glass, Grisailles, Yellow Stain, Characterization, Production

Índice

1. Introdução	1
1.1. Vitral.....	1
1.2. Grisalha.....	2
1.3. Amarelo de Prata	3
1.4. Fontes históricas	5
2. Materiais e Métodos.....	7
2.1. Preparação de Amostras e Materiais.....	7
2.1.1. Grisalhas históricas.....	7
2.1.2. Amarelo de prata.....	7
3. Apresentação e discussão de resultados	9
3.1. Grisalhas históricas	9
3.1.1. Caracterização morfológica	9
3.1.2. Caracterização composicional dos vidros e grisalhas	12
3.2. Reproduções históricas de Amarelo de Prata.....	16
3.2.1. Receitas de Amarelo de Prata.....	16
3.2.2. Reações teóricas das receitas produzidas.....	19
3.2.3. Métodos de Produção	21
3.2.4. Caracterização das camadas pictóricas	23
3.2.4.1. Caracterização das camadas – análise de UV-Vis.....	26
3.2.4.2. Comparação com Amostras Históricas	27
4. Conclusão.....	28
4.1. Grisalhas	28
4.2. Amarelos de Prata.....	29
5. Referências Bibliográficas	30
Anexos	i
Anexo 1: Amostras e fragmentos analisados	i
Anexo 2: Condições Analíticas	xix
Anexo 3: Composição dos vidros e das grisalhas analisadas	ix
Anexo 4: Composição de grisalhas na literatura	xv
Anexo 5: Manuscritos Consultados	xvii
Anexo 6: Receitas históricas.....	xix
Anexo 7: Materiais utilizados na produção de receitas	xxvii
Anexo 8: Composição das receitas reproduzidas	xxix
Anexo 9: Diagrama de fases do ferro	xxxii

Índice de figuras

Figura 1 - Esquema de uma grisalha em corte transversal (a) antes e (b) depois da cozedura	2
Figura 2 - Esquema de amarelo de prata em corte transversal (a) antes e (b) depois da cozedura	4
Figura 3 - Tipos de vidro presentes nas amostras analisadas	12
Figura 4 - Média das percentagens de fundente e pigmento das grisalhas analisadas entre séculos	15
Figura 5 - Média das percentagens de fundente e pigmento das grisalhas analisadas entre países	15
Figura 6 - Difractogramas de Raios X de pó de prata (a), prata pura calcinada com enxofre (b) e liga de prata calcinada com enxofre (c)	22
Figura 7 - Reproduções de Amarelo de Prata em luz refletida	24
Figura 8 - Espectros de absorvância das receitas produzidas e do vidro de base utilizado	26
Figura 9 - Espectros de absorvância de amarelos de prata históricos	27
Figura 10 - Diagrama de fases do ferro	xxxi

Índice de tabelas

Tabela 1 - Tratados onde foi possível encontrar referências à técnica de pintura Amarelo de Prata, com a correspondência do autor original.....	6
Tabela 2 - Imagens de grisalhas em MO, SEM e mapas de raios X adquiridos através de μ -PIXE	10
Tabela 3 - Percentagem de colorantes presentes nas amostras analisadas por μ -PIXE e μ -EDXRF.....	14
Tabela 4 - Total de receitas encontradas, com referências atuais e originais. As receitas reproduzidas estão marcadas a cinzento.....	17
Tabela 5 - Ingredientes presentes nas diversas receitas, encontrando-se assinaladas as receitas reproduzidas.	18
Tabela 6 - Razão Ag/SiO ₂ presente em cada amostra	25
Tabela 7 – Inventário das amostras e fragmentos em estudo	i
Tabela 8 - Composição dos vidros de base das amostras analisadas, adquirido em μ -PIXE	ix
Tabela 9 - Composição dos vidros de base das amostras analisadas, adquirido em μ -EDXRF	x
Tabela 10 - Composição das grisalhas das amostras analisadas, adquirido em μ -PIXE.....	xii
Tabela 11 - Razão entre fundente/pigmento de grisalhas apresentadas na literatura	xv
Tabela 12 – Lista completa de tratados consultados	xvii
Tabela 13 – Textos originais, adaptações e traduções das receitas históricas de amarelo de prata encontradas.....	xix
Tabela 14 – Materiais e quantidades utilizadas nas receitas.....	xxvii
Tabela 15 - Composição química das receitas reproduzidas, adquirido em μ -EDXRF	xxix

Lista de Símbolos e Abreviaturas

AF – André Félibien

AP – Antonio de Pisa

BD – Baron D’Holbach

GB – Georges Bontemps

DRX – Difração de Raios X

HLLA – Vidros com alto teor de cálcio e baixo teor alcalino (High Lime Low Alkali)

JK – Johannes Kunckel

LV – Pierre Le Vieil

MB – Manuscrito de Bolonha

MM – Manuscrito de Marciana

MO – Microscopia ótica

SEM – Microscopia Eletrônica de Varrimento

UV-Vis – Espetroscopia de absorção e refletância no UV-Vis

μ -EDXRF – Espetroscopia de Fluorescência de Raios X

μ -PIXE – Emissão de Raios X por indução de partículas

1. Introdução

Este trabalho centra-se no estudo de grisalhas e amarelos de prata, históricos e reproduções. Nesta investigação foram analisados diversos conjuntos de amostras de grisalhas, de diferentes proveniências e períodos temporais de produção. Os resultados obtidos permitiram dar um primeiro passo para a criação de um mapa espaço-temporal da produção de tintas para vitral. Pretende-se ainda compreender os processos de produção do amarelo de prata e verificar se as receitas presentes em tratados históricos são exequíveis, tendo sido seleccionadas e produzidas algumas receitas históricas com base nas informações encontradas em tratados e receituários. Estas reproduções permitiram perceber se os amarelos de prata obtidos através das receitas se assemelham a amarelos de prata históricos, relativamente à cor, composição e morfologia.

1.1. Vitral

Um vitral histórico é considerado como um conjunto de vidros, incolores ou corados na massa, pintados, geralmente com tintas vítreas que fundem quando expostas a temperaturas elevadas. Este conjunto de vidros é montado em calhas metálicas, comumente de chumbo, cujos pontos de união são soldados com uma liga de chumbo/estanho e posteriormente colocado em janelas [1,2].

As tintas empregues na decoração deste elemento artístico são utilizadas de modo a produzir figuras e/ou formas representativas, possibilitando ainda a modelação da luz. Ao longo dos séculos o processo de fabrico do vitral não tem sofrido grandes alterações, o que já não se aplica às receitas utilizadas na produção do vidro e das tintas, que variavam consoante o local, período de produção e, por vezes, o artista que as produzia [3].

Os materiais de pintura podem ser divididos em três grupos: grisalhas, amarelo de prata e esmaltes [4]. A grisalha existe desde o século IX, sendo utilizada para representar os contornos e sombras dos elementos constituintes da representação. O amarelo de prata surgiu no final do séc. XIII e foi desde então usado para colorar o vidro e preencher os elementos de amarelo, como cabelos, auréolas e coroas. Durante o século XVI foram desenvolvidos os esmaltes, tintas vítreas criadas para colorir os vidros de diversas tonalidades, que podiam conter, entre outros, tons de púrpura, verde ou azul [2].

Em Portugal, os primeiros vitrais apareceram no séc. XV no Mosteiro de Santa Maria da Vitória (conhecido por Mosteiro da Batalha), executados por Luís Alemão, um artista que se pressupõe ter emigrado de Nuremberga para Portugal no final da década de 1430 [5]. A sua produção mantém-se até aos dias de hoje, podendo ser encontrados tanto em contextos religiosos, como em espaços comerciais e privados.

1.2. Grisalha

A evidência mais antiga da utilização da grisalha sobre vidro data do século IX, mantendo-se a sua utilização até aos dias de hoje, quer para nova produção artística quer em intervenções de restauro [6].

As grisalhas são materiais vítreos com uma coloração preta ou castanha, geralmente aplicadas na face do vitral que se encontra para o interior dos edifícios. Estas são utilizadas para desenhar contornos e detalhes de figuras e para produzir sombras e volumes, sendo tradicionalmente constituídas por uma mistura de fundente e pigmento que, em conjunto com um veículo de ligação, formam uma tinta aplicável na superfície vítrea. Estes materiais de pintura, dependendo da utilização pretendida, adquirem duas designações: *grisaille à contourner*, para a produção de linhas carregadas e opacas, e *grisaille à modeler*, para camadas finas e com alguma transparência de forma a reduzir a luz que passa pelo vidro [4].

No que respeita a composição da grisalha, como fundente, era comumente utilizado vidro de chumbo moído, permitindo a fixação da grisalha ao vidro, e os pigmentos, responsáveis pela coloração escura, eram maioritariamente óxido de ferro ou óxido de cobre isolados ou em mistura.

Sabe-se que uma maior quantidade de pigmento confere uma coloração mais opaca à grisalha, no entanto, a obtenção de uma camada vitrificável dependerá da razão entre esta quantidade de pigmento e a quantidade de fundente. De acordo com estudos realizados por Schalm (2000), a proporção ótima entre pigmento com fundente é de 1:3 [4,8]. Para aplicação da tinta era ainda adicionado um veículo líquido que concedia a viscosidade e plasticidade necessárias à aplicação da mesma, como a goma-arábica, vinho ou urina. As grisalhas estabelecem uma ligação permanente com o vidro de suporte após a cozedura por difusão dos iões do fundente para o vidro [7,8].

Antes da cozedura, é possível observar uma camada espessa de aspeto granular, fig. 1(a), e, depois da cozedura, obtém-se uma camada vitrificada, aderida à superfície, fig. 1(b) [4]. A temperatura de cozedura é um fator que pode afetar variados aspetos da grisalha obtida. Esta camada é um material que tem uma temperatura de fusão que se encontra entre a temperatura de

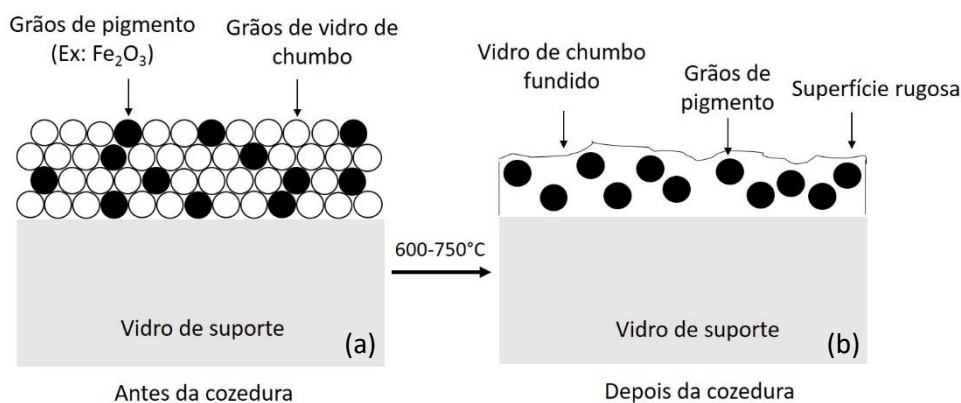


Figura 1 - Esquema de uma grisalha em corte transversal (a) antes e (b) depois da cozedura

transição do vidro de base e a temperatura de trabalho do mesmo, que ronda os 600°C a 750°C [7-9]. Temperaturas de cozedura demasiado baixas ou demasiado elevadas vão influenciar a estrutura e estabilidade das grisalhas, podendo acelerar os seus processos de degradação [7,8].

A qualidade e durabilidade de uma grisalha podem ser afetadas por diversos fatores, como a temperatura de cozedura, a espessura da camada e a composição da tinta, podendo sofrer diferentes processos de degradação [4,7]. É possível considerar que a estabilidade das grisalhas está relacionada com a razão pigmento-fundente, dimensão e homogeneidade da dispersão dos grãos de pigmento, condições de cozedura e alterações do vidro de suporte [4,7]. Estes pontos, em conjunto com fenómenos ambientais, tendem a causar dois tipos de deterioração nas camadas pictóricas: desintegração das mesmas, adquirindo um aspeto poroso, ou perda de adesão ao substrato, verificando-se uma perda de tinta [10]. A dimensão dos grãos influencia a homogeneidade da grisalha: quanto mais pequenos são, maior a homogeneidade, o que naturalmente afeta a resistência mecânica do material e a sua porosidade. Caso se verifique uma heterogeneidade na camada, a tendência é para a formação de microfaturas nas zonas em que o fundente se encontra em falta [7,8]. Insuficiente temperatura de cozedura da grisalha resulta na incompleta fusão da fase vítrea e na falta de coesão ao suporte, tornando-se a pintura porosa, permeável e frágil. Por sua vez, o sobreaquecimento leva à formação de bolhas que mais uma vez dão origem a microfaturas e destacamento da grisalha. Desta forma, uma cozedura correta é fundamental para que a camada pictórica adquira uma maior homogeneidade da fase vítrea e uma boa adesão ao vidro de suporte [7,8].

1.3. Amarelo de Prata

O amarelo de prata começou a ser utilizado entre o final do século XIII e o início do século XIV e apareceu em fontes históricas, pela primeira vez, no receituário de Antonio de Pisa [1,11]. Esta tinta é constituída pela mistura de sais de prata com uma argila ou ocre, formando-se, após a cozedura, uma camada colorida obtida pela formação de partículas coloidais de prata no interior do substrato de vidro [1,4,6,12-14]. Os séculos XV-XVI foram uma idade de ouro para o amarelo de prata, sendo este colorante encontrado na grande maioria dos vitrais desta época [15].

O amarelo de prata era utilizado sobre vidros incolores para conceder ao vidro tons que se situavam entre o amarelo e o laranja, ou em vidros azuis para produzir um tom esverdeado [4,6]. A cor obtida depende de uma variedade de propriedades e reações que se relacionam com a composição da tinta, com o número de aplicações do material, com o tempo e a temperatura de cozedura e com a composição do vidro de suporte. A sua aplicação era realizada no lado do vidro que se encontrava para o exterior do edifício e era utilizado para realçar pormenores de anatomia, arquitetura, decorativos ou heráldicos [1,4].

Durante a cozedura, realizada a temperaturas entre 550°C e 650 °C, a tinta aplicada penetra o substrato vítreo. Às temperaturas de cozedura utilizadas são favorecidas trocas iónicas, neutralizações, precipitações e dissoluções do metal [16]. Inicialmente ocorrem trocas entre os iões de prata e os iões alcalinos (M^+) do vidro que podem ser divididas em duas fases: na primeira os iões de prata Ag^+ migram para o interior do substrato vítreo substituindo os iões alcalinos M^+ , ficando estes na superfície exterior do vidro aderidos à argila; na segunda fase a prata migra para maiores profundidades, dando-se também a redução dos iões Ag^+ para Ag^0 e formação de agregados de nanopartículas [4,12,16]. As argilas ou ocre utilizados no amarelo de prata promovem as reações de redução da prata na superfície do vidro durante a cozedura e facilitam as trocas com os iões alcalinos [15].

Com as trocas iónicas formam-se nanopartículas de prata no interior do vidro, que tendem a unir-se e formar aglomerados que se distribuem no suporte de uma forma heterogénea, influenciando a intensidade da cor obtida consoante o seu volume e concentração. Com o aumento da distância das partículas à superfície verifica-se uma diminuição do seu número e concentração [14,16].

A cor obtida durante a cozedura pode ser afetada por diversos fatores, como as propriedades do ocre ou argila (superfície, volume dos poros e concentração de ferro), a concentração de prata, o sal de prata utilizado, a composição do vidro de suporte, o tempo e temperatura de cozedura [11,14,13,16,17].

Após a cozedura e arrefecimento, os resíduos de argila que permaneceram na superfície são retirados com água, ficando então visível os tons amarelos do vidro (fig. 2).

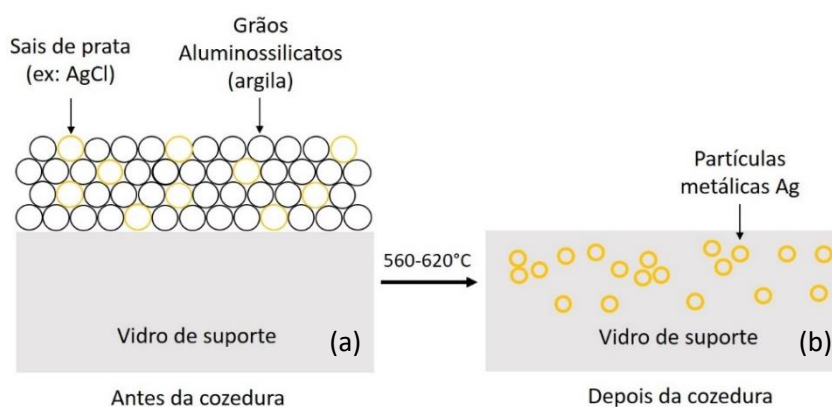


Figura 2 - Esquema de amarelo de prata em corte transversal (a) antes e (b) depois da cozedura

1.4. Fontes históricas

Dentro do diverso e alargado espólio de fontes de investigação históricas, podem ser considerados variados tipos de registos, como diários, correspondência de artistas, biografias, tratados ou receituários e compêndios ou enciclopédias. Estes registos podem ser de autoria própria, baseados noutros autores, reinterpretações, traduções ou reimpressões [18].

As principais fontes, consideradas fontes primárias, são diários, receituários ou tratados, seguindo-se os registos baseados nestes trabalhos que são, por vezes, suplementados por notas. Dentro dos tratados e receituários é possível verificar uma distinção na forma de apresentação do conteúdo, isto é: os tratados são, geralmente, registos realizados com o intuito de transmitir informação, sendo organizados e de fácil entendimento; em oposição, os receituários são considerados como livros de registo, algo que o artista produzia para uso pessoal, podendo conter indicações sobre as receitas presentes. Como fontes secundárias podem-se considerar as enciclopédias, compêndios e traduções adaptadas [18].

Um dos aspetos mais importantes que surge aquando da pesquisa de informação é a originalidade da mesma, muitos exemplos se encontram de livros que são reimpressões de tratados antigos com pequenas modificações realizadas por outros autores. Isto pode levar à perda de informação importante e a erros no conteúdo que, por falhas na tradução ou erros de escrita, podem alterar por completo a interpretação das frases. Outro problema recorrente é o desconhecimento da autoria ou errada atribuição desta, isto é, quando um autor copia o trabalho ou obra de outro sem o identificar. São estes fenómenos que, muitas vezes, levam a suposições erradas, sendo necessário uma cuidada investigação e vasta leitura para que se consiga cruzar conhecimentos [18].

De modo a iniciar o trabalho de recolha de receitas históricas de amarelo de prata, foram examinados alguns tratados e receituários, tendo sido possível identificar receitas de Antonio de Pisa, André Félibien, Johannes Kunckel, George Bontemps e ainda algumas de autoria desconhecida, sendo estas as fontes primárias, situando-se entre os séculos XIV e XX. Foram ainda consultados tratados onde não foram encontradas as informações pretendidas.

Sabendo-se que o amarelo de prata teve a sua primeira aparição em manuscritos no século XIV com Antonio de Pisa, esse foi então o primeiro receituário estudado. Posteriormente, foram selecionados alguns dos tratados mais importantes na área do vitral e consultados de forma a perceber se conteriam referências à técnica de pintura conhecida como Amarelo de Prata. Assim, os tratados consultados demarcam um período temporal de cinco séculos, situando-se entre os séculos XIV e XIX. De forma a compreender a origem das receitas, na tabela que se segue (tabela 1) é apresentado o autor ou manuscrito (caso o autor seja desconhecido) da receita encontrada, a abreviatura utilizada para referir a proveniência de cada receita e a fonte de onde foi retirada a informação. A lista completa de autores consultados encontra-se no anexo 5.

Tabela 1 - Tratados onde foi possível encontrar referências à técnica de pintura Amarelo de Prata, com a correspondência do autor original

Autor/Tratado original			Referência	
Data	Autor/Manuscrito	Abrev.	Fonte	Data
1400	Antonio de Pisa	AP	Antonio de Pisa	1400
Séc. XV	Manuscrito de Bolonha	MB	Mary Merrifield	1849
Séc. XVI	Manuscrito de Marciana	MM		
1676	André Félibien	AF	André Félibien	1676
1679	Johannes Kunckel	JK	Baron D'Holbach	1752
			Pierre Le Vieil	1774
1868	Georges Bontemps	GB	Georges Bontemps	1868

Antonio de Pisa, mestre vidreiro e autor de um receituário que contém receitas próprias, produziu este de forma a responder a perguntas frequentes entre vidreiros. Este receituário baseia-se em todo o seu trabalho prático, apresentando receitas por ele criadas ou utilizadas. Dada a sua profissão, era conhecedor de métodos de produção de vidro e tintas vítreas, sendo este facto demonstrado no seu trabalho. Para a recolha de receitas foi consultado o livro “*Antoine de Pise – L’Art du Vitrail Vers 1400*” [19].

Mary Merrifield, historiadora de arte, compôs o tratado “*Original Treatises on the Arts of Painting*” onde apresenta um conjunto de manuscritos de diversas autorias, tendo realizado uma tradução e interpretação dos mesmos. O manuscrito de Bolonha e o manuscrito de Marciana são dois dos manuscritos apresentados, sendo de autoria desconhecida. O primeiro é considerado um livro de receitas que trata as artes decorativas utilizadas em Bolonha. O segundo é também um receituário de temas relacionados com pintura, iluminura, vidro, medicina, entre outros [20].

O tratado “*Des Principes de L’Architecture, de la Sculpture, de la Peinture, et des autres arts qui en dependent*”, escrito por André Félibien, historiógrafo e teórico das artes, expõe temas relacionados com as principais artes da época como pintura, escultura, vidro, entre outros [21].

Johannes Kunckel, um químico de profissão que mais tarde ficou a cargo de um espaço de produção de vidro, acabando por se tornar um artista de vidro, desenvolveu o tratado “*Ars vitriaria experimentalis*”, trabalho este que apresenta temas relacionados com a produção e pintura de vidro, expondo também algumas técnicas, métodos de trabalho e receitas próprias. Este tratado foi consultado nas traduções realizadas por Baron D’Holbach e por Pierre Le Vieil, nos tratados “*Art de la Verrerie*” e “*L’Art de la Peinture sur Verre e de la Vitrierie*”, respetivamente [22,23].

O mestre vidreiro George Bontemps, autor do tratado “*Guide du Verrier*”, demonstra no seu trabalho, as diferenças no fabrico de vidros e materiais de pintura em países como a França e Inglaterra, apresentando não só receitas, mas também explicando como se deve utilizar e aplicar cada material [24]. A consulta das fontes apresentadas resultou na recolha de 16 receitas de amarelo de prata que serão apresentadas em detalhe no capítulo 3.2.

2. Materiais e Métodos

2.1. Preparação de Amostras e Materiais

2.1.1. Grisalhas históricas

O estudo de grisalhas históricas foi iniciado pela aquisição e preparação de amostras. Diversas amostras e fragmentos foram cedidos para a realização deste trabalho, provenientes de coleções privadas, ateliers de restauro e museus portugueses, sendo eles: a coleção privada de Joost Caen, Mosteiro da Batalha, Convento de Cristo, Glasmalerei Otto Peters, atelier de restauro da Faculdade de Erfurt e atelier de restauro de Canterbury. Assim foram analisadas 53 amostras dos seguintes países: Países Baixos (22 amostras), Alemanha (2 amostras), França (1 amostra), Bélgica (11 amostras), Inglaterra (7 amostras), Suíça (5 amostras), Áustria (1 amostra), Espanha (1 amostra) e Portugal (2 amostras).

Quando possível as amostras foram colocadas em resina (Araldite 2020) de forma a permitir a análise às camadas pictóricas presentes, em secção transversal. As restantes amostras, pelo seu tamanho, fragilidade ou deterioração das camadas, não foram preparadas pelo mesmo processo, sendo a análise realizada na face frontal.

Depois da preparação das amostras em resina, iniciou-se o polimento das mesmas, tendo sido utilizadas lixas Micro-Mesh® com granulometrias entre 350-12000, começando na de maior granulometria (350) e terminando na de menor (12000).

As amostras de grisalha foram observadas através de microscopia ótica (MO) e analisadas em Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM), Emissão de Raios X por indução de partículas (μ -PIXE) e Espectroscopia de Fluorescência de Raios X (μ -EDXRF), permitindo realizar a caracterização morfológica e composicional das mesmas.

2.1.2. Amarelo de prata

Para a reprodução de receitas de amarelo de prata foram utilizados, quando possível, os materiais descritos nas mesmas (capítulo 3.2), tendo sido realizadas algumas adaptações quando se verificava uma impossibilidade de acesso aos referidos compostos. Deste modo, foi utilizada prata em grãos com uma pureza de 99,9%, para as receitas onde era referido o uso de placas ou limalhas de prata e ainda prata em placa com uma pureza de cerca de 93%, para as receitas onde se referia a utilização de moedas de prata (que podiam conter entre 90% a 98% de prata). Para os ocre e argilas utilizou-se o ocre amarelo conhecido como goethite, pois como na maioria das receitas que referia algum tipo de ocre este era amarelo, selecionou-se este material por ser um ocre natural e encontrado com frequência, tornando-o constante em todas as receitas.

Depois de produzidos os diferentes pós de tintas, foi adicionada água às receitas que não referiam um veículo para aplicação da tinta, e nas restantes seguiram-se os passos referidos, tendo

sido utilizado têmpera de ovo preparada com gema de ovo e água e ainda goma arábica em soluço aquosa.

A tinta obtida foi aplicada sobre vidro Float, o qual tem uma camada de estanho numa das suas faces, elemento que influencia a cor final obtida. Assim, foi verificado qual o lado que continha esta camada, e aplicada a tinta no lado oposto.

Depois de aplicadas no vidro as tintas foram ao forno a uma temperatura de 600 C durante 30 min. As condi es utilizadas foram seleccionadas com base nas informa es encontradas na literatura e nas informa es disponibilizadas pela *Debitus*  sobre amarelos de prata comerciais. As amostras foram por fim retiradas do forno e lavadas com água de modo a remover o ocre e partículas de prata que ficaram   superfície.

Como fornos e equipamentos necessários para a produ o das tintas foram utilizados materiais modernos, sendo estes fornos elétricos (Barracha ), que vão substituir os fornos medievais por vezes descritos nas receitas e um moinho de pilão (Retsch  RM200) como alternativa para o pórfiro e almofarizes referidos.

As receitas produzidas foram analisadas através da técnica de Espectroscopia de Absor o e Refletância (UV-Vis) e também por μ -EDXRF, permitindo perceber as diferenças de intensidade da cor das amostras e ainda verificar as diferenças na composi o. Os p s de prata obtidos foram analisados através de DRX. As condi es de  lise para cada técnica encontram-se apresentadas no anexo 2.

3. Apresentação e discussão de resultados

3.1. Grisalhas históricas

3.1.1. Caracterização morfológica

A análise morfológica das grisalhas foi realizada em corte transversal de forma a possibilitar a observação e estudo das camadas. Com esta análise pretendia-se ver a espessura das camadas, a quantidade de grãos de pigmento presentes na mesma, a interface entre a tinta e o vidro e ainda perceber a sua estrutura. Para este estudo foram utilizados três métodos analíticos: Microscopia ótica (MO), Microscopia eletrônica de varrimento (SEM) e Emissão de Raios X por indução de partículas (μ -PIXE). A tabela 2 apresenta alguns exemplos das grisalhas analisadas.

As grisalhas, tal como referido anteriormente, são constituídas por um fundente e um pigmento, correspondendo estes a vidro de chumbo e limalhas de ferro, elementos que se comprovou serem os principais constituintes através dos mapas de raios X apresentados na tabela 2. Tendo o vidro de chumbo um baixo ponto de fusão, é possível identificar a interface que separa a grisalha do vidro base, o que, dependendo da temperatura utilizada, pode ser bem definida ou pode ser de difícil visualização, pois quanto mais elevada a temperatura, mais maleável o vidro de base se torna, resultando numa interface cada vez menos definida. Na sua maioria as amostras demonstram uma interface bem definida, tal como é possível verificar nas figuras apresentadas, existindo, no entanto, algumas exceções, o que pode indicar que nestes casos eram utilizadas temperaturas mais elevadas na cozedura das grisalhas ou existiam diferentes coeficientes de expansão do vidro [8].

Sendo as grisalhas constituídas por limalhas de ferro, é usual encontrar pequenos grãos deste pigmento nas camadas. Assim, como se pode observar através das manchas escuras presentes na amostra do séc. XVII, em alguns casos verifica-se a presença destes grãos, variando o formato e tamanho das partículas, indicando que aquando da produção das grisalhas este elemento não foi moído na totalidade, produzindo uma camada com alguma granularidade.

Todas as amostras analisadas apresentam diferentes espessuras, podendo variar entre cerca de 10 μ m nas camadas mais finas, a cerca de 70 μ m nas camadas mais espessas, encontrando-se a maioria entre cerca de 10 a 40 μ m.

Assim foi possível verificar que, na sua maioria, as amostras contêm uma camada heterogénea, apresentando alguma granularidade e diferenças na espessura, pois sendo esta uma tinta aplicada com pincel, é bastante difícil conseguir camadas sem variações de altura. A única exceção encontrada foi a amostra do séc. XVI (1550) aqui apresentada, diferenciando-se das restantes não só pela sua espessura, sendo das maiores, mas também pela sua estrutura distinta, não sendo possível encontrar qualquer grão de pigmento.

Tabela 2 - Imagens de grisalhas em MO, SEM e mapas de raios X adquiridos através de μ -PIXE

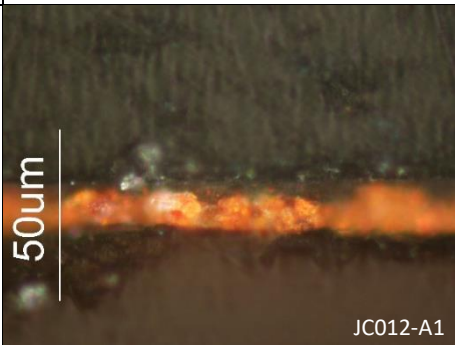
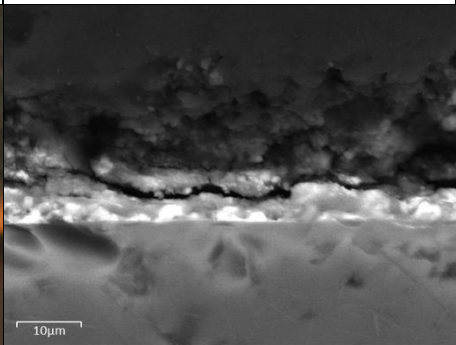
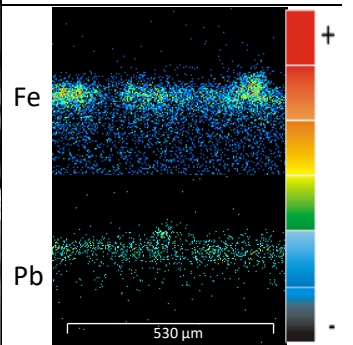
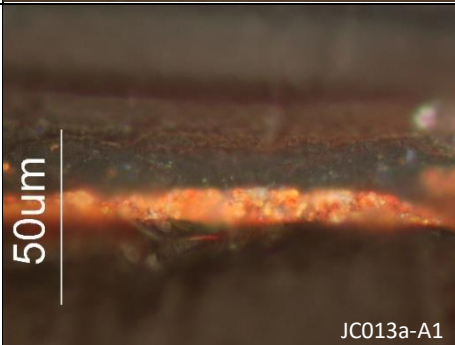
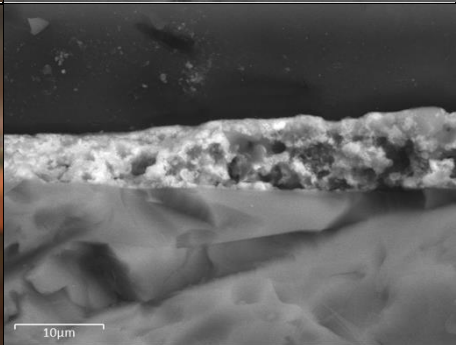
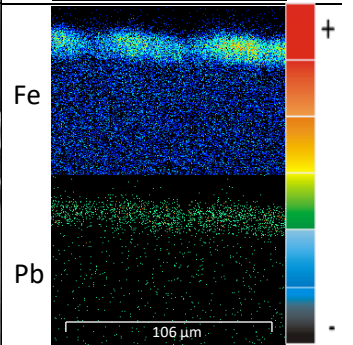

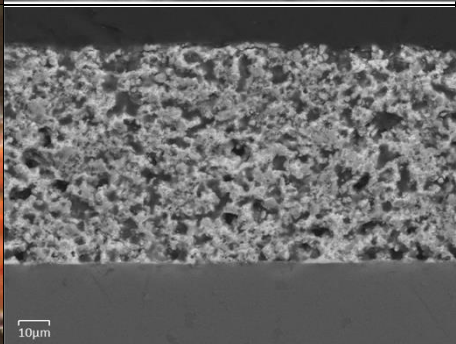
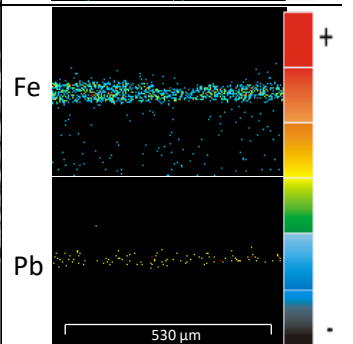
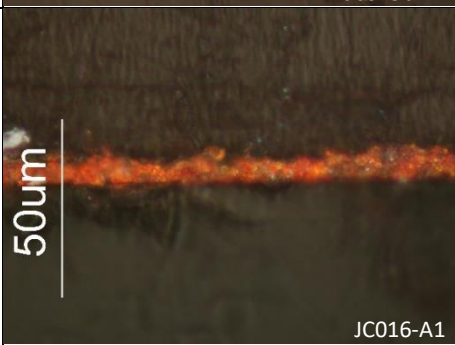
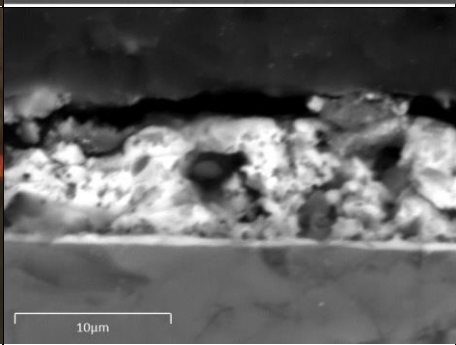
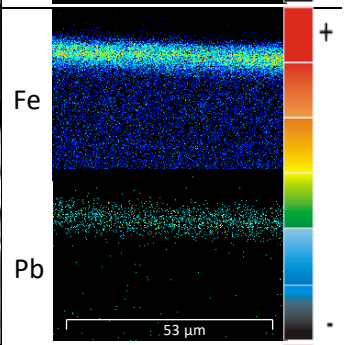
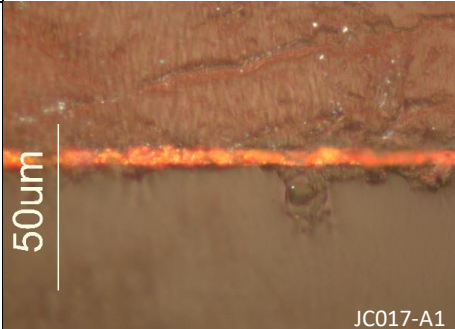
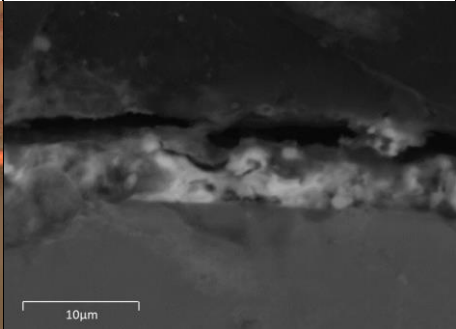
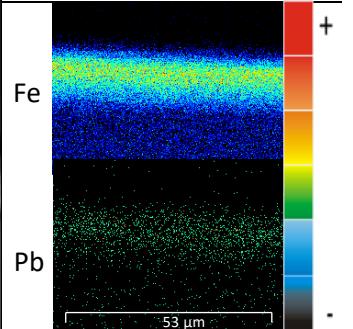
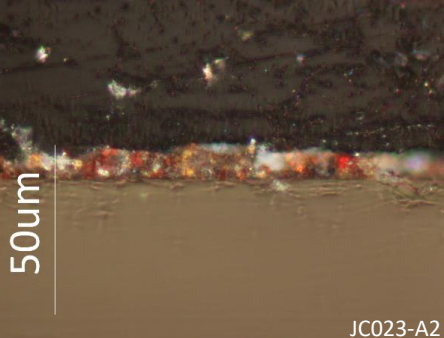
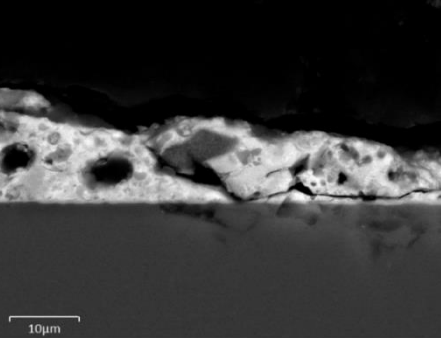
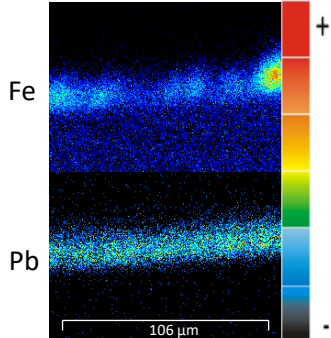
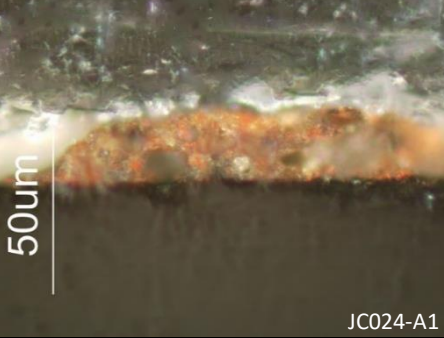
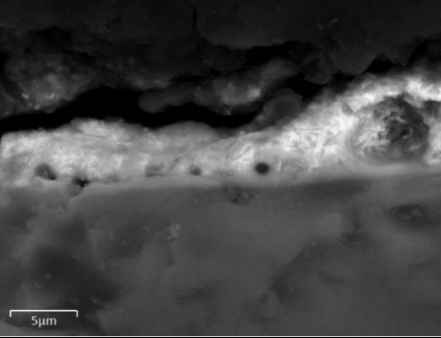
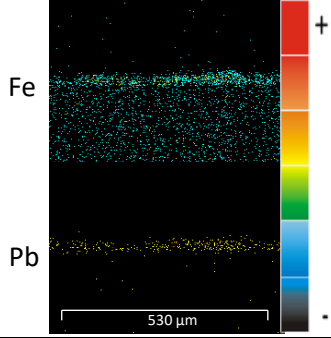
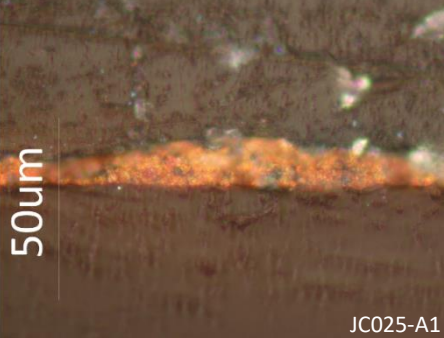
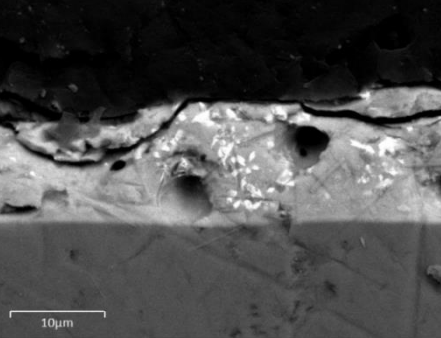
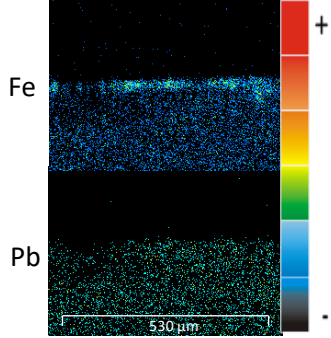
Data	MO	BSE	Mapas de Raios X
XIII/ XIV	 JC012-A1	 10µm	 Fe Pb 530 µm
1480	 JC013a-A1	 10µm	 Fe Pb 106 µm
1550	 JC015b-A1	 10µm	 Fe Pb 530 µm
1560	 JC016-A1	 10µm	 Fe Pb 53 µm
1625	 JC017-A1	 10µm	 Fe Pb 53 µm

Tabela 2 – (Cont.)

Data	MO	BSE	Mapas de Raios X
XVII	 <p>50um</p> <p>JC023-A2</p>	 <p>10µm</p>	 <p>Fe</p> <p>Pb</p> <p>106 µm</p>
XIX	 <p>50um</p> <p>JC024-A1</p>	 <p>5µm</p>	 <p>Fe</p> <p>Pb</p> <p>530 µm</p>
1900	 <p>50um</p> <p>JC025-A1</p>	 <p>10µm</p>	 <p>Fe</p> <p>Pb</p> <p>530 µm</p>

3.1.2. Caracterização composicional dos vidros e grisalhas

A caracterização composicional quantitativa das grisalhas e dos vidros de cada amostra foi realizada através de μ -PIXE, no caso das amostras colocadas em resina, e através de μ -EDXRF, no caso das amostras de maiores dimensões. Esta última resultou numa caracterização qualitativa e semi-quantitativa dos vidros e grisalhas. Os resultados completos podem ser encontrados no anexo 3.

Os vidros são materiais constituídos por formadores (SiO_2), modificadores (Na_2O , K_2O e PbO) e estabilizadores de rede (maioritariamente CaO), podendo por vezes conter elementos colorantes. São estes elementos que definem os diversos tipos de vidro, podendo estes ser sodo-cálcicos, potasso-cálcicos, vidros de chumbo, alcalinos mistos ou vidros com alto teor de cálcio e baixo teor alcalino (*HLLA – High Lime Low Alkali*).

Assim, através do sistema para classificação de vidros apresentado por Joost Caen (2009) [6], foi possível perceber que tipos de vidro se encontram presentes nas amostras analisadas. Na figura 3 é possível verificar que existem 20 vidros sodo-cálcicos, sendo estes os mais frequentes, 3 vidros potássicos, 4 alcalinos mistos e 16 HLLA, perfazendo um total de 43 vidros analisados.

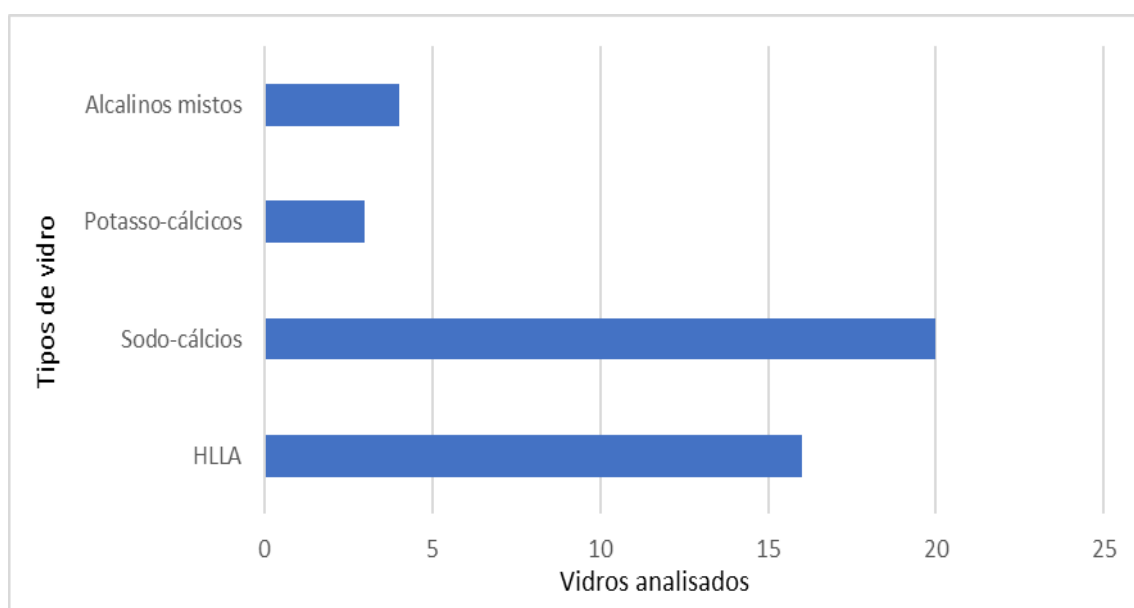


Figura 3 - Tipos de vidro presentes nas amostras analisadas

O principal elemento constituinte da grisalhas é o colorante, elemento este que lhe dá a tonalidade escura adequada para produzir traços e sombras. Este agente era comumente o ferro, mas ao longo dos tempos foi-se tornando frequente o uso de cobre em conjunto com o ferro. Assim, através da análise elementar realizada às grisalhas, por μ -PIXE e μ -EDXRF, foi possível perceber qual o principal elemento colorante e em que quantidades estas matérias eram utilizadas (a composição completa das grisalhas encontra-se no anexo 3).

Os resultados obtidos da análise das 53 amostras de grisalha (tabela 3) permitiram verificar que:

i) Nos Países Baixos e em França verifica-se que o ferro era o elemento utilizado como principal colorante. No séc. XIII era unicamente utilizado o ferro, sendo que a partir do séc. XIV foi introduzido o cobre à composição das grisalhas. Desde então todas as composições apresentam pequenas quantidades de cobre, encontrando-se o ferro em percentagens que variam entre cerca de 85-95%. No final do séc. XVII observa-se um aumento da percentagem de cobre, passando esta para cerca de 20%, sendo então possível concluir que a percentagem de cobre utilizada nestes países foi aumentando ao longo do tempo.

ii) As amostras provenientes de Inglaterra apresentam conter apenas ferro, existindo uma exceção que apresenta cerca de 20% de cobre (LS003).

iii) As amostras da Bélgica indicam uma percentagem de ferro entre os 90-99%, existindo também uma amostra que se distingue, apresentando cerca de 40% de cobre (JC024-A1).

Em ambos países as amostras analisadas datam de entre finais do século XIX e século XX.

iv) A única amostra analisada proveniente de Espanha contem cerca de 90% de ferro.

v) Em Portugal as concentrações de ferro aproximam-se das encontradas nos Países Baixos, situando-se entre 85-99%, sendo possível concluir que nos países da Europa ocidental o elemento colorante preferencial era o ferro, sendo por vezes adicionado o cobre em baixas quantidades.

vi) As amostras provenientes da Suíça, Alemanha e Áustria apresentam uma composição das grisalhas bastante diferente das restantes, com uma maior quantidade de cobre que de ferro, passando o cobre a estar presente em percentagens que variam entre os 25-70%, tornando este o colorante de eleição para a produção destas camadas pictóricas, podendo isto dever-se a uma maior facilidade de acesso ao cobre nestas regiões.

Tabela 3 - Percentagem de colorantes presentes nas amostras analisadas por μ -PIXE e μ -EDXRF

Proveniência	Data	Amostras	%Fe	%Cu	
			(Fe + Cu)	(Fe + Cu)	
Países Baixos ou França	XIII/XIV	JC001a	100%	0%	
		JC001b	100%	0%	
		JC001c	100%	0%	
		JC001d	95%	5%	
		JC012-A1	97%	3%	
França	1500/1550	LS001	90%	10%	
Países Baixos	1480	JC013a-A1	88%	12%	
		JC013b-A1	89%	11%	
	1520	JC014-A1	94%	6%	
	1535	JC002	88%	12%	
	1550	JC015a-A1	91%	9%	
		JC015b-A1	90%	10%	
	1560	JC016-A1	90%	10%	
	XVII	JC018-A1	83%	17%	
	1625	JC017-A1	99%	1%	
		JC017-A2a	94%	6%	
		JC017-A2b	96%	4%	
		JC017-A3	90%	10%	
	1650	JC019-A1	94%	6%	
		JC019-A2	91%	9%	
		JC020-A1	91%	9%	
		JC020-A2a	84%	16%	
	1680/1700	JC003	80%	20%	
	Portugal	1510/1518	T01	86%	14%
		XVI	J18 a9 13	99%	1%
	Inglaterra	1845	SS001	100%	0%
1884		SS002	100%	0%	
1950		SS004	100%	0%	
-		LS004b	100%	0%	
		LS005	100%	0%	
		LS002	99%	1%	
		LS003	78%	22%	
Bélgica		1858/1899	JC004	98%	2%
		1900	JC005	92%	8%
			JC006	98%	2%
	JC007		89%	11%	
	JC008		99%	1%	
	JC025-A1a		88%	12%	
	1950	JC009	97%	3%	
		JC010	96%	4%	
		JC011a	93%	7%	
		JC011b	95%	5%	
XIX	JC024-A1	63%	37%		
Suíça	XVII	JC021-A1	53%	47%	
		JC021-A2	58%	42%	
		JC022-A1a	75%	25%	
		JC023-A1	45%	55%	
		JC023-A2	33%	67%	
Alemanha	1912	SS003	60%	40%	
	-	GP003	74%	26%	
Áustria	-	GP004	68%	32%	
Espanha	-	GP002	90%	10%	
-	-	GP001	89%	11%	

A quantidade de fundente e colorante utilizada na produção das grisalhas era algo que, tal como a percentagem de colorantes, variava bastante entre regiões, séculos e artistas. Contudo, foi possível perceber como era dividida esta percentagem (em média) entre países e séculos.

Iniciando pelas diferenças observadas entre séculos, tal como indicado na fig. 4 verifica-se que a percentagem de fundente se situa entre cerca de 40% e 70%, alterando consoante a época. Segundo Schalm [4], a percentagem ótima de pigmento/fundente é de 1:3. Assim, é possível verificar que as épocas onde as quantidades utilizadas se aproximam mais a estes valores são os séculos XV e XVII. Já nos restantes períodos comprova-se um declínio da percentagem de fundente, passando as grisalhas a conter mais colorante.

Na Fig. 5 encontram-se apresentadas as diferenças de percentagem na composição das grisalhas entre países. De acordo com o exposto, foi possível perceber que os países que utilizam as maiores concentrações de fundente são a Suíça e Portugal, situando-se estes a cerca de 80%. Por oposição, o país que utiliza uma menor quantidade de fundente é a Espanha, exibindo cerca de 20% deste material, no entanto este resultado carece de valor estatístico por ter sido analisada apenas uma amostra. Os restantes países demonstram conter uma composição similar, encontrando-se fundente em percentagens que se situam entre 40-55%, indicando que as concentrações utilizadas na maioria dos países seria de cerca de 1:1.

Comparando estes resultados, quando possível, com a literatura encontrada, foi possível perceber que, relativamente às amostras portuguesas, estas concentrações de pigmento/fundente são representativas do que é comumente encontrado, razão de 1:3. O mesmo não acontece com a amostra da Espanha, pois a literatura comprovou que a razão pigmento/fundente frequentemente encontrada é a de 1:3, apresentando a grande maioria das amostras uma maior quantidade de fundente que de pigmento. Quanto aos Países Baixos, a literatura atestou que entre os sécs. XIII e XV era utilizado o ferro como agente colorante, e que a partir do século XVI começou a ser utilizada uma mistura de ferro e cobre. A razão pigmento/fundente encontra-se também dentro dos valores esperados, sendo inicialmente utilizado uma proporção de 2:1 e do século XVI adiante uma proporção de 1:1 (anexo 4 - tabela 11).

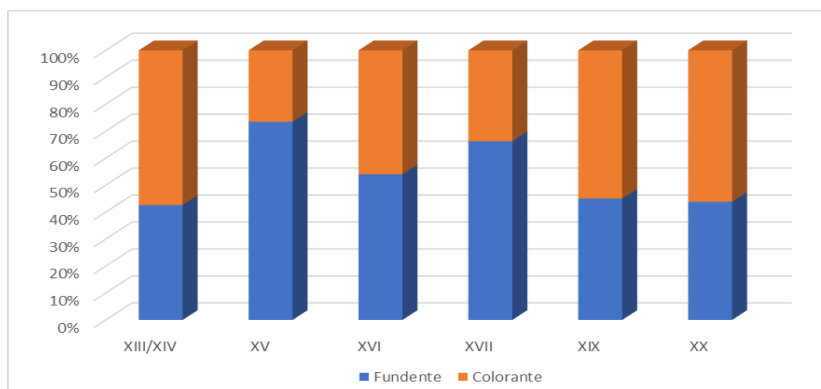


Figura 4 - Média das percentagens de fundente e pigmento das grisalhas analisadas entre séculos

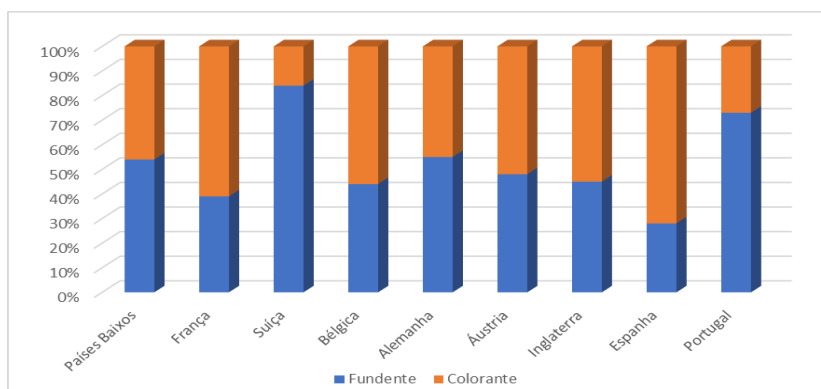


Figura 5 - Média das percentagens de fundente e pigmento das grisalhas analisadas entre países

3.2. Reproduções históricas de Amarelo de Prata

3.2.1. Receitas de Amarelo de Prata

Nos diversos tratados consultados foram encontrados um total de 16 receitas, tal como é possível observar na tabela 4. Nesta é possível ver, para além da autoria atual e original, o título de cada receita, o número da mesma no tratado, a página em que é possível encontrá-las e ainda o número e abreviatura dado a cada, encontrando-se estes em sequência dentro de cada manuscrito.

Todas as receitas foram transcritas e traduzidas, de modo a facilitar a leitura e compreensão das mesmas e permitindo a identificação das diversas matérias que compõem cada uma. Desta forma, no anexo 6, é possível encontrar a transcrição original (e traduções encontradas caso fosse necessário), como também a tradução realizada.

A tabela 5 apresenta os ingredientes constituintes de cada receita, encontrando-se estes divididos em seis categorias: Fontes de prata, sais, ocres, outros materiais, meios ácidos e veículos.

As receitas de amarelo de prata têm como base da sua constituição dois ingredientes principais: a prata e uma argila ou ocre. A prata, sendo o elemento que compõe esta tinta, encontra-se presente em todas as receitas, sendo maioritariamente utilizadas limalhas de prata pura, mas verificando-se também a presença de ligas de prata provenientes de moedas. Quando não é referido o tipo de moeda de prata utilizada, pressupõe-se que se utilizavam as moedas presentes na altura, podendo estas alterar a sua composição entre países e séculos. Assim, foi essencial verificar a data e proveniência de cada tratado para se poder identificar as moedas de prata utilizadas. Foi então possível perceber que estas moedas continham uma percentagem de prata que variava entre os 90% e 98%, sendo a restante percentagem correspondente a, essencialmente, cobre. Quanto ao meio oxidante, verificou-se que em grande maioria das receitas era utilizado algum tipo de ocre amarelo, encontrando-se também em alguns casos a presença de ocre vermelho e argila.

Como a prata era frequentemente utilizada como um sal de prata, facilitando a sua deposição no vidro, era necessário acrescentar algum elemento que a convertesse para este material. Verificou-se então que a matéria prima de eleição era o enxofre, que, com recurso a temperaturas elevadas, tornava a prata em sulfureto de prata.

De modo a facilitar a obtenção de prata em pó, eram, por vezes, utilizados meios ácidos; estes transformavam a prata permitindo que se obtivesse um pó fino. A utilização de ácidos ajuda na deposição da prata no vidro pois torna as partículas bastante pequenas e finas e transforma a prata num sal.

Apesar de não ser comum a utilização de veículos nesta tinta, pois é um material que se deposita no vidro, não necessitando de elementos que ajudem na adesão ao vidro, em algumas receitas encontra-se a presença dos mesmos. Pensa-se que a presença destes veículos possa servir para manter as partículas de prata unidas, impedindo que se dispersem e formem aglomerados. Assim, é de esperar que as receitas que contenham estes elementos adquiram uma camada homogénea.

Tabela 4 - Total de receitas encontradas, com referências atuais e originais. As receitas reproduzidas estão marcadas a cinzento.

Tratado/Receituário original			Receitas históricas				Referência	
Data	Autor/ Manuscrito	Abrev.	Nº	Fólio/ Pág.	Nº original	Receita	Fonte	Data
1400	Antonio de Pisa	AP	1	f.2v	[12]	La couleur jaune	Antonio de Pisa	1400
			2	f.7v	[36]	Si tu veux faire les verres jaune		
			3	f.7v	[37]	Si tu veux faire cette couleur jaune plus intense		
Séc. XV	Manuscrito de Bolonha	MB	1	542	318	To make a fine yellow for miniatures and other things	Mary Merrifield	1849
Séc. XVI	Manuscrito de Marciana	MM	1	614	325	Divers colours for colouring window-glasses and other works		
1676	André Félibien	AF	1	251	-	-	André Félibien	1676
1679	Johannes Kunckel	JK	1	361	XLIX	Beau jaune fait avec l'argent	Baron D'Holbach Pierre Le Vieil	1752 1774
			2	362	L	Autre jaune		
			3	363	LI	Autre jaune		
			4	363	LII	Autre		
			5	363	LIII	Autre		
			6	364	LIV	Autre		
			7	365	LVI	Autre jaune		
1868	Georges Bontemps	GB	1	354	-	-	Georges Bontemps	1868
			2	355 e 726	-	-		
			3	729	-	Autre jaune transparent		

Tabela 5 - Ingredientes presentes nas diversas receitas, encontrando-se assinaladas as receitas reproduzidas.

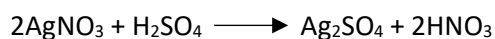
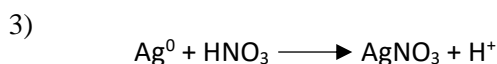
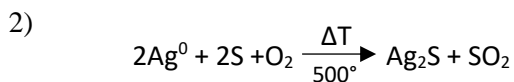
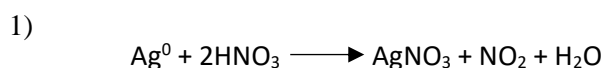
	Ingredientes	Autores e Receitas															
		AP			MB	MM	AF	JK							GB		
		1	2	3	1	1	1	1	2	3	4	5	6	7	1	2	3
Prata	Limalhas de prata	X	X	X		X	X	X	X	X		X	X		X	X	
	Moedas de prata				X						X			X			
	Clorohidrato de prata																X
Saís	Enxofre				X		X		X	X	X	X	X				
	Sal comum				X												
Ocreos	Ocre amarelo			X					X	X		X	X	X			
	Ocre vermelho						X										
	Ocre francês				X												
	Terra colónia										X						
	“Terre de pipe”																X
	Óxido de ferro vermelho														X	X	
Outros	Argila							X									
	Laminas de cobre							X									
	Antimónio								X						X		
Meios ácidos	Vidro de antimónio											X					
	Água forte							X									
	Urina								X	X							
	Álcool										X						
	Ácido nítrico															X	
Veículos	Ácido sulfúrico														X	X	
	Gema de ovo	X															
	Goma arábica				X	X								X			
	Mel					X											

3.2.2. Reações teóricas das receitas produzidas

Tal como referido anteriormente, a prata quando submetida a altas temperaturas e quando em contacto com agentes oxidantes penetra no vidro tornando-se depois prata metálica (Ag^0), que posteriormente dará origem a uma cor amarela. Como em algumas receitas esta é utilizada como prata metálica (Ag^0) é necessário que, em primeiro lugar, a prata oxide para Ag^+ de modo a difundir no vidro, através de uma troca iónica com o elemento alcalino presente no mesmo. Contudo para que ocorra a formação de nanopartículas é necessário que a prata reduza novamente a Ag^0 .

Assim, as reações que se seguem são uma proposta dos processos que ocorrem durante a produção de algumas receitas de amarelo de prata.

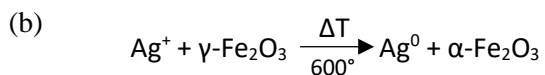
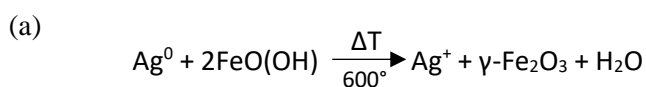
Para a produção das receitas históricas foram executados três processos de transformação da prata, sendo eles a redução a pó de prata (1), a produção de sulfureto de prata (2) e o tratamento com ácidos (3), resultando nas reações base que se seguem:



Desta forma as reações que ocorrem na produção de amarelo de prata baseiam-se nas anteriores, onde o primeiro passo começa no tratamento da prata de acordo com o descrito nas receitas (prata sem tratamento, transformada em sulfureto ou tratada com ácido).

Um dos métodos utilizados para transformar a prata metálica em Ag^+ é a utilização de um pigmento ocre (goethite) na tinta. Esta reação da prata com a goethite presente ($\text{FeO}(\text{OH})$) resulta, em primeiro lugar, numa desidratação da mesma e na oxidação da prata, obtendo-se como reação intermédia uma mistura de prata com maghemite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), composto com uma mistura de estados de oxidação ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$), reação (a). É depois deste processo que a prata penetra no vidro, existindo uma reação de redução da mesma para o seu estado metálico devido à presença do ferro existente na composição do vidro, em conjunto com a transformação da maghemite para hematite

(α -Fe₂O₃), com estado de oxidação (Fe³⁺), reação (b), produzindo as seguintes reações (ver figura 10 - anexo 9):



Sabendo-se que o pigmento ocre é utilizado na maioria das receitas e que a produção de AgSO₂ e Ag₂SO₄ transforma a prata em Ag⁺, levanta-se a questão da necessidade da utilização do ocre em conjunto com o sulfureto e sulfato de prata. É possível que a formação destes não oxide totalmente a prata metálica, sendo então essencial a presença do ocre para ajudar a transformar a prata em Ag⁺. Assim, depois de obtidos os pós de prata, é acrescentado o ocre, que podia ser calcinado ou não (hematite (Fe₂O₃) ou goethite (FeO(OH))), respetivamente) e o ligante (caso a receita o refira).

Por fim a tinta era levada ao forno a 600°C, fazendo com que a prata penetre no vidro e lhe confira a cor desejada, sendo depois retirado o ocre e partículas de prata que não reagiram, da superfície.

3.2.3. Métodos de Produção

Das 16 receitas encontradas, foram selecionadas 10 para serem reproduzidas e analisadas, encontrando-se assinaladas anteriormente. O primeiro caráter de seleção centrou-se na tentativa de reproduzir pelo menos uma receita de cada tratado. As restantes foram selecionadas segundo os materiais que as constituíam, tentando que as matérias primas principais fossem as mesmas, de forma a facilitar a sua obtenção e a possibilitar a comparação entre receitas.

A reprodução das receitas foi iniciada pela moagem da prata e calcinação da mesma com enxofre. Devido à dificuldade encontrada na moagem deste material, pela rigidez do mesmo, foram realizados diversos testes para perceber qual o método mais eficaz para a obtenção de prata em pó. Os instrumentos e procedimentos utilizados para este teste foram: moagem num pórfiro, num almofariz, num moinho de pilão e obtenção de prata através de uma reação química de troca de iões de prata por iões de cobre numa solução de nitrato de prata (método descrito na receita JK1).

O processo que obteve melhores resultados foi o método de troca de iões. Este processo consiste em colocar uma placa de cobre (previamente polida de modo a retirar impurezas e oxidações) numa solução aquosa de nitrato de prata e deixar repousar durante alguns minutos. Quando o nitrato deixa de reagir com o cobre, o processo termina, sendo removida a placa de cobre da solução e filtrada toda a prata obtida. Esta prata foi utilizada nas receitas AP1, AP2, AP3, MM1 e JK1.

A temperatura utilizada na calcinação da prata foi de 500°C, com tempos de 12h e 24h e uma rampa de 180°C, existindo algumas variações de tempo pois nem sempre era possível obter os melhores resultados mantendo estes fatores constantes, sendo então escolhidas as temperaturas que melhores resultados obtiveram. Este processo foi empregue nas receitas AF1, JK3, JK4 e JK5, sendo utilizado uma liga de prata na receita JK4.

As receitas que não exigiam nenhum destes processos foram executadas de acordo com o descrito nas mesmas.

Depois de preparadas as receitas, iniciou-se a aplicação destas em pequenos quadrados de vidro, de forma a testar a aplicabilidade da tinta, a cor obtida e a homogeneidade da mesma. Desta forma, adicionou-se apenas água às tintas que não referiam qualquer tipo de veículo, sendo estas, de seguida, depositadas no vidro com um pincel, tentando obter uma camada de prata homogénea à superfície do mesmo. Os veículos referidos e utilizados foram a goma arábica e a têmpera de ovo, sendo estes preparados em solução. A goma arábica foi moída até se obter um pó fino e de seguida foi adicionada água à mesma de modo a obter uma substância fluída. A têmpera de ovo foi iniciada com a separação da gema de ovo da clara e de seguida a remoção da película que envolve a mesma, por fim foi adicionada água à gema para formar a têmpera. Todos os materiais e quantidades utilizadas nas diversas receitas podem ser encontrados no anexo 7 – tabela 14.

O último passo realizado foi a cozedura das tintas, sendo utilizados tempos e temperaturas iguais em todas as receitas de forma a ser possível observar se existem diferenças de cor nas diversas receitas. Assim, utilizou-se uma temperatura de 600°C durante 30 minutos, com uma rampa de aquecimento de 120°C/hora. Depois da cozedura os vidros foram lavados com água de modo a retirar o ocre e partículas de prata que ficaram à superfície.

Quando obtidos todos os pós de prata para a produção das tintas, estes foram analisados e caracterizados por DRX. Os difratogramas de raios X (figura 6) confirmaram que o pó de prata se tratava de Ag^0 e que na prata pura e liga de prata calcinadas com enxofre ocorreu a formação de Ag_2S . A liga de prata apresenta ainda picos de Ag^0 indicando que existe prata que não reagiu com o enxofre [25,26].

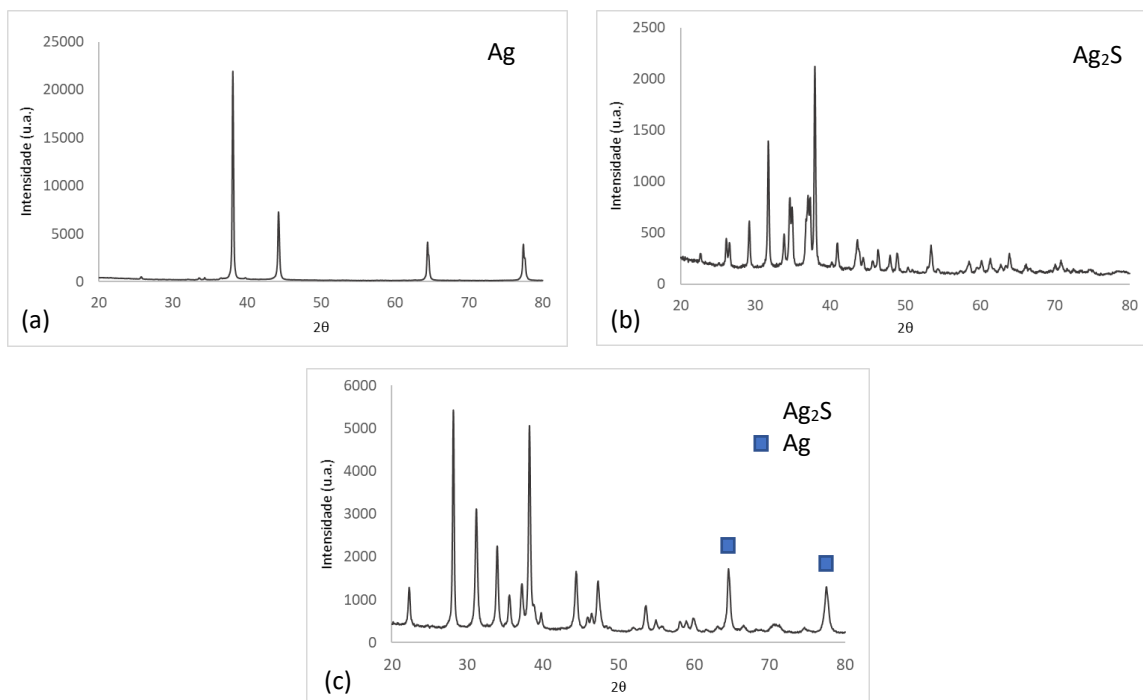


Figura 6 - Difratogramas de Raios X de pó de prata (a), prata pura calcinada com enxofre (b) e liga de prata calcinada com enxofre (c)

3.2.4. Caracterização das camadas pictóricas

Na Figura 7 apresentam-se as reproduções das receitas de amarelo de prata realizadas. Um dos fatores que maior importância tem quando se utiliza amarelo de prata é a cor obtida, já que, para cada receita, esta pode alterar com a temperatura utilizada, o tipo de meio oxidante e a quantidade de prata presente na tinta. Assim, de modo a facilitar a análise da cor obtida, todas as receitas foram expostas às mesmas condições de cozedura, sendo estas indicadas anteriormente. Deste modo, é possível verificar que os maiores fatores a considerar nas cores obtidas é a quantidade de grãos de prata presentes na tinta e o meio oxidante. Por consequência, as amostras com uma cor mais clara, atingindo um leve tom de amarelo, são as amostras AP2 e MM1, sendo estas as amostras em que não foi utilizado ocre, enquanto que, pelo contrário, as amostras com um tom mais escuro, atingindo um laranja acastanhado, são as amostras AF1 e JK4, sendo estas duas das amostras onde se utilizou um sal de prata (sulfureto de prata). Esta característica é confirmada também pela percentagem de prata presente nas amostras, onde as mais claras apresentam uma percentagem mais baixa deste elemento, indicando que não existiu uma grande deposição da mesma no vidro, e as mais escuras apresentam valores mais altos. Verificou-se ainda que as amostras com percentagens de prata mais elevadas são as amostras JK3 e JK5; isto demonstrou que as manchas presentes nestas amostras devem corresponder aos aglomerados de nanopartículas de maiores dimensões.

Tal como é possível verificar, a homogeneidade das camadas é algo bastante difícil de obter, dado que este é um fator que pode ser influenciado pelo tamanho das partículas de prata e pelo método de aplicação da tinta, indicando que quanto maiores forem as partículas e que se a aplicação da camada causar aglomerados, maior será a heterogeneidade das camadas. Desta forma, é possível observar quais as receitas que apresentam estas características, sendo elas a AP1, AP2, JK3 e JK5. As amostras JK3 e JK5 contêm uma camada heterogénea pois a aplicação da tinta no vidro resultou na formação de aglomerados de partículas, fator este que foi transferido para o vidro durante a cozedura, provocando as manchas apresentadas. Este aspeto influenciou ainda, tal como referido, a percentagem de prata presente nas amostras. As amostras AP1 e AP2 são duas das amostras onde não foi utilizado ocre. No primeiro caso, as manchas observadas podem ter origem no veículo utilizado, a têmpera de ovo, pois sendo este um material viscoso, pode ter provocado uma união de partículas durante a secagem. No segundo caso, é apenas referida a utilização de prata na receita, dizendo que esta deve ser moída muito finamente. Não sendo indicado qualquer veículo, este elemento foi aplicado, unicamente, com o auxílio de água. Desta forma, a heterogeneidade observada pode indicar que o excesso de água não é aconselhado, pois causa a agregação de partículas. Assim é necessário formar uma tinta fluída, mas não aguada.

As amostras AF1, JK1 e JK4, apresentam alguma heterogeneidade, apesar de bastante tênue, indicando que uma melhor aplicação das camadas deve ser executada, pois este fator influencia bastante os resultados obtidos.

Dos compostos provenientes das receitas, para além da prata foram detetados vestígios de cobre em algumas amostras (anexo 8 – tabela 15). Este resultado era já esperado para a amostra JK4, pois foi a única amostra onde foi utilizado uma liga de prata, com uma pequena percentagem de cobre. As restantes amostras que apresentam cobre, são as amostras onde foi utilizado o pó de prata obtido através de uma reação de troca iónica com iões de cobre, indicando que existiu contaminação de cobre no pó obtido.

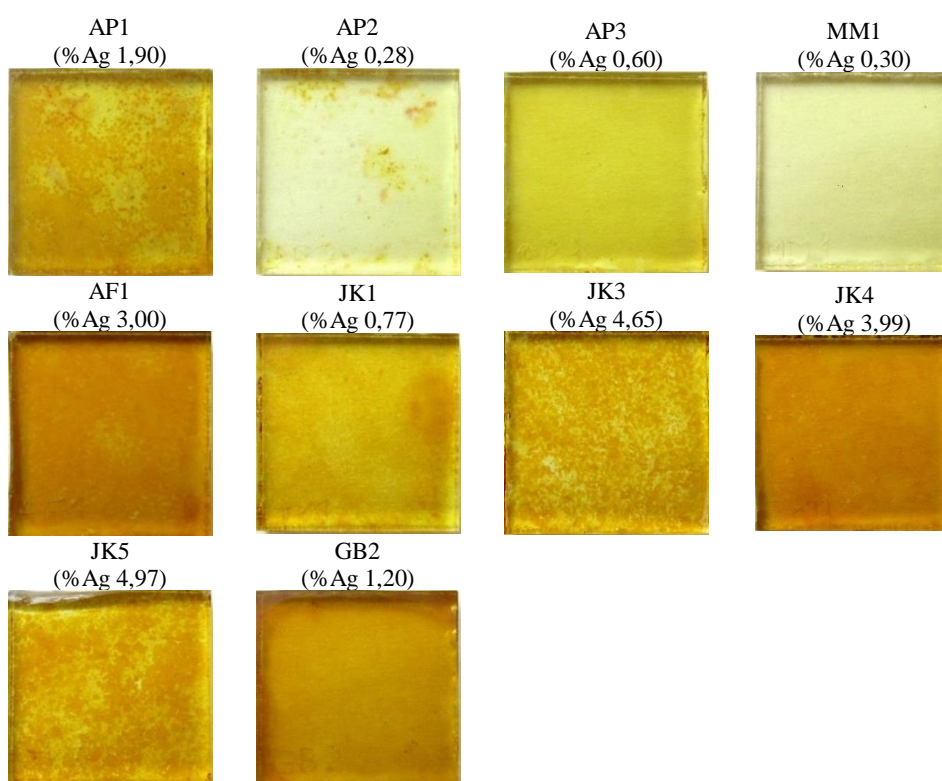


Figura 7 - Reproduções de Amarelo de Prata em luz refletida

Na tabela 6 apresenta-se a razão Ag/SiO₂ obtida para cada uma das amostras. Através desta comprova-se o acima descrito, verificando que a amostra JK4 tem uma maior quantidade de prata, apresentando um tom mais escuro e são as amostras AP2 e MM1 que apresentam concentrações de prata mais baixas, atestando que a quantidade de prata presente no vidro influencia a cor obtida.

Tabela 6 - Razão Ag/SiO₂ presente em cada amostra

Amostras	Ag/SiO ₂
AP1	0,028
AP2	0,004
AP3	0,008
MM1	0,004
AF1	0,043
JK1	0,010
JK3	0,069
JK4	0,058
JK5	0,075
GB2	0,016

3.2.4.1. Caracterização das camadas – análise de UV-Vis

A técnica de espectroscopia de UV-Vis é comumente utilizada para determinar qual o agente e cromóforo presente que origina a cor observada, sendo a absorção obtida fortemente influenciada pelo tamanho das partículas. Segundo a literatura, a prata exibe uma única banda com um máximo a cerca de 410 nm, que está relacionado com a dimensão das nanopartículas e, sendo este o elemento colorante das amostras, é esta banda que se espera obter [12,28]. A largura das bandas está relacionada com a dispersão de tamanhos de nanopartículas [27].

Na figura 8 é possível observar uma sobreposição de todos os espectros de absorvância obtidos, para as amostras e vidro de base. Assim, tal como seria de esperar, todos os espectros das amostras apresentam a banda representativa da prata a cerca de 410nm, encontrando-se esta no estado de oxidação Ag^0 .

Através destes espectros é possível relacionar a cor obtida com a intensidade observada em cada uma. Desta forma, iniciando pelo vidro de base, sendo este incolor, não apresenta qualquer banda no espectro. Tal como referido anteriormente, as amostras com uma coloração clara são a AP2 e MM1, correspondendo estas às amostras que apresentam bandas de menor intensidade. Por oposição, a amostra com uma coloração mais acentuada é a amostra JK4, que corresponde à banda de maior intensidade. A maior largura e a presença de uma possível segunda banda sugere uma maior dispersão do tamanho dos aglomerados de nanopartículas de prata [11].

Assim comprova-se que a cor obtida e intensidade adquirida se relacionam diretamente com o tamanho e distribuição das partículas de prata presentes nas amostras.

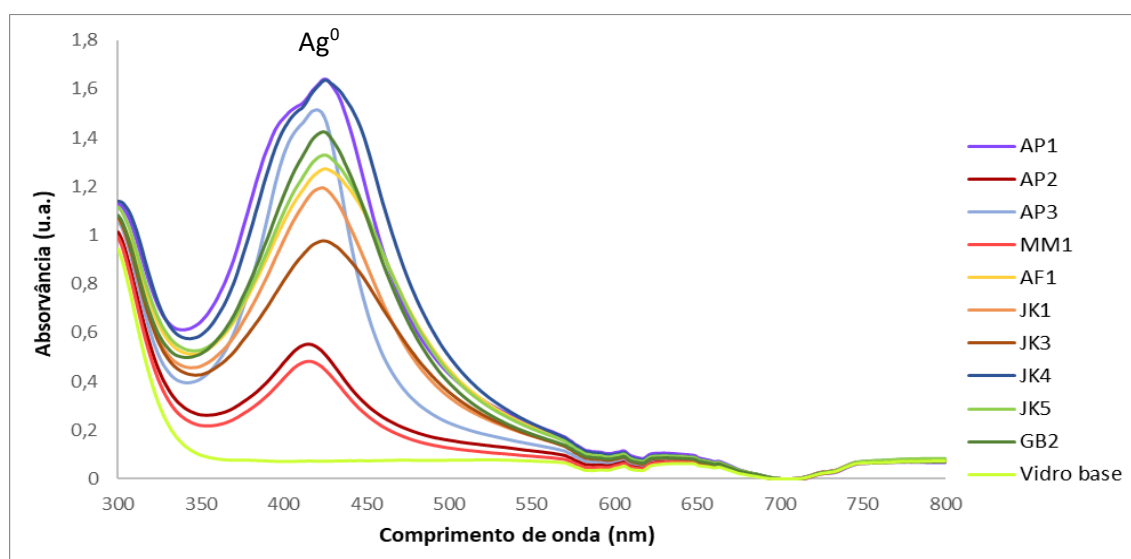


Figura 8 - Espectros de absorvância das receitas produzidas e do vidro de base utilizado

3.2.4.2. Comparação com Amostras Históricas

De forma a perceber se existem semelhanças entre as reproduções realizadas e amarelos de prata provenientes de amostras históricas, foram realizadas análises de UV-Vis a algumas amostras. Na figura 9 são apresentados espectros de absorção de amarelos de prata presentes em amostras analisadas neste estudo (anexo 1 – tabela 7).

Os picos encontrados nos espectros situam-se entre 410 e 420nm, sendo possível confirmar que são comprimentos de onda que correspondem aos valores de absorção da prata. É ainda possível observar que os espectros obtidos para amostras históricas se assemelham aos das reproduções, indicando que os métodos utilizados e os resultados obtidos foram os esperados relativamente ao tom e intensidade da cor. Os espectros apresentam também uma maior dispersão do tamanho de nanopartículas, o que é indicado pela maior largura das bandas.

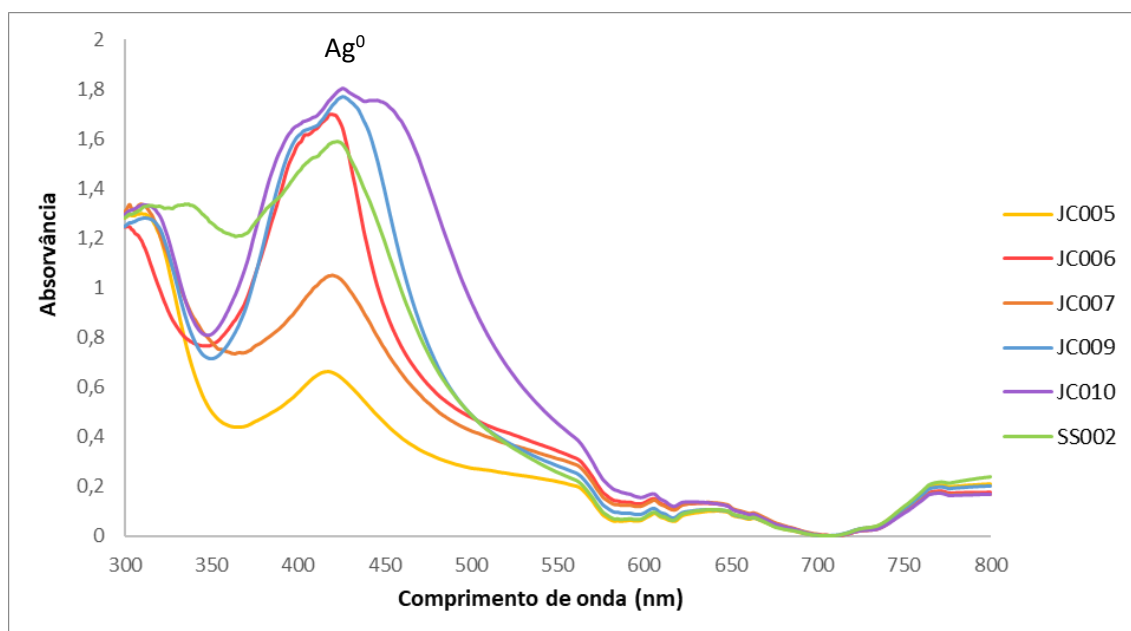


Figura 9 - Espectros de absorvância de amarelos de prata históricos

4. Conclusão

4.1. Grisalhas

As análises realizadas às amostras de grisalha contribuíram para a criação de um mapa espaço temporal da produção de tintas para vitral. Com a análise morfológica, observou-se que as camadas pictóricas apresentam espessuras entre os 10 e 70 μm , tendo as mais comuns uma camada entre 10 a 40 μm . Verificou-se ainda que, pela interface observada, é possível que as grisalhas dos séculos XVII e XIX tenham sido submetidas a temperaturas mais elevadas que as restantes, podendo indicar que esta era uma característica comum nestes períodos de tempo. Grande parte das amostras estudadas apresentam uma camada de aspeto granular, onde por vezes se verifica a presença de grãos de pigmento, podendo estes ser de pequenas ou grandes dimensões. Com estes fatores foi demonstrada a heterogeneidade da maioria das camadas em estudo, comprovando-se que a moagem do pigmento era uma tarefa de difícil execução, causando granularidade nas grisalhas, bem como diferenças de espessura da tinta.

Através da caracterização química, foi comprovado que o elemento colorante de eleição, nos países da Europa ocidental, era o ferro, sendo por vezes adicionado cobre em pequenas quantidades e subindo ligeiramente a percentagem ao longo dos tempos. Países como a Suíça, Alemanha e Áustria apresentam composições dispare das restantes, passando o cobre a ter um maior destaque, podendo apresentar percentagens que chegam aos 70%.

A análise das concentrações de fundente e pigmento utilizadas nestas camadas pictóricas, comprovou que apenas nos séculos XV e XVII eram realizadas composições com proporções de pigmento/fundente de 1:3, sendo estas consideradas ótimas pela literatura. Nos restantes períodos, a percentagem de fundente ronda os 40%. Considerando a proveniência das amostras, o país que demonstrou conter amostras com uma maior concentração de fundente foi a Suíça, encontrando-se este a cerca de 80%. A média dos restantes países situa-se entre os 40 e 55%, indicando que a proporção mais comumente utilizada era a de 1:1.

A literatura comprovou que as composições das grisalhas em Portugal e nos Países Baixos estão de acordo com o indicado na literatura, podendo estas amostras ser utilizadas como referência para os valores encontrados nas composições destes países. Para a Espanha o mesmo não sucedeu, verificando-se que a razão pigmento/fundente mais frequente nestas grisalhas é de 1:3.

4.2. Amarelos de Prata

No trabalho relativo às receitas de amarelo de prata, foram selecionadas e produzidas 10 receitas com base nas informações encontradas nos tratados. Sabendo que os fatores que mais influenciam as cores obtidas são a quantidade de prata presente na tinta e o meio oxidante utilizado, foi possível perceber que as amostras que obtiveram um tom mais claro, um leve tom de amarelo, foram amostras que não continham ocre ou um sal de prata na sua composição. Não existindo um meio que ajude na oxidação da prata, esta demora mais tempo a penetrar no vidro, sendo de esperar que a cor adquirida seja mais clara que as restantes. Por oposição, as amostras mais escuras, com um tom de laranja acastanhado, são amostras que contêm sulfureto de prata, comprovando que quando a prata se encontra presente como um sal, a deposição no vidro é facilitada.

A reprodução das receitas possibilitou perceber que a camada pictórica obtida e a sua homogeneidade são grandemente influenciadas pelo tamanho das partículas utilizadas e pelo modo de aplicação da tinta. A maior heterogeneidade foi observada nas amostras onde a aplicação da tinta não foi bem-sucedida, resultando na formação de aglomerados que deixaram manchas mais delineadas no vidro. O veículo utilizado na aplicação desta tinta é um elemento que consegue também afetar a cor obtida, sendo que a viscosidade do mesmo pode causar uma união de partículas durante a secagem.

A análise elementar demonstrou que o cobre, quando presente nas receitas, é um elemento que deixa vestígios no vidro. Este elemento permite identificar receitas que contenham uma liga de prata, ou que, tal como foi observado, contenham contaminações deste material. Esta análise permitiu ainda comprovar que as amostras que apresentam maiores percentagens de prata são as que contêm sulfureto de prata, e ainda as amostras onde se formaram aglomerados de partículas.

Os espectros de absorção realizados às amostras comprovam que o elemento colorante é a prata, encontrando-se esta no estado de oxidação Ag^0 . A cor observada não só se relaciona diretamente com a intensidade obtida, como também está diretamente ligada ao tamanho e distribuição das partículas de prata.

Assim, é possível concluir que as receitas que apresentam resultados mais favoráveis são as que utilizam um sal de prata, neste caso sulfureto de prata, para obtenção da tinta, bem como as que apresentam ocre na sua composição.

5. Referências Bibliográficas

- [1] P. Redol, *O Mosteiro da Batalha e o Vitral em Portugal nos séculos XV e XVI*. Batalha: Câmara Municipal da Batalha, 2003.
- [2] O. Schalm *et al.*, «Enamels in stained glass windows: Preparation, chemical composition, microstructure and causes of deterioration», *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.*, vol. 64, n. 8, pp. 812–820, 2009.
- [3] M. Vilarigues, P. Fernandes, L. C. Alves, e R. C. da Silva, «Stained glasses under the nuclear microprobe: A window into history», *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 267, n. 12–13, pp. 2260–2264, Jun. 2009.
- [4] O. Schalm, «Characterization of Paint Layers in Stained Glass Windows», University of Antwerp, 2000.
- [5] M. Vilarigues e R. C. da Silva, «Ion beam and Infrared analysis of medieval stained glass», *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 79, n. 2, pp. 373–378, 2004.
- [6] J. Caen, *The Production of Stained Glass in the County of Flanders and Duchy of Brabant from the XVth to the XVIIIth Centuries: Materials and Techniques*. Antwerp: Brepols Publishers, 2009.
- [7] M. Verità, «Composition, Structure et Mécanisme de Détérioration des Grisailles», em *Dossier de la Commission Royale des Monuments, Sites et Fouilles*, 3, 1996, pp. 61–68.
- [8] T. Pradell *et al.*, «Materials, Techniques, and Conservation of Historic Stained Glass “Grisailles”», *Int. J. Appl. Glas. Sci.*, vol. 7, n. 1, pp. 41–58, 2015.
- [9] N. Carmona, M. A. Villegas, e 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, n. 16, pp. 5936–5945, 2006.
- [10] N. Carmona, K. Wittstadt, e H. Römich, «Consolidation of paint on stained glass windows: Comparative study and new approaches», *J. Cult. Herit.*, vol. 10, n. 3, pp. 403–409, 2009.
- [11] J. Delgado, M. Vilarigues, A. Ruivo, V. Corregidor, R. C. Da Silva, e L. C. Alves, «Characterisation of medieval yellow silver stained glass from Convento de Cristo in Tomar, Portugal», *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 269, n. 20, pp. 2383–2388, 2011.
- [12] J. M. F. Navarro, *El Vidrio*, 3ª edição. Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 2003.
- [13] S. Pérez-Villar, J. Rubio, e J. L. Oteo, «Study of color and structural changes in silver painted medieval glasses», *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 354, n. 17, pp. 1833–1844, 2008.
- [14] D. Jembrih-Simbürger *et al.*, «The colour of silver stained glass - analytical investigations carried out with XRF, SEM/EDX, TEM, and IBA», *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 17, n. 4, pp. 321–328, 2002.
- [15] K. C. Barley, «Tests et observations à propos de l’usage du jaune d’argent», em *Dossier de la Commission Royale des Monuments, Sites et Fouilles*, 3, 1996, pp. 117–122.
- [16] O. Véron, J.-P. Blondeau, D. D. S. Meneses, e C. A. Vignolle, «Characterization of silver or copper nanoparticles embedded in Soda-lime glass after a staining process», *Surf. Coatings Technol.*, vol. 227, pp. 48–57, 2013.
- [17] A. Chorfa, N. Belkhir, F. Rubio, e J. Rubio, «Silver diffusion and coloration of soda lime and borosilicate glasses Part 1: Effect on the transmission and coloration of stained glasses», *Ceram. - Silikaty*, vol. 56, n. 1, pp. 69–75, 2012.
- [18] L. Carlyle, *The Artist’s Assistant - Oil Painting Instruction Manuals and Handbook in Britain 1800-1900 with Reference to Selected Eighteenth-century Sources*, 1ª edição.


- Archetype Publications, 2001.
- [19] C. Lautier e D. Sandron, Eds., *Antonio de Pise - L'Art du vitrail vers 1400*. Comité des travaux historiques et scientifiques, 2008.
- [20] M. Merrifield, *Original Treatises on the Arts of Painting*. London: John Murray, 1849.
- [21] A. Félibien, *Des Principes de l'Architecture, de la Sculpture, de la Peinture, et des autres arts qui en dependent*. Paris: Jean-Baptiste Coignard, 1676.
- [22] B. D'Holbach, *Art de la Verrerie, de Neri, Merret et Kunckel*. Paris: Durant e Pissot, 1752.
- [23] P. Le Vieil, *L'Art de la Peinture sur Verre et de la Vitrierie*. 1774.
- [24] G. Bontemps, *Guide du Verrier*. Paris: Librairie du Dictionnaire des Arts et Manufactures, 1868.
- [25] M. Tsuji *et al.*, «Synthesis of Au@Ag@Cu trimetallic nanocrystals using three-step reduction», *R. Soc. Chem.*, vol. CrystEngCo, n. 15, pp. 1345–1351, 2013.
- [26] Y. Zhang, X. Xie, M. Liang, S. Xie, J. Chen, e W.-J. Zheng, «Facile synthesis of S-Ag nanocomposites and Ag₂S short nanorods by the interaction of sulfur with AgNO₃ in PEG400», *IOP Publ.*, vol. Nanotechno, n. 27, 2016.
- [27] D. Cruz, «Biosíntese e Caracterização de Nanopartículas Metálicas», Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, 2010.
- [28] J. M. P. Coelho, C. Silva, A. Ruivo, e A. P. De Matos, «Infrared Nanosecond Laser Radiation in the Creation of Gold and Copper Nanoparticles», *Mater. Sci. Forum*, vol. 730–732, pp. 915–919, 2013.
- [29] J. L. . Campbell, N. I. . Boyd, N. . Grassi, P. . Bonnick, e J. A. . Maxwell, «The Guelph PIXE software package IV», *Nucl. Inst. Methods Phys. Res. B*, vol. 268, n. 20, pp. 3356–3363, 2010.
- [30] I. Coutinho *et al.*, «Fensterbierscheiben in the Pena National Palace collection – chemical and iconographic relations Fensterbierscheiben in the Pena National Palace collection – chemical and iconographic relations», *X-Ray Spectrom.*, 2016.
- [31] A. Ruivo, M. G. Ventura, M. D. R. Gomes da Silva, e C. A. . Laia, «Synthesis of gold nanoparticles in sol – gel glass porogens containing [bmim][BF₄] ionic liquid», *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, n. 68, pp. 234–244, 2013.
- [32] N. Carmona, M. García-Heras, C. Gil, e M. A. Villegas, «Vidrios y grisallas del s. XV de la Cartuja de Miraflores (Burgos): Caracterización y estado de conservación», *Bol. la Soc. Española Cerámica y Vidr.*, vol. 44, n. 4, pp. 251–258, 2005.
- [33] P. Fernandes, M. Vilarigues, L. C. Alves, e R. C. da Silva, «Stained glasses from Monastery of Batalha: Non-destructive characterisation of glasses and glass paintings», *J. Cult. Herit.*, vol. 9, pp. 5–9, 2008.
- [34] R. H. Brill, *Chemical Analyses of Early Glasses*. New York: The Corning Museum of Glass, 1999.

Anexos


Anexo 1: Amostras e fragmentos analisados


Tabela 7 – Inventário das amostras e fragmentos em estudo

Fotografia	Nº de Inventário:	JC001a
Luz refletida 	Proveniência: Países Baixos ou França	Tipologia: Fragmento de vitral
	Datação (aprox): Finais do séc. XIII ou XIV	Decoração: Pintura a grisalha castanha
Luz transmitida 	Cor do vidro: Vidro amarelo	
	Outras características:	
Fotografia	Nº de Inventário:	JC001b
Luz refletida 	Proveniência: Países Baixos ou França	Tipologia: Fragmento de vitral
	Datação (aprox): Finais do séc. XIII ou XIV	Decoração: Pintura a grisalha castanha
Luz transmitida 	Cor do vidro: Vidro amarelo	
	Outras características: Marcais deixadas pela calha em redor do fragmento (em 3 de 4 laterais)	
Fotografia	Nº de Inventário:	JC001c
Luz refletida 	Proveniência: Países Baixos ou França	Tipologia: Fragmento de vitral
	Datação (aprox): Finais do séc. XIII ou XIV	Decoração: Pintura a grisalha castanha


Luz transmitida	Cor do vidro: Vidro amarelo
	Outras características: Marcais deixadas pela calha em redor do fragmento (em 2 de 4 laterais)

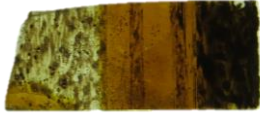
1cm

Fotografia	Nº de Inventário: JC001d
Luz refletida	Proveniência: Países Baixos ou França
	Datação (aprox): Finais do séc. XIII ou XIV
	Tipologia: Fragmento de vitral
	Decoração: Pintura a grisalha castanha e sanguínea


Luz transmitida	Cor do vidro: Vidro amarelo
	Outras características: Marcais deixadas pela calha em redor do fragmento (na lateral curvilínea)

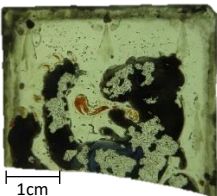
1cm

Fotografia	Nº de Inventário: JC002
Luz refletida	Proveniência: Países Baixos
	Datação (aprox): 1535
	Tipologia: Fragmento de vitral
	Decoração: Pintura a grisalha castanha e amarelo de prata


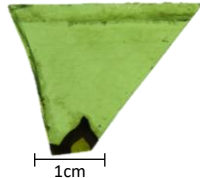
Luz transmitida	Cor do vidro: Vidro incolor
	Outras características: Fragmento pertencente à borda do vitral



1cm



Fotografia	Nº de Inventário: JC003
Luz refletida	Proveniência: Países Baixos
	Datação (aprox): 1680-1700
	Tipologia: Fragmento de vitral
	Decoração: Pintura a grisalha, sanguínea e esmalte azul


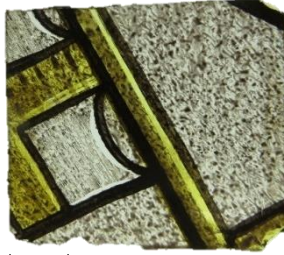




Luz transmitida	Cor do vidro: Vidro incolor
	Outras características:



1cm





Fotografia	Nº de Inventário:	JC004
Luz refletida	Proveniência: Brugge, Bélgica	Tipologia: Fragmento de vitral
	Datação (aprox): 1858-1899	Decoração: Pintura a grisalha castanha e amarelo de prata
Luz transmitida	Cor do vidro: Vidro esverdeado	
	Outras características: Marcais deixadas pela calha numa das 4 laterais do fragmento	Artista: Samuel COUCKE (1833-1899)


Fotografia	Nº de Inventário:	JC005
Luz refletida	Proveniência: Bélgica	Tipologia: Fragmento de vitral
	Datação (aprox): 1900	Decoração: Pintura a grisalha castanha, amarelo de prata e esmalte azul
Luz transmitida	Cor do vidro: Vidro incolor	
	Outras características:	

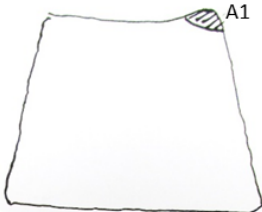
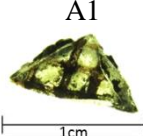
Fotografia	Nº de Inventário:	JC006
Luz refletida	Proveniência: Bélgica	Tipologia: Fragmento de vitral
	Datação (aprox): 1900	Decoração: Pintura a grisalha castanha e amarelo de prata
Luz transmitida	Cor do vidro: Vidro incolor	
	Outras características: Marcas deixadas pela calha numa das laterais do fragmento	


Fotografia	Nº de Inventário:	JC007
Luz refletida 	Proveniência: Bélgica	Tipologia: Fragmento de vitral
	Datação (aprox): 1900	Decoração: Pintura a grisalha castanha e amarelo de prata
Luz transmitida  1cm	Cor do vidro: Vidro incolor	
	Outras características: Marcais deixadas pela calha em redor do fragmento (em 3 de 4 laterais)	
Fotografia	Nº de Inventário:	JC008
Luz refletida 	Proveniência: Bélgica	Tipologia: Fragmento de vitral
	Datação (aprox): 1900	Decoração: Pintura a grisalha castanha e amarelo de prata
Luz transmitida  1cm	Cor do vidro: Vidro incolor	
	Outras características: Marcais deixadas pela calha em redor do fragmento (em 3 de 4 laterais)	
Fotografia	Nº de Inventário:	JC009
Luz refletida 	Proveniência: Bélgica	Tipologia: Fragmento de vitral
	Datação (aprox): 1950	Decoração: Pintura a grisalha e amarelo de prata
Luz transmitida  1cm	Cor do vidro: Vidro incolor	
	Outras características: Marcas deixadas pela calha em redor do fragmento (em 3 de 4 laterais)	


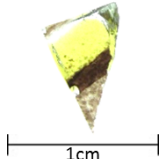
Fotografia	Nº de Inventário:	JC010
Luz refletida	Proveniência: Bélgica	Tipologia: Fragmento vitral quadrangular
	Datação (aprox): 1950	Decoração: Pintura a grisalha e amarelo de prata
Luz transmitida	Cor do vidro: Vidro incolor	
 1cm	Outras características: Marcais deixadas pela calha em redor do fragmento (menos num dos cantos)	


Fotografia	Nº de Inventário:	JC011a e JC011b
Luz refletida	Proveniência: Bélgica	Tipologia: Fragmento de vitral
 	Datação (aprox): 1950	Decoração: Pintura a grisalha
Luz transmitida	Cor do vidro: Vidro verde	
 1cm  1cm	Outras características: Marcais deixadas pela calha em redor do fragmento (em 3 de 4 laterais)	

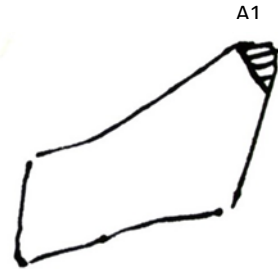
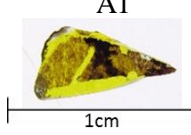
Fotografia	Nº de Inventário:	JC012
Luz transmitida 	Proveniência: Países baixos ou França	Tipologia: Amostra de vitral
	Datação (aprox): Finais do séc. XIII ou séc. XIV	Decoração: Pintura a grisalha
	Cor do vidro: Vidro esverdeado	Outras características:


Esquema de amostragem 	Amostras: 
---	---

Fotografia	Nº de Inventário:	JC013a
Luz transmitida 	Proveniência: Países baixos	Tipologia: Amostra de vitral
	Datação (aprox): 1480	Decoração: Pintura a grisalha e amarelo de prata
	Cor do vidro: Vidro esverdeado	Outras características:

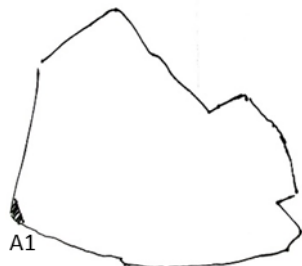
Esquema de amostragem 	Amostras: 
---	---

Fotografia	Nº de Inventário:	JC013b
Fragmento (Luz transmitida) 	Proveniência: Países baixos	Tipologia: Amostra de vitral
	Datação (aprox): 1480	Decoração: Pintura a grisalha e amarelo de prata
	Cor do vidro: Vidro esverdeado	Outras características:

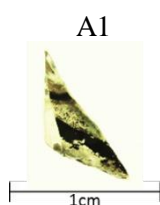
Esquema de amostragem 	Amostras: 
---	---


Fotografia	Nº de Inventário:	JC014
Fragmento (Luz transmitida)	Proveniência: Países baixos	Tipologia: Amostra de vitral
	Datação (aprox): 1520	Decoração: Pintura a grisalha e amarelo de prata
	Cor do vidro: Vidro incolor	Outras características:

Esquema de amostragem

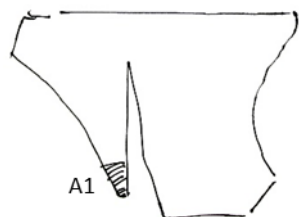


Amostras:




Fotografia	Nº de Inventário:	JC015a
Fragmento (Luz transmitida)	Proveniência: Países baixos	Tipologia: Amostra de vitral
	Datação (aprox): 1550	Decoração: Pintura a grisalha, amarelo de prata e sanguínea
	Cor do vidro: Vidro esverdeado	Outras características: Ref. análises J. Caen - J.C. 160

Esquema de amostragem



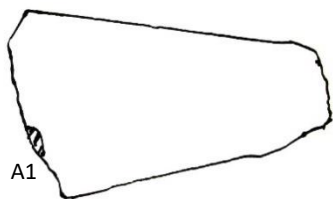
Amostras:



Fotografia	Nº de Inventário:	JC015b
Fragmento (Luz transmitida)	Proveniência: Países baixos	Tipologia: Amostra de vitral
	Datação (aprox): 1550	Decoração: Pintura a grisalha, amarelo de prata e sanguínea


	Cor do vidro: Vidro esverdeado	Outras características: Ref. análises J. Caen - J.C. 160
--	--	---

Esquema de amostragem

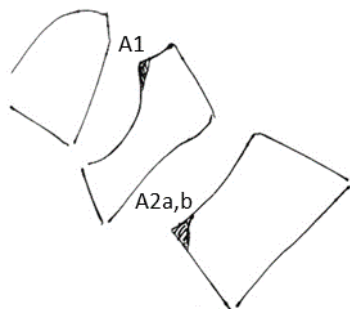


Amostras:

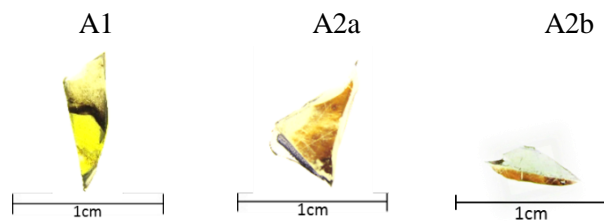


Fotografia	Nº de Inventário: JC016
Fragmento (Luz transmitida)	Proveniência: Países baixos
	Datação (aprox): 1560
	Decoração: Pintura a grisalha, amarelo de prata e sanguínea
	Cor do vidro: Vidro esverdeado
	Outras características:


Esquema de amostragem

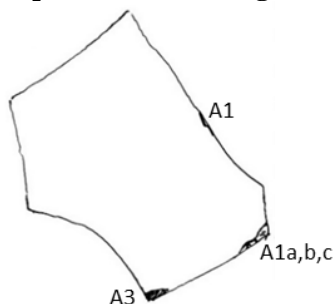
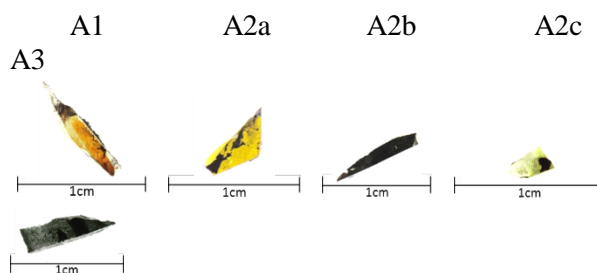


Amostras:



Nota: A2b – não montada em resina.

Fotografia	Nº de Inventário: JC017
Fragmento (Luz transmitida)	Proveniência: Países baixos
	Datação (aprox): 1625
	Decoração: Pintura a grisalha, amarelo de prata, sanguínea e esmalte azul
	Cor do vidro: Vidro esverdeado
	Outras características:

Esquema de amostragem**Amostras:**

Nota: A2c – não montada em resina.

Fotografia**Fragmento (Luz transmitida)****Nº de Inventário:****JC018****Proveniência:**

Países baixos

Tipologia:

Amostra de vitral

Datação (aprox):

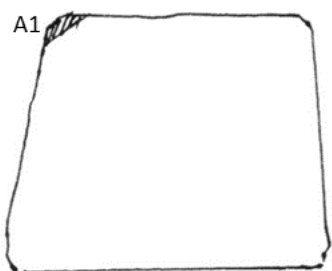
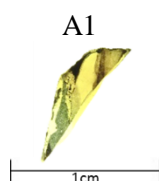
1ª metade do séc. XVII

Decoração:

Pintura a grisalha, amarelo de prata e esmalte azul

Cor do vidro:

Vidro esverdeado

Outras características:**Esquema de amostragem****Amostras:****Fotografia****Fragmento (Luz transmitida)****Nº de Inventário:****JC019****Proveniência:**

Países baixos

Tipologia:

Amostra de vitral

Datação (aprox):

1650

Decoração:

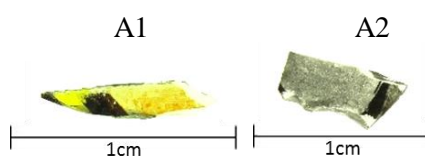
Pintura a grisalha, amarelo de prata, sanguínea e esmalte azul


Cor do vidro:


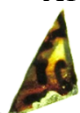


Vidro esverdeado


Outras características:

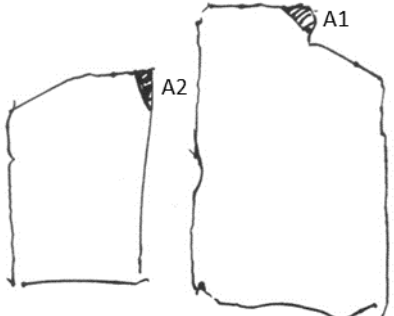

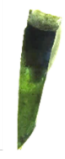
Ref. análises J. Caen - J.C. 11


Esquema de amostragem**Amostras:**

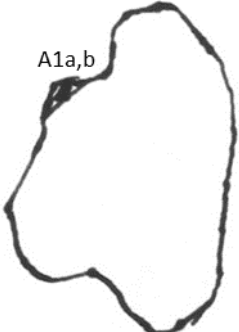
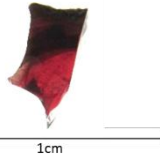
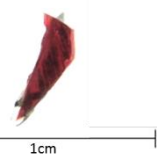
Fotografia	Nº de Inventário:	JC020
Fragmento (Luz transmitida)	Proveniência: Países baixos	Tipologia: Amostra de vitral
	Datação (aprox): 1650	Decoração: Pintura a grisalha, amarelo de prata, sanguínea e esmalte azul
	Cor do vidro: Vidro esverdeado	Outras características: Ref. análises J. Caen - J.C. 08


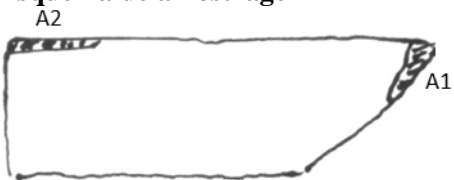


Esquema de amostragem	Amostras:
	<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: flex-start;"> <div style="text-align: center;"> <p>A1</p>  <p>1cm</p> </div> <div style="text-align: center;"> <p>A2a</p>  <p>1cm</p> </div> <div style="text-align: center;"> <p>A2b</p>  <p>1cm</p> </div> </div>
	Nota: A2b – não montada em resina.




Fotografia	Nº de Inventário:	JC021
Fragmento (Luz transmitida)	Proveniência: Suíça	Tipologia: Amostra de vitral
	Datação (aprox): Séc. XVII	Decoração: Pintura a grisalha, amarelo de prata, azul flashed e esmalte verde
	Cor do vidro: Vidro esverdeado (?)	Outras características:


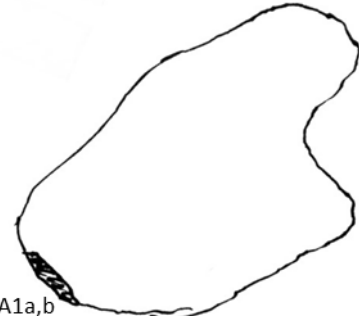

Esquema de amostragem	Amostras:
	<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: flex-start;"> <div style="text-align: center;"> <p>A1</p>  <p>1cm</p> </div> <div style="text-align: center;"> <p>A2</p>  <p>1cm</p> </div> </div>



Fotografia	Nº de Inventário:	JC022
Fragmento (Luz transmitida)	Proveniência: Suíça	Tipologia: Amostra de vitral
	Datação (aprox): Séc. XVII	Decoração: Pintura a grisalha e vermelho flashed
	Cor do vidro: Vidro incolor	Outras características:

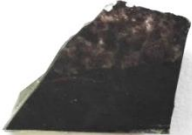
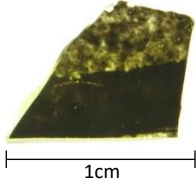
Esquema de amostragem	Amostras:	
		
	Nota: A1b – não montada em resina.	



Fotografia	Nº de Inventário:	JC023
Fragmento (Luz transmitida)	Proveniência: Suíça	Tipologia: Amostra de vitral
	Datação (aprox): Séc. XVII	Decoração: Pintura a grisalha, amarelo de prata, sanguínea e esmalte azul
	Cor do vidro: Vidro incolor	Outras características:
	Esquema de amostragem	Amostras:
		



Fotografia	Nº de Inventário:	JC024
Fragmento (Luz transmitida)	Proveniência: Bélgica	Tipologia: Amostra de vitral
	Datação (aprox): 2ª metade do séc. XIX	Decoração: Pintura a grisalha e amarelo de prata
Esquema de amostragem	Amostras:	Outras características:
		

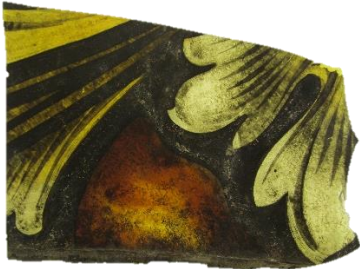

Fotografia	Nº de Inventário:	JC025
Fragmento (Luz transmitida)	Proveniência: Bélgica	Tipologia: Amostra de vitral
	Datação (aprox): 1900	Decoração: Pintura a grisalha e Sanguínea
Esquema de amostragem	Amostras:	Outras características:
		
	Nota: A1b – não montada em resina.	


Fotografia	Nº de Inventário:	J18 a9 13
Luz refletida	Proveniência: Batalha, Portugal	Tipologia: Amostra de vitral
	Datação (aprox): Séc. XVI	Decoração: Pintura a grisalha e amarelo de prata
Luz transmitida	Cor do vidro: Vidro incolor	
	Outras características:	

Fotografia	Nº de Inventário:	T01
Luz refletida	Proveniência: Tomar, Portugal	Tipologia: Amostra de vitral
	Datação (aprox): 1510/1518	Decoração: Pintura a grisalha e amarelo de prata
Luz transmitida	Cor do vidro: Vidro incolor	
	Outras características:	

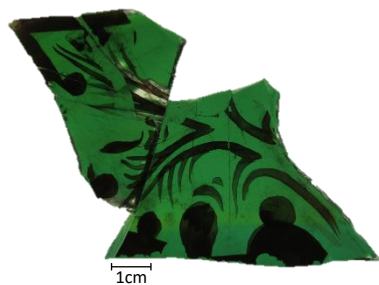
Fotografia	Nº de Inventário:	SS001
Luz refletida	Proveniência: Windsor, Inglaterra	Tipologia: Fragmento de vitral
	Datação (aprox): 1845	Decoração: Pintura a grisalha e amarelo de prata
Luz transmitida	Cor do vidro: Vidro incolor	
	Outras características:	

Fotografia	Nº de Inventário:	SS002
Luz refletida	Proveniência: Harrietsham, Inglaterra	Tipologia: Fragmento de vitral
	Datação (aprox): 1884	Decoração: Pintura a grisalha e amarelo de prata
Luz transmitida	Cor do vidro: Vidro incolor	
	Outras características:	

Fotografia	Nº de Inventário:	SS003
Luz refletida	Proveniência: Dorndolf, Alemanha	Tipologia: Fragmento de vitral
	Datação (aprox): 1912	Decoração: Pintura a grisalha, amarelo de prata e sanguínea
Luz transmitida	Cor do vidro: Vidro incolor	
	Outras características:	

Fotografia	Nº de Inventário:	SS004
Luz refletida	Proveniência: Margate, Inglaterra	Tipologia: Fragmento de vitral
	Datação (aprox): 1950	Decoração: Pintura a grisalha

Luz transmitida



Cor do vidro:

Vidro verde

Outras características:

Fotografia

Luz refletida



Nº de Inventário:

LS001

Proveniência:

França

Tipologia:

Fragmento de vitral

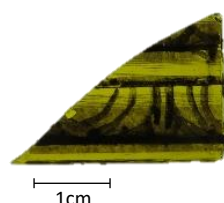
Datação (aprox):

1500/1550

Decoração:

Pintura a grisalha e amarelo de prata

Luz transmitida



Cor do vidro:

Vidro incolor

Outras características:

Fotografia

Luz refletida



Nº de Inventário:

LS002

Proveniência:

Faversham, Inglaterra

Tipologia:

Amostra de vitral

Datação (aprox):

-

Decoração:

Pintura a grisalha

Luz transmitida



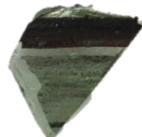
Cor do vidro:

Vidro incolor

Outras características:

Fotografia

Luz refletida



Nº de Inventário:

LS003

Proveniência:

Kingston, Inglaterra

Tipologia:

Amostra de vitral

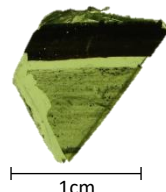
Datação (aprox):

-

Decoração:

Pintura a grisalha


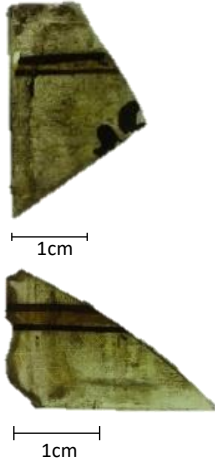
Luz transmitida







Cor do vidro:



Vidro incolor


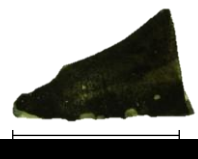
Outras características:

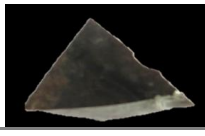
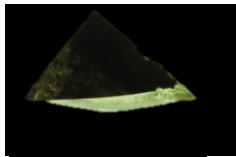
Fotografia	Nº de Inventário:	LS004a e LS004b
Luz refletida	Proveniência: Herne, Inglaterra	Tipologia: Fragmentos de vitral
	Datação (aprox): -	Decoração: Pintura a grisalha castanha e amarelo de prata
Luz transmitida	Cor do vidro: Vidro incolor	
	Outras características: Amostras com resíduos de adesivo na superfície com grisalha	

Fotografia	Nº de Inventário:	LS005
Luz refletida	Proveniência: Kingston, Inglaterra	Tipologia: Fragmento de vitral
	Datação (aprox): -	Decoração: Pintura a grisalha castanha e amarelo de prata
Luz transmitida	Cor do vidro: Vidro incolor	
	Outras características:	

Fotografia	Nº de Inventário:	GP001
Luz refletida	Proveniência:	Tipologia:
	-	Amostra de vitral
	Datação (aprox):	Decoração:
	-	Pintura a grisalha
Luz transmitida	Cor do vidro:	
	Vidro incolor	
	Outras características:	

Fotografia	Nº de Inventário:	GP002
Luz refletida	Proveniência:	Tipologia:
	Sevilha, Espanha	Amostra de vitral
	Datação (aprox):	Decoração:
	-	Pintura a grisalha
Luz transmitida	Cor do vidro:	
	Vidro incolor	
	Outras características:	

Fotografia	Nº de Inventário:	GP003
Luz refletida	Proveniência:	Tipologia:
	Warburg, Alemanha	Amostra de vitral
	Datação (aprox):	Decoração:
	-	Pintura a grisalha
Luz transmitida	Cor do vidro:	
	Vidro incolor	
	Outras características:	

Fotografia	Nº de Inventário:	GP004
Luz refletida	Proveniência:	Tipologia:
	Breitensee, Áustria	Amostra de vitral
	Datação (aprox):	Decoração:
	-	Pintura a grisalha
Luz transmitida	Cor do vidro:	
	Vidro incolor	
	Outras características:	

Anexo 2: Condições Analíticas

Microscopia Ótica (MO)

As imagens de MO foram recolhidas com um Microscópio Ótico da marca Zeiss, modelo Axioplan 2, equipado com uma câmara digital Nikon DXM1200F. Para aquisição de imagens foi utilizado o software Nikon ACT-1, recorrendo a uma luz polarizada.

Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM)

As análises de SEM foram realizadas no Instituto Superior Tecnológico da Universidade de Lisboa. Para tal foi utilizado um microscópio Hitachi S2400, com uma tensão de aceleração de 25kV. As amostras foram previamente revestidas com um filme de Au/Pd.

Espetroscopia de absorção (UV-Vis)

Os espectros de absorção foram obtidos com um espectrómetro de fibra ótica Avantes AvaSpec-2048 a operar entre 300nm e 800nm e que tem um grau de 300 linhas/mm. O alcance deste equipamento situa-se entre os 200-1100nm e tem uma resolução de 2.4nm. A luz emitida foi medida através de uma sonda de reflexão de 200 μ m (Avantes FCR 7-UV-200) que consiste numa fibra de leitura central rodeada por seis fibras iluminadoras, onde o diâmetro de cada fibra é de 200 μ m [28].

Emissão de Raios X por indução de partículas (μ -PIXE)

A caracterização química das amostras em secção transversal foi realizada com a técnica de indução de partículas por emissão de raios X (μ -PIXE) com equipamento da marca Oxford Microbeams OM150, e foi efectuada a análise tanto em vácuo como em feixe externo. O equipamento está localizado no C2TN, Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa, e foi operado por Luís Cerqueira Alves. Para detecções eficazes de raios X a baixa energia, tal como o Na, os fragmentos de vidro foram irradiados em vácuo com 1 MeV de feixe de protões e os raios-X produzidos foram recolhidos num detector SDD com uma janela de Be com uma espessura de 8 μ m. Para evitar a detecção e medição de possíveis heterogeneidades locais, a medição dos raios X foi feita a partir de uma área irradiada da amostra com 750 x 750 μ m². Para a quantificação de elementos traço (tipicamente elementos com número atómico superior aos do ferro), utilizou-se um feixe externo de protões a 2 MeV. Os raios X foram recolhidos com um detector SDD, com uma resolução de 145 eV de uma área de 800 x 800 μ m². O tratamento e manipulação dos dados foi feita através do programa OMDAQ e a quantificação foi feita no programa GUPIX. Os resultados foram normalizados a 100% e estão apresentados em percentagem mássica [29].

Espetroscopia de Fluorescência de Raios X (μ -EDXRF)

As análises de μ -EDXRF foram realizadas com recurso a um espectrómetro portátil ArtTAX Pro que consiste num tubo de Raio X de baixa energia arrefecido por ar, com um alvo de molibdénio, um detetor de silício (SDD) arrefecido electrotermicamente com uma resolução de 160 eV a 5,9 keV e uma cabeça de medição colocada num tripé, com um motor XYZ para posicionamento das amostras. Este sistema é combinado com uma camera de cor CCD que fornece uma imagem digital aumentada da área sob investigação. O feixe de raio X primário é focado com recurso a uma minilente de raio X policapilar e a utilização de hélio é realizada para permitir a deteção elementos com baixo Z. As análises foram realizadas diretamente na superfície das amostras, utilizando sempre as mesmas condições: voltagem de 40kV, intensidade de 0,6mA e 360s de medição. A análise com hélio permite a deteção de elementos a partir de alumínio, sendo que o sódio e o magnésio foram determinados pela diferença de óxidos quantificados [29,30]. Cada amostra foi analisada em 3 pontos diferentes e a quantificação foi obtida com recurso ao software WinAxil, calibrado com padrões de referência do Corning Museum of Glass, Corning A, Corning B, Corning C e Corning D.

Difração de Raios X (DRX)

A técnica de difração de raios X foi realizada com RIGAKU MiniFlex II equipado com um tubo de raios X $\text{CuK}\alpha$ (30 kV/15 mA). O intervalo de varrimento foi de 20° a 80°, tendo uma velocidade de varrimento de 1° por minuto e um degrau de 0,04°.

Anexo 3: Composição dos vidros e das grisalhas analisadas

Tabela 8 - Composição dos vidros de base das amostras analisadas, adquirido em μ -PIXE

Proveniência	Data	Amostra	%																							
			Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	Cl	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	MnO	Fe ₂ O ₃	CoO	NiO	CuO	ZnO	As ₂ O ₅	SrO	SnO ₂	Sb ₂ O ₅	BaO	PbO	
Países Baixos/ França	XIII/ XIV	JC012	3,02	7,60	1,20	56,52	2,94	<L.D	0,57	14,55	11,88	0,19	-	0,84	0,54	<L.D	<L.D	0,03	0,03	-	-	-	-	0,09	<L.D	
Países Baixos	1480	JC013a	2,12	4,63	2,18	55,74	3,24	<L.D	0,44	9,35	19,61	0,16	-	1,16	0,81	<L.D	<L.D	0,04	0,04	-	-	-	-	0,27	0,24	
	1520	JC014	2,06	3,03	3,15	61,30	1,40	<L.D	0,47	5,30	21,70	0,25	-	0,72	0,62	<L.D	<L.D	<L.D	<L.D	-	-	-	-	<L.D	<L.D	
	1550	JC015a	2,30	2,49	2,68	57,72	1,16	0,22	0,45	4,56	21,84	0,21	-	0,48	2,49	<L.D	0,05	0,49	0,11	-	-	-	-	0,15	2,59	
	1560	JC016	0,90	2,89	2,72	57,20	2,56	0,21	0,06	6,69	22,60	0,31	0,01	0,63	1,36	<L.D.	0,02	0,01	0,06	0,02	0,08	0,46	1,08	0,13	<L.D.	
	1625	JC017	1,02	3,62	3,27	53,54	2,78	0,16	0,09	7,19	24,28	0,36	<L.D.	0,91	1,69	0,03	0,03	0,02	0,06	0,12	0,11	0,48	<L.D.	0,15	0,10	
	XVII	JC018	2,31	3,67	2,86	56,38	2,02	0,26	0,33	7,12	20,81	0,26	0,01	1,13	1,29	0,01	0,02	0,02	0,04	0,06	0,07	0,70	<L.D.	0,33	0,29	
	1650	JC019	2,08	3,28	2,92	61,53	1,72	0,24	0,37	4,48	20,35	0,28	-	1,00	1,14	<L.D	0,04	<L.D	0,05	-	-	-	-	0,22	0,29	
	1650	JC020	4,48	2,71	3,48	62,92	1,49	<L.D	0,72	2,02	19,91	0,30	-	0,54	1,26	<L.D	<L.D	<L.D	0,03	-	-	-	-	0,12	<L.D	
Suíça	XVII	JC023	1,57	3,47	4,58	56,82	1,79	0,17	0,42	5,19	23,15	0,23	-	0,74	1,19	<L.D	0,02	0,01	0,03	-	-	-	-	0,58	0,03	
Bélgica	XIX	JC024	2,57	2,99	2,94	60,83	1,96	0,30	0,38	6,36	18,95	0,29	-	0,53	1,49	<L.D	0,03	0,05	0,04	-	-	-	-	0,09	0,21	
	1900	JC025	10,20	0,38	0,89	71,15	-	<L.D	0,09	3,91	5,43	0,15	-	2,01	0,50	-	-	-	-	-	-	-	-	0,10	5,19	
Portugal	1510/ 1518	T01	2,36	2,90	2,92	62,32	2,09	0,14	0,47	4,38	20,58	0,10	-	0,74	0,66	-	-	-	0,13	-	-	-	-	0,19	-	
	XVI	J18 a9 13	16,39	0,04	0,52	75,48	-	0,12	0,09	1,41	5,82	0,04	-	-	0,08	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Valor Certificado ¹	CMOG C	1,00	3,00	0,80	34,30	0,10	0,10	0,10	0,10	3,00	5,00	0,800	0,001		0,30	0,20	0,020	1,20	0,040		0,100	0,200	12,00	37,50		
Valor Medido		0,84	2,28	0,71	36,47	<L.D	<L.D	0,32	2,79	4,74	0,87	<L.D			0,32	0,18	0,02	1,15	0,03		<L.D	<L.D	11,92	39,74		

¹ Padrão de referência do Corning Museum of Glass. Valores retirados de Brill (1999) [34]

Tabela 9 - Composição dos vidros de base das amostras analisadas, adquirido em μ -EDXRF

Proveniência	Data	Amostra	%																		
			Na ₂ O + MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	Cl	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	As ₂ O ₅	SrO	SnO ₂	BaO	PbO	Ag ₂ O	Cr ₂ O ₃	
Países baixos/França	XIII/XIV	JC001a	5,00	2,70	57,4	0,45	1,60	0,12	13,89	14,29	0,11	1,19	0,54	-	0,08	0,06	0,70	0,37	0,05	-	
		D. Padrão	2,0	0,4	2,2	0	0,2	0	0,8	1,1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
		JC001b	11,11	1,26	61,1	0,24	0,57	0,24	13,30	10,62	0,13	0,79	0,44	-	0,05	0,05	0,18	0,07	0,05	-	
		D. Padrão	0,9	0,3	0,4	0	0,4	0	0,1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
		JC001c	12,75	1,80	57,5	0,17	1,09	0,19	14,81	9,70	0,09	0,97	0,39	-	0,05	0,04	0,21	0,09	0,06	-	
		D. Padrão	0,1	0,1	0,4	0	0,2	0	0,4	0,3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
França	1500/1550	LS001	12,27	1,55	56,0	0,40	0,88	0,16	13,07	13,43	0,10	0,93	0,42	-	0,04	0,37	0,17	0,10	0,17	-	
		D. Padrão	1,4	0,3	1,5	0	0,6	0	0,3	0,3	0	0	0	0	0	0	0	0,1	0	0	
Países baixos	1535	JC002	6,01	3,20	61,2	0,28	1,10	0,28	5,20	20,67	0,12	0,64	0,54	-	0,09	0,11	0,26	0,11	0,10	-	
		D. Padrão	1,3	0,2	0,9	0	0,5	0	0,2	0,7	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	1680/1700	JC003	3,44	3,20	60,7	0,22	1,35	0,13	5,05	21,75	0,17	0,78	1,33	0,01	0,12	0,13	0,59	0,17	0,10	-	
		D. Padrão	4,8	0,3	5,2	0	0,8	0	0,5	2,0	0	0,1	0,1	0	0	0	0,1	0,1	0	0	
Inglaterra	1845	SS001	9,86	1,83	68,1	-	0,54	0,04	0,43	15,91	0,03	1,53	0,48	0,16	0,03	0,46	0,13	0,12	0,22	0,07	
		D. Padrão	5,9	0,3	3,9	-	0,3	0	0,2	1,4	0	0,2	0	0	0	0,1	0	0	0,3	0	
	1884	SS002	10,97	2,60	67,8	-	2,99	0,07	0,39	12,86	0,07	0,36	0,86	0,04	0,03	0,39	0,04	0,36	0,09	0,14	
		D. Padrão	1,9	0,3	3,3	-	1,7	0	0	0,5	0	0	0	0	0	0	0	0	0,1	0	0,2
	1950	SS004	9,57	1,91	71,6	-	3,27	0,15	0,17	7,57	0,02	0,06	0,18	0,28	0,00	0,02	0,12	4,94	0,05	-	
		D. Padrão	2,1	0,7	0,7	-	0,2	0	0	2,1	0	0	0,1	0,1	0	0	0	0,5	0	0	
	-	LS002	D. Padrão	14,09	1,30	67,5	-	0,61	0,09	1,81	11,88	0,03	0,01	0,56	0,76	0,01	0,38	0,04	0,79	0,09	-
			D. Padrão	2,3	0	1,6	-	0	0	0,1	0,4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		LS003	D. Padrão	18,09	1,47	60,8	-	0,90	0,17	0,33	13,60	0,07	0,46	0,87	0,32	0,03	0,35	0,09	1,56	0,07	0,02
			D. Padrão	3,6	1,3	1,9	-	0,2	0	0,1	3,5	0	0,1	0,2	0,1	0	0	0	0,4	0	0
		LS004a	D. Padrão	11,99	1,65	67,3	0,09	2,22	0,10	0,21	12,67	0,02	1,21	1,67	0,04	0,02	0,33	0,12	0,31	0,09	-
			D. Padrão	3,8	0,6	2,9	0	1,2	0	0	0,4	0	0,1	0,2	0	0	0	0	0,2	0	0
LS004b	D. Padrão	15,24	1,19	64,9	0,08	2,66	0,12	0,22	12,05	0,02	1,14	1,55	0,04	0,02	0,31	0,12	0,34	0,10	-		
	D. Padrão	2,9	0,1	3,9	0	2,4	0,1	0	1,1	0	0	0,2	0	0	0	0	0,3	0	0		
LS005	D. Padrão	14,31	1,85	63,5	-	4,60	0,14	0,33	11,00	0,06	0,87	1,82	0,21	0,03	0,35	0,09	0,63	0,12	0,04		
	D. Padrão	0	0,1	0,1	-	0,6	0	0,1	0,7	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	

Tabela 9 – (Cont.)

Proveniência	Data	Amostra	%																	
			Na ₂ O + MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	Cl	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	As ₂ O ₅	SrO	SnO ₂	BaO	PbO	Ag ₂ O	Cr ₂ O ₃
Bélgica	1858/1899	JC004	10,31	76,0	1,50	-	0,08	0,26	0,21	10,99	0,03	0,04	0,20	0,01	0,01	0,06	-	0,07	0,05	0,14
		D. Padrão	0,4	0,4	0		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0		0	0
	1900	JC005	4,57	77,3	1,40	-	0,29	0,02	0,22	15,60	0,10	0,01	0,24	-	0,02	0,09	-	0,03	0,12	-
		D. Padrão	0,7	0,6	0		0	0	0	0,1	0	0	0		0	0		0	0	
		JC006	16,77	1,43	70,1	-	2,60	0,15	0,27	8,16	0,02	0,02	0,15	-	0,01	0,04	-	0,21	0,04	-
		D. Padrão	2,8	0,2	3,4		0,6	0	0	0,3	0	0	0,1		0	0		0,1	0	
		JC007	6,10	1,30	75,1	-	0,24	-	0,17	16,49	0,04	0,00	0,14	0,21	0,02	0,09	-	0,09	0,07	-
		D. Padrão	0,1	0,1	0,1		0		0	0	0	0	0	0	0	0		0	0	
	JC008	9,45	1,37	74,8	-	0,22	-	0,26	9,92	0,06	2,77	0,39	-	0,02	0,06	0,13	0,05	0,42	0,02	
	D. Padrão	1,3	0,1	1,1		0,1			0,2	0	0,1	0		0	0	0	0	0,3	0	
1950	JC009	8,83	1,50	73,8	-	0,31	-	0,18	13,59	0,04	1,27	0,30	-	0,01	0,07	0,06	0,03	0,05	-	
	D. Padrão	1,1	0,7	1,0		0,0		0	0,3	0	0	0		0	0	0	0	0		
Bélgica	1950	JC0010	5,90	1,43	75,8	-	0,25	-	0,12	14,40	0,04	1,38	0,32	-	0,01	0,08	0,06	0,03	0,05	-
		D. Padrão	2,1	0,2	1,5		0,1		0	0,5	0	0,1	0		0	0	0	0	0	
		JC0011a	8,34	1,23	73,3	-	0,41	0,02	0,51	14,44	0,11	0,02	0,19	-	0,02	0,07	0,36	0,08	0,03	0,52
		D. Padrão	0,6	0,1	0,5		0	0	0	0,1	0	0	0		0	0	0	0	0	0
		JC0011b	7,90	1,67	73,2	-	0,49	0,02	0,50	14,46	0,11	0,02	0,19	0,01	0,01	0,07	0,37	0,08	0,03	0,53
D. Padrão	0,7	0,5	0,2		0,1	0	0	0,1	0	0	0	0	0	0	0	0,1	0	0,5		
Alemanha	1912	SS003	14,07	2,07	69,6	-	0,97	0,05	0,25	11,84	0,04	0,02	0,27	0,16	0,01	0,44	0,03	0,12	0,08	-
		D. Padrão	1,2	0,7	2,2		0,9	0	0,1	0,3	0	0	0,2	0	0	0,1	0	0	0	
	-	GP003	15,57	0,40	65,0	-	3,94	0,18	0,84	11,85	0,07	0,19	0,31	-	0,01	0,45	-	0,35	0,08	-
		D. Padrão	0	0	0		0	0	0	0	0	0	0		0	0		0	0	
		GP004	16,62	1,19	64,9	-	3,78	0,09	0,16	11,05	0,04	0,01	0,13	-	0,01	0,05	-	0,06	0,02	0,04
D. Padrão	0	0	0		0	0	0	0	0	0	0		0	0		0	0	0		
Espanha	-	GP002	12,28	1,85	73,3	-	0,89	0,14	12,50	25,30	0,12	1,06	0,78	-	0,14	0,80	1,00	0,15	0,20	-
		D. Padrão	3,6	0,8	1,8		0,2	0	0	1,0	0	0	0		0	0	0	0	0	
-	-	GP001	6,79	2,90	46,9	0,34	0,95	-	0,55	8,89	0,05	1,66	0,73	-	0,03	0,57	0,60	0,58	0,05	0,01
		D. Padrão	0	0	0	0	0		0	0	0	0	0		0	0	0	0	0	0
Valor Certificado		CMOG B	19,31	4,0	62,03	0,60	0,50	0,20	0,30	8,00	0,08	0,25	0,30		0,01	0,02		0,50	0,01	0,005
Valor Medido			18,30	4,1	62,75	0,06	0,44	0,08	1,03	8,66	0,09	0,25	0,34		0,02	0,02		0,58	<L.D.	<L.D.

Tabela 10 - Composição das gralhas das amostras analisadas, adquirido em μ -PIXE

Proveniência	Data	Amostras	%																		
			SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	Cl	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	MnO	Fe ₂ O ₃	CoO	NiO	CuO	ZnO	As ₂ O ₅	SnO ₂	Sb ₂ O ₅	BaO	PbO
P.B./ França	XIII/XIV	JC012-A1	42,5	0,82	4,15	0,75	10,38	20,54	0,22	-	0,50	6,21	-	0,03	0,21	0,08	-	-	-	0,14	13,43
Países Baixos	1480	JC013a-A1	45,4	2,87	< L.D	0,88	9,24	20,10	0,23	-	0,96	9,11	< L.D	0,06	1,25	0,24	-	-	-	0,26	8,66
		JC013b-A1	35,0	-	< L.D	1,84	3,58	10,49	0,38	-	0,34	26,97	-	0,38	3,27	0,68	-	-	-	0,11	15,82
	1520	JC014-A1	32,5	1,84	< L.D	2,47	5,59	23,41	0,24	-	0,52	17,16	-	-	1,04	0,27	-	-	-	0,13	14,15
	1550	JC015a-A1	17,4	< L.D	0,63	0,30	0,58	2,53	0,06	-	0,06	42,01	-	< L.D	4,36	2,55	-	-	-	< L.D	28,94
		JC015b-A1	17,7	< L.D	< L.D	0,50	0,43	2,00	0,07	-	0,07	45,45	-	0,03	4,93	2,46	-	-	-	< L.D	25,03
	1560	JC016-A1	45,0	2,25	2,76	1,62	11,90	8,55	0,26	< L.D.	0,18	12,92	-	< L.D.	1,44	0,74	-	1,16	< L.D.	< L.D.	9,73
	1625	JC017-A1	47,7	2,42	1,10	0,72	6,53	16,97	0,42	0,01	0,45	17,02	-	0,02	0,12	0,09	0,13	0,81	1,10	0,10	4,12
		JC017-A2a	19,3	< L.D.	1,55	0,51	1,46	1,36	0,11	0,01	0,08	44,22	-	0,09	3,02	1,33	< L.D.	0,18	-	< L.D.	25,61
		JC017-A2b	22,8	< L.D.	2,34	0,92	1,52	0,76	0,07	< L.D.	0,04	51,72	< L.D.	0,12	2,25	1,02	0,39	0,25	< L.D.	< L.D.	15,17
		JC017-A3-gris. inter	31,2	< L.D.	0,64	0,53	4,48	2,29	0,08	0,02	0,07	42,88	-	0,03	4,67	0,86	< L.D.	< L.D.	< L.D.	-	10,88
		JC017-A3-gris. Ext	58,8	< L.D.	< L.D.	0,74	12,65	1,74	0,07	-	0,04	0,71	0,02	0,02	7,89	0,06	< L.D.	0,43	< L.D.	0,03	15,36
	XVII	JC018-A1	40,4	1,28	1,65	1,57	7,32	16,77	0,33	< L.D.	0,62	12,69	0,07	0,02	2,54	0,49	< L.D.	1,30	1,41	0,27	10,89
	1650	JC019-A1	42,7	< L.D.	0,50	0,39	2,27	10,09	0,15	-	0,32	28,65	-	-	1,95	< L.D	-	-	-	0,07	12,37
		JC019-A2	33,2	< L.D	-	0,47	2,46	4,48	0,06	-	0,31	38,71	< L.D	< L.D	3,67	< L.D	-	-	-	< L.D	15,59
	1650	JC020-A1	36,6	7,70	7,39	3,15	3,56	16,48	0,69	-	0,25	4,81	< L.D	0,03	0,46	0,25	-	-	-	< L.D	18,48
		JC020-A2a	27,6	< L.D	< L.D	0,28	2,60	2,05	0,13	-	0,07	27,28	< L.D	-	5,36	1,69	-	-	-	-	31,48
Suíça	XVII	JC021-A1	37,8	< L.D	1,16	2,11	6,21	18,46	0,35	-	0,74	8,78	0,08	0,05	7,84	< L.D	-	-	-	0,39	15,56
		JC021-A2	38,7	1,44	0,98	1,98	7,93	25,21	0,39	-	0,91	4,07	-	< L.D	3,00	< L.D	-	-	-	0,48	14,79
	XVII	JC022-A1a	30,3	2,54	2,61	2,65	4,69	24,21	0,19	-	0,47	10,21	< L.D	-	3,43	0,08	-	-	-	0,56	17,92
	XVII	JC023-A1	52,1	1,87	0,22	0,66	5,75	24,83	0,29	-	0,65	1,91	< L.D	0,02	2,31	0,02	-	-	-	0,56	8,78
		JC023-A2	40,2	1,16	< L.D	0,54	4,07	16,17	0,18	-	0,34	3,76	< L.D	0,02	7,74	< L.D	-	-	-	0,28	24,70

Tabela 10 – (Cont.)

Proveniência	Data	Amostras	%																		
			SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	Cl	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	MnO	Fe ₂ O ₃	CoO	NiO	CuO	ZnO	As ₂ O ₅	SnO ₂	Sb ₂ O ₅	BaO	PbO
Bélgica	XIX	JC024-A1	36,1	1,01	1,81	0,81	3,93	10,76	0,20	-	2,75	9,47	0,15	0,06	5,64	0,31	-	-	-	0,36	26,66
	1900	JC025-A1a	61,1	-	0,40	0,63	4,47	6,09	0,43	-	3,03	8,33	0,34	<L.D	1,12	0,87	-	-	-	0,14	12,62
Portugal	1510/1518	T01	31,7	-	-	0,75	1,59	5,04	0,10	-	0,13	31,24	-	-	5,22	0,87	-	0,69	-	0,07	22,66
	XVI	J18 a9 13	41,3	-	-	0,46	1,39	4,21	0,06	0,79	7,00	11,69	0,64	0,05	0,07	0,47	-	-	-	0,22	31,70
Valores Certificados		CMOG C	34,30	0,10	0,10	0,10	3,00	5,00	0,800	0,001		0,30	0,20	0,020	1,20	0,040		0,200		12,00	37,50
Valores Medidos			36,47	<L.D	<L.D	0,32	2,79	4,74	0,87	<L.D		0,32	0,18	0,02	1,15	0,03		<L.D		11,92	39,74

Anexo 4: Composição de grisalhas na literatura

Tabela 11 - Razão entre fundente/pigmento de grisalhas apresentadas na literatura

Proveniência	Data	%		Referência
		Fundente	Pigmento	
Espanha	XV	68	32	Carmona, 2005 [32]
		74	26	
	XVI	60	40	Pradell, 2015 [8]
		54	46	
		57	43	
		49	51	
		56	44	
		32	68	
	XVII	60	40	
		86	14	
		83	17	
		88	12	
		84	16	
		81	19	
		84	16	
XIX	76	24		
	81	19		
XX	68	32		
	81	19		
Portugal	XV	74	26	Vilarigues, 2004 [5]
		82	18	
		74	26	
	XVI	82	18	Fernandes, 2008 [33]
		86	14	
XX	87	13		
Países Baixos	XIII-XV	Razão Pigmento/ Fundente 2:1	Ferro isolado	Caen, 2009 [6]
	XVI/XVII	Razão Pigmento/ Fundente 1:1	Mistura de ferro e cobre	

Anexo 5: Manuscritos Consultados

Tabela 12 – Lista completa de tratados consultados

Data	Autor	Tratado
1400	Antonio de Pisa	<i>Memoria</i>
1560	Cesare Moretti e Tullio Toninato	<i>Ricettario vetrario del Rinascimento – Trascrizione da un manoscritto anonimo veneziano</i>
1612	Antonio Neri	<i>L'Arte Vetraria</i>
1676	André Félibien	<i>Les Principes de L'architecture, de la Sculpture, de la Peinture, et des autres arts qui en dependent</i>
1679	Johannes Kunckel	<i>Ars Vitraria Experimentalis</i>
1752	Baron D'Holbach	<i>Art de la Verrerie</i>
1758	Robert Dossie	<i>The Handmaid to the Arts</i>
1774	Pierre Le Vieil	<i>L'Art de la Peinture sur Verre e de Vitrierie</i>
1849	Mary Merrifield	<i>Original Treatises on the Arts of Painting</i>
1868	George Bontemps	<i>Guide du Verrier</i>

Anexo 6: Receitas históricas

Tabela 13 – Textos originais, adaptações e traduções das receitas históricas de amarelo de prata encontradas

<p>Memoria de Antonio de Pisa</p> <p>Consultado em <i>Antoine de Pise – L'Art du Vitrail Vers 1400</i></p> <p>Transcrição de Daniela Gallo e Dany Sandron</p> <p>Tradução de Katia Bienvenu e Claudine Lautier</p>	<p>1 – [12] Colore çallo (f.2v)</p> <p>Ad fare colore çallo, pilglia de la limatura dell'argento fino, cioè venetiano e macina questa limatura sopra uno porfido, che se desfacia como aqua et poi, quando tu veni a pençare, mittelo sopra el vetro bianco dove tu vuoi deventi çallo et mittigline tanto poco quanto tu poi con la tempera dell'ovo liquida.</p>
	<p>[12] La couleur jaune (f.2v)</p> <p>Pour faire la couleur jaune, prends de la limaille d'argent fin, c'est-à-dire de l'argent vénitien et mouds cette limaille sur un porphyre, qu'elle soit fluide comme de l'eau, puis, lorsque tu commences à peindre, applique-la sur le verre blanc là où tu veux qu'il Devienne jaune, et mélanges-en le moins possible avec la tempera à l'œuf liquide.</p> <p>Tradução de autor:</p> <p>Para obter a cor amarela usam-se limalhas de prata fina, isto é, de prata veneziana e moem-se as limalhas num pórfiro, de modo a que fiquem fluidas como a água. Quando começar a pintar aplique-as num vidro branco onde quer que este fique amarelo e misture-as, o menos possível, com têmpera de ovo.</p>
	<p>2 – [36] Si volissi fare çalo ive (f.7v)</p> <p>Si tu volissi fare çallo dove è questo bianco, metive dentro de quello argento macinato che t'ò decto denanti in quello capitolo dove t'ò decto que quello paternostri çalli e questo si è buom per adoperare. Ora t'ò decta la sostantia e cusí facendo et praticando vederai la manera etc.</p> <p>[36] Si tu veux faire les verres jaunes (f.7v)</p> <p>Si tu veux faire du jaune sur [un verre] blanc, mets cet argent broyé dont je t'ai parlé auparavant dans ce chapitre où je t'ai dit que ces patenôtres jaunes sont bonnes à utiliser. Maintenant je t'ai dit la substance, en faisant et en pratiquant ainsi, tu verras la méthode etc.</p> <p>Tradução de autor:</p> <p>Se quiser fazer um amarelo sobre um vidro branco coloque prata moída, repetindo o processo referido anteriormente, onde se disse que os patenôtres amarelos são bons para usar ([10] – moer patenôtres muito pequenos, cuidadosamente, num pórfiro). Só fazendo e praticando é que se vai conhecer o método.</p>
<p>3 – [37] Si quello colore çallo volessi fare più pieno (f.7v)</p> <p>Si più pieno de colore volessi fare quello çallo, mictine dentro um pocho de ocrea, la quale adoperano i depentori e si tu glini mittissi troppo, ritornaria el vetro rosso, ma non seria bello colore che parria uno imbratto.</p>	

	<p>[37] Si tu veux faire cette couleur jaune plus intense (f.7v) Si tu veux rendre cette couleur jaune plus intense, ajoute un peu d'ocre, celle que les peintres utilisent. Si tu en mets trop, le verre virera au rouge, mais la couleur ne sera pas belle car elle semblera barbouillée.</p> <p>Tradução de autor: Se quiser fazer esta cor amarela mais intensa, adicione um pouco de ocre, aquele que os pintores usam. Se colocar demais o vidro ficará vermelho e a cor não ficará bonita, pois vai parecer manchada.</p>
<p><i>Manuscrito de Bolonha</i> Consultado em <i>Original Treatises on the Arts of Painting</i> Tradução de Mary Merrifield</p>	<p>1 – 318. To make a fine yellow for miniatures and other things. (p.542) Put two “Anconitani” of fine silver into a crucible to melt, and heat them in a blast furnace, and, when they are melted, add some well pounded yellow sulphur, and mix all well together. When the sulphur is consumed, add more to it out of the crucible, and throw it into an iron trough. When cold, pound it, and grind it upon porphyry; and if it does not grind well, that is, if it is not sufficiently burnt, return it again to the fire in the same manner, and continue this until you can grind it very fine. When the matter has been well ground with clear water, take French ochre, pound it and put it on an iron shovel, and let there be 3 oz. of it, and 6 denari of common salt calcined; mix, and heat the ochre upon the iron with the salt until it becomes red, and then grind it with the silver upon a brass plate, or upon a smooth brass basin with clear water as fine as possible, and let it dry. When you wish to use it, distemper it with gum water, and use it wherever you like, and you will have a fine yellow for painting and making flowers on black, white, azure, and green, and wherever else you like.</p> <p>Tradução autor: Coloque duas “Anconitani” de prata num cadinho para fundir e coloque-o a uma temperatura alta, quando estas fundirem, adicione algum enxofre amarelo triturado e misture tudo muito bem. Quando o enxofre for consumido, adicione mais fora do cadinho, e atire-o para uma placa de ferro. Depois de arrefecido, esmague tudo e moa num pórfiro; se não for possível moer bem, isto é, se não ficar suficientemente queimado, coloque-o novamente no fogo da mesma forma, e continue isto até conseguir moer muito bem. Quando a matéria estiver bem moída com água límpida, tire ocre francês, esmague-o e coloque-o numa pá de ferro e coloque 3 oz. deste, e 6 denari de sal calcinado comum; misture e aqueça o ocre sobre o ferro com o sal até ficar vermelho, e depois moa-o com a prata numa placa de cobre ou sobre uma bacia de cobre com água límpida, o melhor possível e deixe secar. Quando quiser usar, misture com uma solução de água e goma arábica e use-o onde quiser, e vai ter um bom amarelo para pintar e fazer flores sobre preto, branco, azul e verde, e onde quiser.</p>
<p><i>Manuscrito de Marciana</i> Consultado em <i>Original Treatises on the Arts of Painting</i></p>	<p>1 – 325. Divers colours for colouring window-glasses and other works. (p.614) If you wish to make a beautiful yellow colour which may penetrate into the glass, grind some silver leaf with a little honey and water, that it may hold together; then wash it in water with the fingers until it is well purified, in the same manner as powdered gold is treated. Distemper this silver with gum water made with soft water, dry it, then heat it in a furnace as before, and it will become very beautiful, &c.</p>

<p>Tradução de Mary Merrifield</p>	<p>Tradução autor: Se deseja fazer um bonito amarelo que pode penetrar no vidro, moa algumas folhas de prata com um pouco de mel e água, para que se mantenha tudo unido; depois lave em água com os dedos até que esteja bem purificado, da mesma forma que ouro em pó é tratado. Destempere esta prata com uma solução de goma arábica feita com água macia, seque-a, depois aqueça-a numa fôrnalha como antes, e vai ficar muito bonito, &c.</p>
<p><i>Les Principes de L'architecture de André Félibien</i></p>	<p>1 – (?) (p.251) Pour faire le jaune, il faut prendre de l'argent, & le mettre en petites pièces pour le bruler dans le creuset, mêlé avec du soufre ou salpêtre : étant tout chaud, & sortant du feu, on le jette dans une écuelle, où il y a de l'eau. Ensuite on le pile dans un mortier de marbre, jusques à ce qu'il soit en état de pouvoir être broyé sur le porphyre ; ce que l'on fait durant un demi jour, le détremant avec l'eau où il aura été éteint : Après qu'il est broyé, on y mêle neuf fois autant d'ocre rouge, & on broyé encore le tout ensemble pensant une heure.</p> <p>Tradução autor: Para fazer o amarelo, pegar em prata e colocá-la em pedaços pequenos para queimar num cadinho, misturando enxofre ou salitre. Enquanto ainda quente, fora do lume, coloque-o numa taça com água. Em seguida, deverá moê-lo num almofariz de mármore, até que esteja em condições de ser moído num pórfiro; o que é feito durante meio-dia, encharcando-o com a água em que foi arrefecido. Depois de moído, mistura-se nove vezes a quantidade de ocre vermelho, e mói-se tudo junto durante uma hora.</p>
<p><i>Ars vitraria Experimentalis de Johannes Kunckel</i>²</p> <p>Consultado em <i>Art de la Verrerie</i> Tradução de Baron D'Holbach</p> <p>Consultado em <i>L'Art de la Peinture sur Verre e de Vitrierie</i> Tradução de Pierre Le Vieil</p>	<p>1 – XLIX - Das rechte Kunstgelb oder silber-loth zu machen/ daß es sehr schön werde (p.354) Man hat durch die Erfahrung befunden/ daß aus dem silber das allerschönste kunst-gelbe auf glaß bereitet werde. Wilt du demnach das allerbeste Gelbe machen/ so nimm laminirt silber/ löse solches auf in einen scheid Wasser/ wennes alles aufgelöst/ so schlage das silber nieder/ welches also geschicht: man thut in die <i>solution</i> deß scheidwassers einige kupffer-bleche legen/ so arbeitet das scheidwasser an den kupffer-blechen/ und lasset das silber zu boden fallen: oder man schüttet gemeines salk in Wasser zerlassen daran. Wann nun das silber zu boden sich gesekt/ giesse das scheidwasser don dem silber ab/ und reibe es auf einen stein/ mit sehr gebrannten lenmen/ aus einem Backofen; also daß deß lermens 3.mahl mehr sen als deß silbers/ und wenn es sehr wohl gerieben/ so trage es auf die ebigte Seite deß glases/ mit einen Haar-pensel/ und brenne es/ so wirst du schön kunstgelbe heben.</p> <p>XLIX - Beau jaune fait avec l'argent (p.361 BD; p.108 LV) L'expérience a fait connaître que c'est de l'argent que se tire le plus beau jaune ; pour le faire, voici comment il faut procéder. Prenez de l'argent en lames ; faites-le dissoudre dans de l'eau fort ; lorsqu'il sera entièrement dissout, précipitez l'argent, en mettant dans l'eau fortes des lames de cuivre ; l'eau forte agit sur le cuivre & lâche l'argent qui tombe au fond, on peut se contenter d'y verser du sel commun dissout dans l'eau. Lorsque l'argent s'est précipité au fond, décantez-en l'eau forte, mêlez-le à de l'argile</p>

² As receitas apresentadas provenientes do tratado de Kunckel podem conter erros de escrita devido à dificuldade na leitura do tratado e escrita arcaica.

bien calcinée, de manière qu'il y en ait trois fois plus que d'argent ; lorsque ce mélange sera bien trituré, vous pourrez l'appliquer avec un pinceau au côté uni du verre que vous mettez ensuite à calciner.

Tradução de autor:

A experiência indicou que é da prata que se tira o mais belo amarelo; para o fazer, eis como proceder. Utilize lâminas de prata; deixe dissolver em água-forte; quando totalmente dissolvido, colocar em água-forte lâminas de cobre; esta atua sobre o cobre e faz com que a prata se deposite no fundo, é suficiente utilizar sal comum dissolvido em água. Quando a prata se depositar no fundo, decante a água-forte, misture com argila bem calcinada, de modo a que haja três vezes mais argila do que prata. Quando a mistura estiver bem triturada, poderá aplicá-la com um pincel no lado liso do vidro que de seguida deverá calcinar.

2 – L - Ein ander schon Gelb zu brennen (p.355)

Nimm Bruch silber/ so viel du wilt; schmelze solches in einen Schmelztiegel/ und wann es schmalzt/ so wirf nach und nach so viel schwefel darauf/ daß es ganz mürbe werde; reibe es aufs subtilste auf einen stein; darnach nimm so viel Spieß Glaß dazu/ als deß silbers ist; denn/ ist deß Silbers ein Quintlein/ so soll deß Spieß-Glases auch ein Quintlein sern; wann diese berde sehr wohl untereinander gerieben/ lösche es in harn ab. Nimm dieses Braun-roths; wermahl so viel als der andern; zwer Stück/ nemlich deß Silbers und Spieß. Glases ist/ reibe es alles aufs allerbeste mit gemeinen Wasser untereinander/ hernach auf die ebigte Seite gestrichen und gebrannt/ so wird es dir schon gefällig werden.

L - Autre jaune (p.362 BD; p.108 LV)

Prenez de l'argent en lames à volonté ; faites-le fondre dans un creuset ; & lorsqu'il sera entré en fusion, jetez-y peu à peu assez de soufre pour le rendre friable ; réduisez-le en poudre très-fine, en le broyant sur une pierre ; joignez-y ensuite autant d'antimoine que vous avez pris d'argent ; lorsque ces deux matières seront bien mêlées prenez de l'ocre jaune ; faites-le bien rougir au feu ; il deviendra d'un rouge brun ; faites en l'extinction dans de l'urine ; prenez de cet ocre deux fois autant que de l'antimoine & de l'argent ; mêlez bien ces matières en les broyant avec soin ; portez de cette couleur sur le côté uni du verre ; faites calciner, & vous aurez un très-beau jaune.

Tradução de autor:

Utilize lâminas de prata à vontade; derreta-as num cadinho. Quando estas entrarem em fusão, coloque enxofre gradualmente, o suficiente para torná-las quebradiças. Reduza-as a pó muito fino moendo numa pedra; em seguida, acrescentar a mesma quantidade de antimónio que de prata; quando os dois materiais estiverem bem misturados junte ocre amarelo. Deixe-os corar bem ao lume de modo a adquirir um tom castanho-avermelhado; arrefecer em urina. Colocar duas vezes mais ocre que antimónio e prata. Misturar bem estes materiais por moagem e usar esta cor no lado liso do vidro; faça a calcinação, e terá um amarelo muito bonito.

3 – LI - Noch ein gelb auf glaß (p.355)

Nimm I. loth silber/ I. loth schwefel/ I. loth ogger/ laßdas Silber zuvor mit dem Schwefel brennen oder calciniren/ daß es mürbe werde und sich reiben lasse; desselben gleichen brenne oder glüe den Ogger auch wohl aus/ und lösche ihn in Harn ab/ alsdann reibe das Silber und den Ogger zusammen einen ganzen zag/ auf das allerkleinste/ so Hastu schon Kunst gelb auf glaß.

LI - Autre jaune (p.363 BD; p.108 LV)

Prenez une demie d'argent, une demie once de soufre, une demie once d'ocre; commencez par faire calciner l'argent avec le soufre jusqu'à ce qu'il devienne assez friable pour être broyé; faites aussi bien calciner l'ocre, & faites-en l'extinction dans de l'urine; triturez l'argent & l'ocre pendant une journée, & vous aurez un très-beau jaune à être mis sur le verre.

Tradução de autor:

Junte meia onça de prata, meia onça de enxofre e meia onça de ocre e comece por calcinar a prata com o enxofre até que se torne quebradiça, o suficiente para ser moída; calcinar bem o ocre, e fazer o arrefecimento com urina; triturar a prata e o ocre durante um dia, e terá um amarelo muito bonito para ser colocado sobre o vidro.

4 – LII - Ebendergleichen Gelb auf Glaß (p.355)

Nimm gute alte münk/ brenne solche mit Schwefel/ nimm auch gelbe polnische erbe/ wie solche die Weißgerber und poet Wäscher gebrauchen; brenne solche erbe auch wie den ogger/ und reibe es mit guten Brant mein wohl untereinander/ und streiche es auf das glaß; es muß aber alles sehr wohl gerieben werden.

LII - Autre (p.363 BD; p.108 LV)

Prenez de la vieille monnaie d'argent ; calcinez-la avec du soufre ; prenez aussi de la terre jaune de Cologne, telle que celle dont se servent les Peaussiers ; calcinez cette terre comme on l'a dit de l'ocre ; broyez bien le tout après l'avoir humecté avec de l'esprit de vin, & servez-vous-en pour peindre le verre.

Tradução de autor:

Utilizar moedas antigas de prata; calcine-as com o enxofre; junte Terra Colónia amarela, como a que é usada pelos curtidores; calcine esta terra como fez com o ocre e moa tudo muito bem, após humedecer com álcool. Utilize-o para pintar vidro. Tudo tem de estar bem moído.

5 – LIII - Noch ein anders (p.356)

Nimm I. theil ungebrannten ogger/ und einen theil gebrannt silber mit Schwefel dieses kunstgelb gehöret auf hartes und rauches glaß.

LIII - Autre (p.363 BD; p.109 LV)

Prenez une partie d'ocre non calciné, & une partie d'argent calciné avec du soufre ; vous pourrez vous servir de ce jaune sur du verre dur & raboteux.

Tradução de autor:

Utilizar uma parte de ocre não calcinado, e uma parte de prata calcinada com enxofre; pode utilizar este amarelo sobre um vidro duro e áspero.

6 – LIV - Ein sehr gutes kunstgelb (p.356)

Nimm I. quintlein gefeilt silber/ und 2. Quintlein gestoßenen schwefel/ thue solches in einen Schmelztiegel/ den schwefel unten/ das silber in die mitten/ und oben auf wieder schwefel/ laß also das silber wohl brennen und calciniren/ nimm alsdenn deß gebrannten silbers I. zheil/ reibe es aus das allerkleinste/ als es möglich ist/ und derwahre es zum Gebrauch.

LIV - Autre (p.364 BD; p.109 LV)

Prenez une drachme de limaille d'argent, & deux drachmes de soufre pilé ; mettez-les dans un creuset, en observant de placer l'argent entre deux lits de soufre ; faites bien calciner l'argent de cette manière ; prenez ensuite une partie de cet argent qui aura été calciné, deux parties d'ocre, une partie de verre d'antimoine ; & réduisez ces matières en une poudre impalpable que vous réserverez pour l'usage.

Tradução de autor:

Coloque um dragma de limalhas de prata, e dois dracmas de enxofre triturado num cadinho, de modo a que a prata fique entre duas camadas de enxofre; calcinar bem a prata desta forma; em seguida coloque uma parte desta prata calcinada, duas partes de ocre, uma parte de vidro de antimónio; e reduza estes materiais a um pó muito fino (impalpável). Reservar para uso futuro.

7 – LVI - Noch eine kunst-gelbe

Nimm einen alten Böhmischen Groschen/ oder sonst eine gute münze/ feile solche flein / darnach thue es in einen schmelztiegel/ und lasse es auf den Feuer ganz glüende werden; wirff alsdenn auf das gefeilte glüende silber im Ziegel 2. Oder 3. erbis groß gelben schwefel; rühre es mit einem spizigen Eisen oder Drath alsobalden um/ daß es sich nicht anhangt; so derzehrt der schwefel das kupffer/ und wird aus dem silber ein graues Pulver.

Nimm dasselbe graue Pulver/ und reibe es auf einem Eisen-blech sehr wohl/ mit 3. Mal so viel gebrandten ogger/ und trage es mit einem gummi-Wasser auf die ebigte Seite deß Glases/ handle damit ferner nach deinem Gefallen.

7 - LVI - Autre jaune (p.365 BD; p.109 LV)

Prenez de la vieille monnaie d'argent ; faites-en de la limaille fine ; mettez cette limaille dans un creuset & faites la rougir au feu ; jetez pardessus, lorsqu'elle sera bien rouge, du soufre de la grosseur de deux ou trois pois ; remuez le mélange avec une baguette de fer, afin qu'il ne s'attache point au creuset ; de cette façon, le soufre consumera le cuivre, & l'argent se changera en un poudre grise. Prenez de cette poudre grise ; triturez-la avec deux ou trois fois autant d'ocre calciné ; délayez ce mélange avec de l'eau de gomme ; peignez-en le côté uni du verre, & procédez de reste comme il a déjà été dit.

Tradução de autor:

Utilize moedas antigas de prata e reduza-as a limalhas finas; coloque estas limalhas num cadinho e faça-as corar ao lume; quando estiver bem vermelho, adicione enxofre do tamanho de duas ou três ervilhas e misture com uma vara de ferro, de modo a que não adira ao cadinho; desta forma, o enxofre consumirá o cobre, e a prata irá transformar-se num pó cinzento. Use este pó cinzento e triture-o com duas ou três vezes mais de ocre calcinado. Diluir a mistura com uma solução de goma arábica, pintar o lado liso do vidro, e repetir o processo como já foi referido.

1 – (?) (p.354)

Nous avons employé deux procédés pour la préparation de l'argent ; le premier consiste à fondre ensemble, dans un petit creuset, à un feu doux :

Argent fin – 1 partie

Régule d'antimoine – 1 partie

On broie le mélange produit avec trois parties d'oxyde rouge de fer et on expose le mélange broyé au feu dans une poêle ou ferrasse, de manière à faire évaporer l'antimoine ; puis on reboire à l'eau avec sept parties d'oxyde rouge de fer, de manière que l'argent et le fer soient dans la proportion de 1 à 10. Le tout amené à l'état de bouillie très-liquide, constitue une teinture qui donnera au verre un beau jaune orange assez foncé, si la qualité du verre le permet : on produira d'ailleurs des jaunes plus clairs, si on le veut, par l'addition d'une quantité de rouge de fer proportionnée à la teinte qu'on désire.

Tradução de autor:

Empregaram-se dois processos para a preparação da prata; a primeira consiste em fundir, num pequeno cadinho, num fogo "suave":

Prata fina - 1 parte

Antimónio - 1 parte

Esmaga-se a mistura produzida com 3 partes de óxido vermelho de ferro e expõe-se a mistura ao fogo num forno/fornalha, de maneira a evaporar o antimónio. Depois esmaga-se outra vez, com água, juntando 7 partes de óxido vermelho de ferro, para que a prata e o ferro estejam em proporção de 1:10. Esta mistura, quando levada a um estado líquido, constitui uma tintura que dará ao vidro um belo amarelo-alaranjado relativamente escuro, se a qualidade do vidro o permitir. Produzirá amarelos mais claros, se necessário, com a adição de uma quantidade de vermelho de ferro proporcional ao tom desejado.

2 - (?) p.355 e 726

Le deuxième procédé, que nous avons employé plus souvent, consiste à dissoudre 5 grammes d'argent fin dans 10 grammes d'acide nitrique, où on ajoute un peu d'eau chaude pour faciliter la dissolution. Quand elle est opérée, mettez dans un autre vase cent vingt gouttes d'acide sulfurique, auquel on ajoute un peu d'eau bouillante, et versez le premier mélange dans le deuxième ; ajoutez ensuite 50 grammes d'oxyde de fer, et si vous n'avez pas mis trop d'eau chaude, tout le mélange doit être à consistance de pâte ferme ; on le mélange intimement en l'écrasant avec le couteau à palette, puis on le met sur le feu dans une poêle en fer pour faire évaporer les acides. On n'a plus ensuite qu'à le broyer à l'eau à l'état de bouillie liquide pour s'en servir à colorer le verre, qui devra prendre une teinte d'un bel orange, et la qualité du verre le permet.

Tradução de autor:

O segundo processo, que foi usado mais frequentemente, consiste em dissolver 5 gramas de prata fina em 10 gramas de ácido nítrico, juntando um pouco de água quente para facilitar a dissolução. De seguida, põem-se 120 gotas de ácido sulfúrico noutra recipiente, ao qual se junta um pouco de água a ferver e depois a primeira mistura. Juntam-se de seguida 50 gramas de óxido de ferro, e se não se tiver juntado muita água quente, toda a mistura deverá ter a consistência de uma pasta firme. Mistura-se bem com uma espátula. Depois mete-se no fogo (num forno/fornalha) sobre pedras, para evaporar os ácidos. Já não é necessário esmagar com água e meter a ferver para colorir o vidro, que deverá ficar cor de laranja.

3 - Autre jaune transparent (p.729)

S'il s'agit de teindre en jaune non pas des feuilles entières, ou même des surfaces d'une certaine étendue, mais de petites parties de broderies, ou autres ornements, des fleurs, etc., nous composons une couleur qui est également transparente avec :

Chlorhydrate d'argent - 1 partie.

Terre de pipe calcinée - 7 —

Vous mêlez, broyez à l'essence, et employez comme les autres émaux.

Tradução de autor:

Se é preciso pintar de amarelo, mas não uma folha inteira, ou mesmo superfícies de uma certa extensão, mas pequenas partes de bordados, ou outros ornamentos, flores, etc., compusemos uma cor que é igualmente transparente, com:

1 parte cloro hidrato de prata

7 partes de “terre de pipe” calcinada.

Mistura-se, esmaga-se tudo e aplica-se como qualquer outro esmalte.

Anexo 7: Materiais utilizados na produção de receitas

Tabela 14 – Materiais e quantidades utilizadas nas receitas

Receitas	Prata	Ocre	Veículo	Quantidades	Temp./ tempo de calcinação	Temp./ tempo de cozedura	Água
AP1	Pó de prata - troca iónica		Tempera de ovo (solução aquosa com gema de ovo)	1:1 prata/tempera		600°C/30min	Em todas as receitas para formar a tinta
AP2	Pó de prata - troca iónica						
AP3	Pó de prata - troca iónica	Goetite		1:1 prata/ocre			
MM1	Pó de prata - troca iónica (moagem com mel e lavagem com água)		Solução de goma arábica	1:1 prata/goma arábica			
AF1	Prata calcinada com enxofre	Goetite		<u>Calcinação:</u> 0,5mg prata/ 0,5mg enxofre <u>Tinta:</u> 1:9 prata/ocre	<u>Prata:</u> 500°C/24h		
JK1	Pó de prata - troca iónica	Goetite calcinada		1:3 prata/ocre	<u>Ocre:</u> 500°C/1h		
JK3	Prata calcinada com enxofre	Goetite calcinada (arrefecimento com urina)		<u>Calcinação:</u> 0,5mg prata/ 0,5mg enxofre <u>Tinta:</u> 1:1 prata/ocre	<u>Prata:</u> 500°C/24h <u>Ocre:</u> 500°C/1h		
JK4	Liga de prata calcinada	Goetite calcinada		<u>Calcinação:</u> 0,5mg prata/ 0,5mg enxofre <u>Tinta:</u> 1:1 prata/ocre	<u>Prata:</u> 500°C/12h <u>Ocre:</u> 500°C/1h		

JK5	Prata calcinada com enxofre	Goetite		<u>Calcinação:</u> 0,5mg prata/ 0,5mg enxofre <u>Tinta:</u> 1:1 prata/ocre	<u>Prata:</u> 500°C/24h		
GB2	Tratamento da prata com ácidos (ácido nítrico e ácido sulfúrico)	Goetite		<u>1º passo:</u> 0,250g prata/ 0,5g ácido nítrico (com umas gotas de água) <u>2º passo:</u> 6 gotas de ácido sulfúrico (com 3 gotas de água a ferver) mais a 1ª mistura <u>3º passo:</u> 2,5g ocre na solução			

Anexo 8: Composição das receitas reproduzidas

Tabela 15 - Composição química das receitas reproduzidas, adquirido em μ -EDXRF

%	Na ₂ O + MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	SO ₃	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	CuO	SrO	SnO ₂	BaO	Ag
Vidro Float	12,81	1,70	74,4	0,08	0,07	10,64	0,04	< L.D.	0,04		0,03	0,05	0,03	
AP1	18,31	1,70	68,2	0,08	0,48	9,00	0,03	0,01	0,04	0,12	0,03	0,04	0,03	1,90
AP2	12,92	1,60	74,4	0,08	0,07	10,44	0,04	0,01	0,04		0,03	0,05	0,03	0,28
AP3	13,83	1,53	73,5	0,10	0,07	10,17	0,04	0,01	0,06	0,01	0,03	0,05	0,03	0,60
MM1	13,42	1,43	74,1	0,08	0,08	10,36	0,04	0,01	0,04		0,03	0,05	0,03	0,30
AF1	16,90	1,08	70,4	0,09	0,12	8,25	0,03	0,01	0,03		0,03	0,04	0,03	3,00
JK1	13,96	1,50	73,4	0,08	0,07	10,03	0,04	0,01	0,06		0,03	0,05	0,03	0,77
JK3	18,55	1,05	67,7	0,09	0,11	7,70	0,03	0,01	0,03		0,03	0,03	0,03	4,65
JK4	17,61	1,03	69,2	0,09	0,11	7,80	0,03	0,01	0,02	0,02	0,03	0,04	0,03	3,99
JK5	19,15	1,34	66,7	0,09	0,10	7,48	0,02	0,01	0,03		0,03	0,03	0,03	4,97
GB2	12,66	1,57	74,2	0,08	0,34	9,77	0,04	0,01	0,04		0,03	0,05	0,03	1,20
CMOG B Valores Certificados	19,31	4,0	62,03	0,50	0,30	8,00	0,08	0,25	0,30	3,00	0,01	0,02		0,01
CMOG B Valores Medidos	18,1	4,4	62,3	0,47	1,01	8,68	0,09	0,25	0,34	2,69	0,02	0,04		< L.D.

Anexo 9: Diagrama de fases do ferro

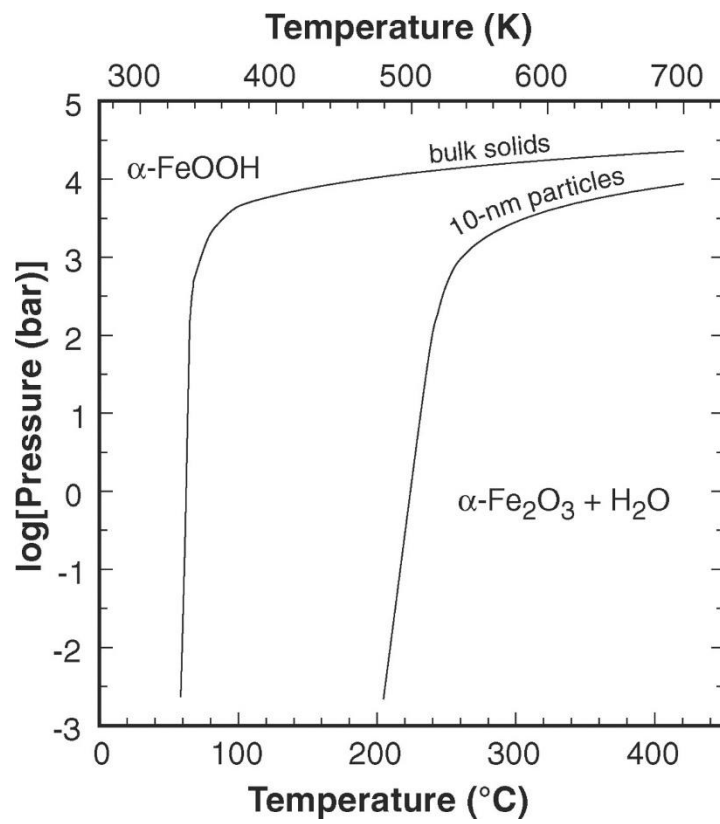


Figura 10 - Diagrama de fases do ferro